



26 OCT 1970

384886

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAS. <u>Bol</u>
SUBCLASE <u>d</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ATLANTIC RICHFIELD COMPANY.

RESIDENCIA: Corning Glass Building, 717 Fifth Avenue,
NEW YORK, N.Y., USA.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA SEPARACION DE COM-
PUESTOS CARBONILICOS DEL DIEPOXIDO DE
DICICLOPENTADIENO CRUDO POR RECRISTALI-
ZACION EN UN DISOLVENTE".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 874,082 del 4-11-1969.

384886



1970

1 Este invento se refiere a un método para la purificación de diepóxido de dicitlopentadieno y especialmente a la separación de compuestos carbonílicos de dicho compuesto.

5 No se conoce ningún procedimiento de la técnica anterior para separar los compuestos carbonílicos del diepóxido de dicitlopentadieno. Como el diepóxido es un compuesto de alto punto de fusión y alto punto de ebullición, la destilación no constituye un método de purificación adecuado. Si se permite que los compuestos carbonílicos permanezcan en el diepóxido de dicitlopentadieno, forman productos muy coloreados indeseables cuando el diepóxido es utilizado en la preparación de poliéteres. Es deseable un procedimiento para separar los compuestos carbonílicos mediante una sencilla técnica.

15 De acuerdo con este invento, el diepóxido de dicitlopentadieno crudo que contiene compuestos carbonílicos es recristalizado una o más veces en un disolvente mixto constituido por un hidrocarburo parafínico como mínimo, con 20 teniendo de 5 a 12 átomos de carbono y por lo menos una cetona alifática de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente con un grupo alquilo unido al grupo carbonilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

25 El diepóxido de dicitlopentadieno crudo conteniendo compuestos carbonílicos puede ser obtenido cuando se produce diepóxido a partir de dicitlopentadieno utilizando un catalizador de molibdeno y un agente oxidante constituido por hidroperóxido de terc-butilo y alcohol terc-butílico obtenido por oxidación no catalítica en fase líquida de isobutano con oxígeno molecular o con un agente oxidante forma-

30



384886

1 do por hidropéroxido de terc-amilo y alcohol terc-amílico
obtenido por oxidación no catalítica en fase líquida de
isopentano con oxígeno molecular. Esta reacción de epoxi-
dación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre
5 75°C y 150°C, utilizando la presión autógena de la reac-
ción a la temperatura empleada. La relación molar del hi-
droperóxido a alcohol puede oscilar entre 5:1 y 1:5 y la
relación molar de hidropéroxido a dicitlopentadieno puede
oscilar entre 2,0:1 y 2,25:1.

10 Los hidrocarburos parafínicos que pueden ser utili-
zados como parte del disolvente mixto pueden ser de cadena
lineal o ramificada y contener de 5 a 12 átomos de carbono
en la molécula. Como ejemplos citaremos el pentano, iso-
pentano, los hexanos, los heptanos, los octanos, los nona-
15 nos, los decanos, los undecanos y los dodecanos.

Un hidrocarburo parafínico especialmente preferido
es el isooctano, es decir 2,2,4-trimetilpentano. En gene-
ral, se prefieren los hidrocarburos parafínicos que contie-
nen de 5 a 8 átomos de carbono, ya que se separan más fácil-
20 mente del diepóxido de dicitlopentadieno cristalizado.

Las cetonas útiles para el procedimiento de este in-
vento son las cetonas alifáticas de 3 a 6 átomos de carbo-
no en la molécula y los grupos alquilo que están unidos al
grupo carbonilo pueden contener de 1 a 4 átomos de carbo-
no y pueden ser de cadena lineal o ramificada. Son ejemplos
25 la acetona, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona, dietil-
cetona, metil-isopropil-cetona, etil-propil-cetona y metil-
isobutil-cetona. La acetona y la metil-etil-cetona son los
compuestos preferidos debido a la facilidad de separación
30 del diepóxido de dicitlopentadieno cristalizado. El inter-

384886



1970

1 valo de relaciones ponderales de cetona a hidrocarburo puede estar comprendido entre 1:10 y 3:10, con un intervalo preferido de 1,5:10 a 2,5:10.

5 Pueden emplearse mezclas de los hidrocarburos en combinación con una sola cetona o un solo hidrocarburo con una mezcla de cetonas o mezclas de hidrocarburos con mezclas de cetonas.

10 El intervalo de relaciones ponderales de disolvente a diepóxido puede estar comprendido entre 1:1 y 20:1 y preferiblemente es de 5:1 a 10:1. El procedimiento de este invento se realiza disolviendo el diepóxido de dicitlopentadieno en la mezcla de hidrocarburo y cetona. Si se encuentra presente suficiente disolvente, esto puede realizarse a la temperatura ambiente o ligeramente superior y, en general, es suficiente calentar a unos 50°C para disolver completamente el diepóxido de dicitlopentadieno. Después se reduce la temperatura hasta un valor suficientemente bajo para cristalizar el diepóxido. Preferiblemente esta temperatura está comprendida entre -40°C y +30°C. La temperatura particular empleada depende de la relación de disolvente a diepóxido y de la concentración de cetona en el disolvente. El diepóxido es más soluble en la cetona que en el hidrocarburo y, por consiguiente, cuanto menor sea la relación de cetona a diepóxido en la mezcla de cristalización, mayor puede ser la temperatura de cristalización que puede ser utilizada. Evidentemente, la temperatura empleada debe ser suficientemente baja para dar un buen rendimiento del producto y no dejar grandes cantidades en solución. Después de separar los cristales del disolvente por filtración,

15

20

25

30

384886



1970

1 el proceso puede ser repetido una o más veces si así se
desea. En general, son suficientes de 2 a 4 cristalizaciones,
5 y en el caso más frecuente tres, para separar de
forma prácticamente completa la totalidad de los compues-
tos carbonílicos del diepóxido de dicitlopentadieno.

El siguiente ejemplo ilustra la realización del in-
vento.

EJEMPLO

10 Se produce dicitlopentadieno crudo de la siguiente
manera: En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml se
cargan 46,5 g (0,352 moles) de dicitlopentadieno, 125 g
de solución de hidropéroxido de terc-butilo y alcohol terc-
butílico preparada por oxidación de isobutano (53,7 % en
15 peso de hidropéroxido de terc-butilo, 0,747 moles) y 8 g
de una solución de catalizador de molibdeno conteniendo
5000 ppm en peso de molibdeno, preparada haciendo reaccio-
nar molibdeno metálico en polvo con hidropéroxido de terc-
butilo en presencia de propilenglicol. El reactor se ca-
lienta a 119-124°C durante 1 hora, con agitación, se en-
fría a 80°C y se saca el contenido del autoclave. El alco-
20 hol terc-butílico se separa en un evaporador rotatorio a
60°C, a una presión de 2 mm de Hg. El residuo se recoge
en 250 ml de isooctano (2,2,4-trimetilpentano), se lleva a
ebullición con 3 g de carbón activo, se filtra para sepa-
25 rar el carbón y el filtrado se enfría a la temperatura am-
biente. La filtración da 38,5 g de diepóxido de dicitlo-
pentadieno crudo, p.f. 178-181°C. El filtrado se enfría
a -30°C y se filtra de nuevo dando 8,5 g adicionales, p.f.
30 150-155°C. Esto representa un rendimiento del 82 % en mo-

384886



1970

1 les de diepóxido de dicitlopentadieno crudo.

5 El diepóxido de dicitlopentadieno crudo producido contiene, por análisis infrarrojo, 0,18 % en peso de grupos carbonílicos. Este diepóxido de dicitlopentadieno cru-
do se calienta a 30-35°C con una mezcla de isooctano y acetona (relación en peso de isooctano a acetona 4:1) para di-
solver la totalidad del diepóxido. Se emplean 10 g de di-
solvente por gramo de diepóxido. Después la mezcla se enfría a -30°C para precipitar el diepóxido. Después de se-
10 parar por filtración el diepóxido cristalizado del disolvente, los cristales se disuelven y precipitan de nuevo en la misma forma dos veces más, dando un total de tres ciclos de disolución y cristalización. El producto final presenta una ausencia completa de grupos carbonilo tanto por
15 análisis infrarrojo como por análisis cromatográfico de gas-líquido. El punto de fusión del producto final es de 190°C, lo que constituye una evidencia adicional de la obtención de un producto de gran pureza.

20 Se obtienen resultados similares con otros hidrocarburos parafínicos en el intervalo C₅-C₁₂ en mezcla con cetonas en el intervalo C₃-C₆ y cuando se emplean mezclas de hidrocarburos y mezclas de cetonas de acuerdo con el método ilustrado anteriormente.

25 Ensayo comparativo

En una serie de pruebas para investigar otros sistemas disolventes se emplean muestras de diepóxido de dicitlopentadieno crudo conteniendo de 0,18 a 0,20 % en peso de grupos carbonilo. Se sigue el mismo procedimiento uti-
lizado anteriormente con isooctano solo, benceno-isooctano,
30

384886



OCT. 1970

1 alcohol terc-butílico-isooctano, éter etílico-isooctano,
cloroformo-isooctano y acetato de etilo-isooctano. Ninguno
de estos sistemas produce una reducción sustancial en la
cantidad de impurezas carbonílicas, demostrando así que
5 el sistema hidrocarburo-cetona de este invento es único.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

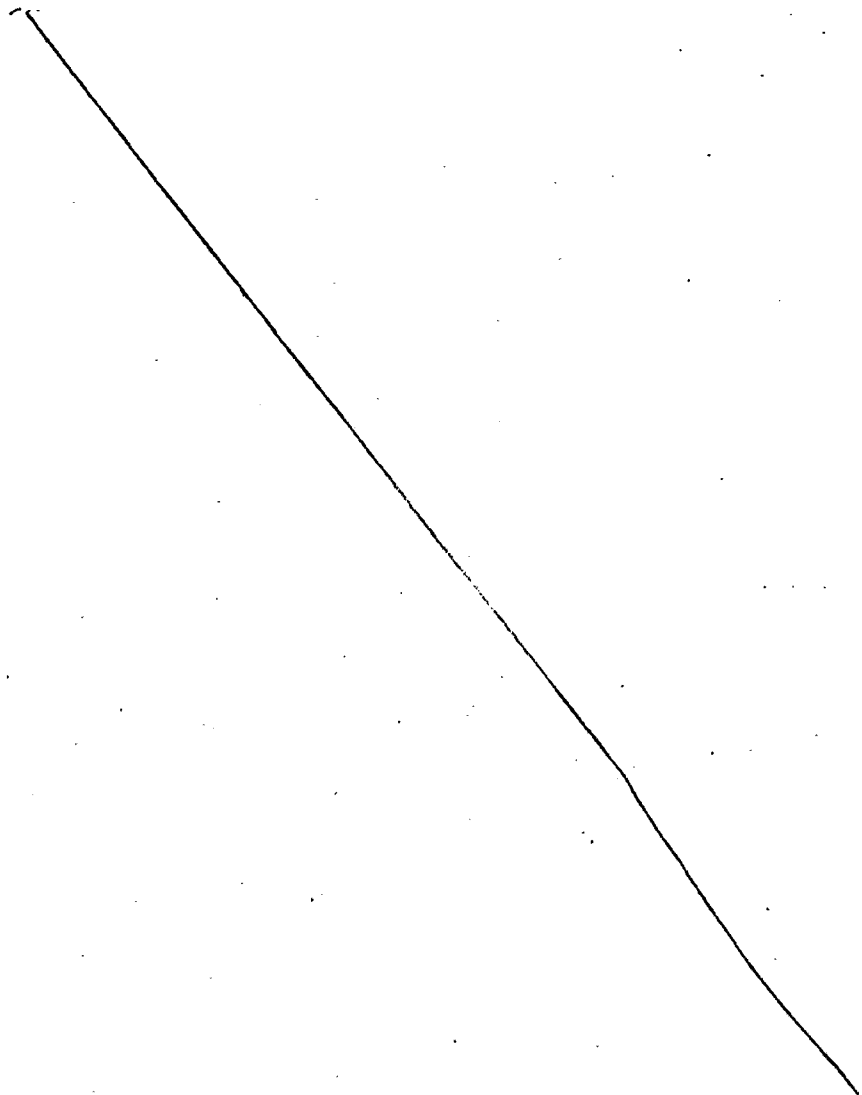
10

15

20

25

30





REIVINDICACIONES

1

1. Un método para la separación de compuestos carbonílicos del diepóxido de dicitlopentadieno crudo por recristalización en un disolvente, caracterizado por el hecho de que se emplea como disolvente una mezcla de un hidrocarburo parafínico como mínimo, conteniendo de 5 a 12 átomos de carbono y por lo menos una cetona alifática conteniendo de 3 a 6 átomos de carbono.

5

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo parafínico contiene de 5 a 8 átomos de carbono.

10

3. Un método según la Reivindicación 2, caracterizado porque el hidrocarburo parafínico es 2,2,4-trimetilpentano.

15

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cetona es acetona o metil-etil-cetona.

20

5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación ponderal de cetona a hidrocarburo está comprendida entre 1:10 y 3:10.

6. Un método según la Reivindicación 6, caracterizado porque la relación ponderal de cetona a hidrocarburo está comprendida entre 1,5:10 y 2,5:10.

25

7. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación ponderal de disolvente a diepóxido está comprendida entre 1:1 y 20:1.

30

8. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el proceso de solución y cristalización se realiza de dos a cuatro veces.



1970

1

9. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la solución es enfriada y la cristalización es realizada a una temperatura comprendida entre -40°C y $+30^{\circ}\text{C}$.

5

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA SEPARACION DE COMPUESTOS CARBONILICOS DEL DIEPOXIDO DE DICICLOPENTADIENO CRUDO POR RECRISTALIZACION EN UN DISOLVENTE".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 de octubre de 1970

BERNARDO UNGRIA

P.D.

15

20

25

30