



367138

19 MAR 1969

PATENTE DE INVENCION

Case No. 960 -Spain.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de preparaci3n de 1,12-dodecanodioico.

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparaci3n de 1,12-dodecanodioico. M1s especialmente, este invento se refiere a un procedimiento para preparar 1,12-dodecanodioico.

5. Todav1a m1s especialmente, este invento se refiere a



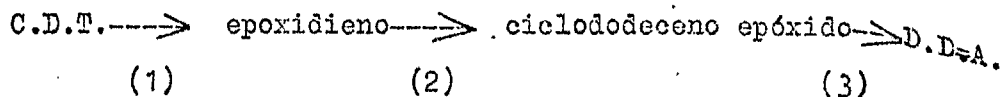
un procedimiento para preparar este ácido dibásico a partir de su cicloalqueno epóxido correspondiente, cuyo epóxido ha sido preparado a partir del 1,5,9-ciclododecatrieno (C.D.T.).

5. Con anterioridad, ha constituido práctica común el utilizar como precursor para el ácido dibásico el alcohol, la cetona o el glicol cíclico. En la preparación del ácido dodecanodioico, por ejemplo, se ha epoxidado 1,5,9-ciclododecatrieno con perácidos, para formar el monoepóxido que se ha hidrogenado a ciclododecanol. Esta hidrogenación requiere condiciones bastantes severas, por ejemplo, temperatura y presión elevadas, para realizar primeramente la reducción del grupo epóxido. En este caso, se precisan 3 moles de hidrógeno. Como variante, el monoepóxido se ha hidrogenado al compuesto epóxido saturado, se ha conducido de nuevo catalíticamente a la cetona y, finalmente, se ha oxidado con ácido nítrico al ácido dibásico, o el monoepóxido se ha hidrolizado al glicol correspondiente, hidrogenándolo luego al glicol saturado y finalmente se ha oxidado con ácido nítrico al ácido dibásico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En todos estos métodos, conocidos en la técnica, se han precisado etapas adicionales de procesamiento y/o consumo de hidrógeno para preparar el precursor del ácido dibásico. Se ha comprobado que el ciclododeceno epóxido puede oxidarse a ácido dibásico. Las ventajas de esto resultan inmediatamente obvias. La tabla siguiente adara las sucesiones de las reacciones de la técnica anterior y las compara con la sucesión de las de este invento.

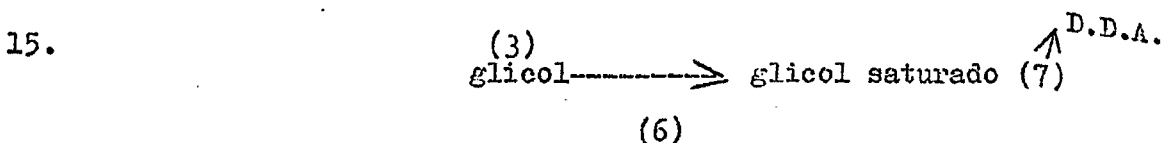
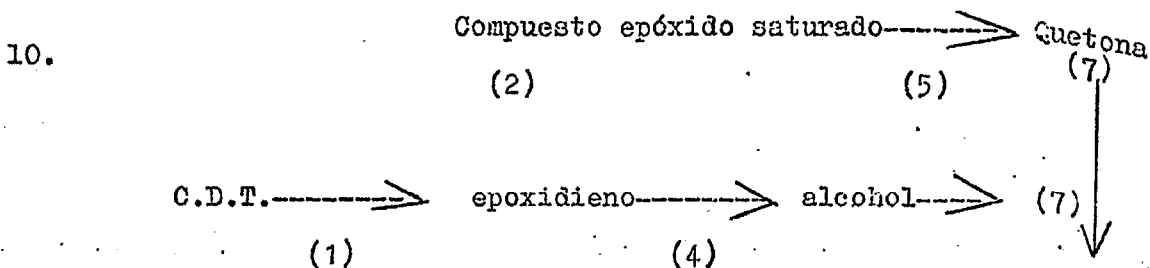


PROCEDIMIENTO DE este invento.



5. (1) Epoxidación
 (2) Hidrogenación en suaves condiciones (2moles)
 (3) Oxidación con ácido nítrico.

PROCEDIMIENTO, TECNICA ANTERIOR



20. (1) Epoxidación
 (2) Hidrogenación (2 moles)
 (3) Hidrolisis
 (4) Hidrogenación (3 moles)
 (5) Redistribución
 (6) Hidrogenación (2 moles)
 (7) Oxidación con ácido nítrico.

25. Se ha encontrado un nuevo procedimiento para preparar el ácido dibásico, que utiliza un precursor epóxido, hasta ahora no empleado en la preparación directa de éste ácido dibásico. Más específicamente, se ha comprobado que el 1,5,9-ciclododecatrieno puede epoxidizarse a 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno que, a su vez, puede hidrogenarse al precursor de ciclododeceno epóxido, y a continuación oxida-

30.



darse directamente a ácido 1,12-dodecanodioico (D.D.A.).

Además de la característica singular de utilizar un precursor epóxido para formar directamente el ácido dibásico deseado, este nuevo procedimiento ofrece varias ventajas con respecto a la técnica anterior. En un procedimiento de ella, se requieren enérgicas condiciones para hidrogenar el compuesto epóxido a ciclododecanol. En los procedimientos en que se evita la enérgica hidrogenación, se precisan 4 etapas separadas para formar el ácido dibásico partiendo de 1,5,9-ciclododecatrieno. En el procedimiento de este invento es posible evitar las condiciones de hidrogenación enérgicas y a la vez realizar el procedimiento en tres etapas solamente.

De acuerdo con este invento, por tanto, el 1,5,9-ciclododecatrieno se epoxida a 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno, que a su vez se hidrogena a ciclododeceno epóxido y se oxida luego a ácido dodecanodioico.

La epoxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno a 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno, puede realizarse de varios modos como indica la técnica anterior. Sin embargo, se prefiere usar hidroperóxidos orgánicos en presencia, especialmente, de un catalizador de epoxidación. En su aspecto más amplio, el hidroperóxido orgánico puede ser un compuesto ROOH, en el que R sea un radical orgánico. Este radical orgánico no es una característica taxativa de este invento y, por tanto, puede ser, adecuadamente, alquilo, aralquilo, cicloaralquilo, aralquenilo, hidroxialquenilo, cicloaralquenol, hidroxialquenol y análogos, sustituidos o no-sustituidos, que contengan de 3 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Además R,



- puede ser también un grupo heterocíclico. Los peróxidos útiles y preferidos son los hidroperóxidos aralquílicos inferiores, tales como hidroperóxidos de cumeno e hidroperóxido de etilbenceno; hidroperóxidos alquílicos inferiores, tales como hidroperóxido de terbutilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de metilciclohexeno, y similares, así como los hidroperóxidos de tolueno, p-etil tolueno, isobutilbenceno, di-isopropilbenceno, p-isopropiltolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fenilciclohexano y similares. Los hidroperóxidos más preferidos son los de alquilo y aralquilo, especialmente hidroperóxido de terbutilo ó hidroperóxido de etilbenceno.
- 5.
- 10.

- La epoxidación puede realizarse en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de molibdeno, tungsteno, titanio, columbio, tántalo, renio, selenio, cromo, zirconio, telurio, uranio ó vanadio y mezclas de los mismos. El catalizador puede emplearse en forma de compuesto o en su estado metálico. Los compuestos apropiados pueden incluir inorgánicos tales como los distintos óxidos, así como los compuestos organometálicos. Como representativos de estas formas, figuran varios quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas. Constituyen compuestos catalíticos específicos preferidos, de este tipo, para usarse en este invento, los naftenatos y carbonilos de molibdeno, titanio, tungsteno, renio, columbio, tántalo, selenio, cromo, zirconio, telurio y uranio. En los aspectos más preferidos de este invento, los catalizadores son molibdeno, tungsteno, titanio y los compuestos organometálicos correspondientes, y especialmente el molibdeno. La cantidad de catalizador empleada, puede va
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



riar entre amplios límites, por ejemplo desde 0,000001 moles por mol de hidroperóxido, a cantidades superiores a 1 mol; sin embargo se prefiere usar de 0,002 a 0,03.

- Si se desea, en esta reacción puede emplearse también, ventajosamente, un material básico con el catalizador. Pueden utilizarse bases orgánicas e inorgánicas tales como metales alcalinos y alcalino-térreos y compuestos de ácido orgánicos y similares. Especialmente los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio y magnesio y, sobre todo, las bases solubles en el medio de reacción.
5. Las bases pueden emplearse a cualquier concentración, tal como 0,05 moles por mol de catalizador. Con preferencia, sin embargo, se emplea de 0,25 a 3, y especialmente de 0,5 a 1,5 moles por mol de catalizador.
10. La epoxidación puede realizarse con o sin disolvente y, aunque puede usarse cualquier disolvente inerte, se prefiere emplear un disolvente tal como benceno, etilbenceno, terbutanol, isopropanol, ciclohexano ó ciclo-dodecano y, especialmente terbutanol.
15. La epoxidación puede llevarse a cabo a temperaturas de 20 a 175°C y, preferiblemente, de 40 a 140°C. La relación molar de olefina a compuesto hidroperóxido, puede ser de 0,5/1 a 100/1, con preferencia de 1/1 a 20/1 y especialmente de 3/1 a 10/1. La reacción puede realizarse en una elevada gama de presiones tal como de 1 a 50 atmósferas, aunque se prefiere llevarla a cabo de 1 a 3 atmósferas.
20. Como sub-producto de esta etapa de reacción, se forma un alcohol ROH que puede recuperarse para preparar compuestos ROOH adicionales ó puede usarse como tal para
25. 30.



13. otros fines, disolvente por ejemplo. El 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno así formado, se hidrogena al compuesto epóxido saturado correspondiente. Para esta reacción puede emplearse cualquiera de las técnicas de hidrogenación bien conocidas. Con preferencia sin embargo, la hidrogenación se realiza con catalizador de Pt, Pd ó Ni, a 20-150°C y 3,5 a 35 kg/cm², pero, con preferencia, se desarrolla de 50 a 100°C y a 7 - 21 kg/cm².

10. El ciclododeceno epóxido así formado, se oxida con HNO₃, en condiciones bien conocidas para la oxidación de los alcoholes ó cetonas correspondientes. Por ejemplo, el epóxido se somete a la oxidación con HNO₃ en presencia de un catalizador adecuado. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C. La solución de ácido nítrico puede tener una concentración de 30-70%, con preferencia, de 50-70%, conteniendo un catalizador apropiado. Aunque pueden usarse varios catalizadores, los preferidos son mezclas que contengan en disolución cobre o sus sales, y vanadio ó manganeso ó sus sales. La concentración total de catalizador es del orden de 0,01 - 5% en peso, sobre la base de la solución de ácido nítrico, y con preferencia, de 0,2 - 3% en peso. En todas las etapas anteriores, el material sin reaccionar de cada una, si se desea, puede retirarse antes de la reacción siguiente, por varios métodos bien conocidos.

25. Los ejemplos siguientes, se facilitan por vía de aclaración.

EJEMPLO 1. = 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno.-

30. A 162 g (1 mol) de 1,5,9-ciclododecatrieno, constituido principalmente por el isómero cis-trans-trans, se



13 MAY 1967

- añade una solución de 30 g (0,33 moles) de hidroperóxido de terbutilo en 30 g de t-butanol. Se agrega naftenato de molibdeno para obtener una concentración de 100 ppm de Mo. La mezcla se calienta a 90°C durante 3 horas. La conversión de hidroperóxido es del 99% y la selectividad a epoxidieno, sobre la base de hidroperóxido, es del 92 %. La selectividad sobre la base de 1,5,9-ciclododecatrieno es del 96 %. El epoxidieno, p.e. 98°C a 2 mm, se separa por destilación del t-butanol y 1,5,9-ciclododecatrieno sin reaccionar.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2. = 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno.

- A 81 g (0,5 moles) de 1,5,9-ciclododecatrieno, constituido por una mezcla de los isómeros cis-trans-trans y todos trans, se les añaden 13,8 g de hidroperóxido de etilbenceno (0,1 moles) en 100 g de etilbenceno. Se agrega molibdeno carbonilo para tener 50 ppm de Mo en la solución, que luego se calienta a 110°C durante 1 hora. La conversión de hidroperóxido es de 100 % y la selectividad a epoxidieno, sobre la base de hidroperóxido, es del 95 %. La selectividad sobre la base de 1,5,9-ciclododecatrieno es del 98 %.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3. = Ciclododeceno epóxido.

- A 50 g de 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno en 200 cc de etanol se añade 1 g de Pt sobre C al 5 % y la mezcla se hidrogena a 7 kg/cm² y a una temperatura de 50°C durante 2 horas. El efluente contiene 98 % de ciclododeceno epóxido después de separar el disolvente.
- 25.

EJEMPLO 4. = Acido 1,12-dodecanodioico.

- El ácido nítrico reactivo se prepara disolviendo 2,5 g de NH₄VO₃ y 7,5 g de cobre metálico en una mezcla
- 30.



de 430 g de HNO_3 al 70 % y 70 g de agua.

5. El óxido de ciclododeceno se añade lentamente a 70 - 74°C. Durante un período de una hora, se añade un total de 50 g (0,275 moles). La reacción se mantiene a 70 - 72°C durante 10 minutos más, se enfría, se filtra y los sólidos se lavan con 50 cc. de agua fría. El rendimiento de ácido dodecanodioico bruto es de 29,2 g (46,2 %) (p.f. 125 - 6°C después de recristalización en agua).

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se
15. hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 13 de mayo de 1968, bajo el número Ser. No. 728.808, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
20. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento de preparación de ácido 1,12-dodecanodioico; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento de preparación de ácido 1,12-dodecanodioico, caracterizado porque comprende, epoxidar 1,5,9-ciclododecatrieno para formar 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno; hidrogenar éste último, para formar ciclododeceno epóxido, y oxidar este último, en presencia de ácido nítrico.

30. 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



13 MAYO 1969

racterizado porque la etapa de epoxidación se realiza en presencia de un hidroperóxido orgánico.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de epoxidación se realiza en presencia de un hidroperóxido aralquílico inferior ó alquílico inferior y un catalizador; la etapa de hidrogenación se lleva a cabo en presencia de Pt, Pd ó Ni; y la etapa de oxidación se realiza en presencia de HNO₃ al 30-70 %.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de epoxidación se lleva a cabo a temperatura de 40 a 140°C; la etapa de hidrogenación a temperaturas de 40 a 150°C y a una presión de 1,05 a 21 kg/cm²; y la etapa de oxidación a temperaturas de 60 a 110°C.

15. 5.- Procedimiento de preparación de ácido 1,12-dodecanodioico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 MAYO 1969

HALCON INTERNATIONAL, INC.

GÓMEZ ACEBO Y MODER
D. p. Firmado: F. Hernández Ruiz