

385 140



385 140

385 146

SECCION TECNICA
G. S. S. A. C. I. O. N. S. P. C.
CLAS. 607
SUBCLAS. C

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., U.S.A.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN

DIEPOXIDO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 874.078 del 4-11-69
estadounidense 874.079 4-11-69

MJ/S

-1-

**POOR
QUALITY**

385146

1 Este invento se refiere a un método para la prepa-
ración de diepóxidos a partir de diolefinas no conjugadas,
utilizando especialmente un hidroperóxido orgánico, como
5 hidroperóxido de terc-butilo y un catalizador conteniendo
molibdeno.

Los intentos de la técnica anterior para conseguir
esta reacción han dado rendimientos muy pequeños o nulos
del diepóxido. Se han propuesto otros procedimientos en
10 los que la diolefina es monoepoxidada en primer lugar uti-
lizando un hidroperóxido orgánico y un catalizador y des-
pués de separar el monoepóxido de la diolefina es epoxida-
do de nuevo, generalmente en condiciones de reacción dife-
rentes, utilizando un sistema igual o diferente de hidro-
peróxido-catalizador. Aunque mediante este método puede
15 obtenerse cierto rendimiento de diepóxido, en general es-
tos métodos dan resultados muy inferiores y frecuentemente
producen cantidades molestas de compuestos poliméricos y
resinosos.

El presente invento difiere de los procedimientos de
20 la técnica anterior en el uso de un sistema específico de
agente oxidante que es de preferencia sustancialmente an-
hidro cuando se emplea con una diolefina distinta del dicit-
clopentadieno y produce con ello los diepóxidos deseados
sin las grandes cantidades de diepóxidos polimerizados en-
25 contrados en los procedimientos de la técnica anterior.

Por lo tanto, de acuerdo con este invento, se pro-
porciona un método para la producción de un diepóxido en el
que se pone en contacto una olefina no conjugada con una
mezcla oxidante de alcohol terc-alquílico y el correspon-
30 diente hidroperóxido terc-alquílico, donde el radical al-

385146



1 quilo es butilo o amilo, en una relación molar de hidrope-
róxido a diolefina comprendida entre 1,4:1 y 2,25:1, en
presencia de un catalizador conteniendo molibdeno, a una
5 temperatura comprendida entre 75° y 150°C y bajo una pre-
sión que es como mínimo la presión autógena.

Como se ha mencionado, la mezcla oxidante de hidro-
peróxido de terc-butilo y alcohol terc-butílico o hidrope-
róxido de terc-amilo y alcohol terc-amílico, de preferencia
es secada previamente hasta un estado anhidro, es decir has-
10 ta contener menos de alrededor del 0,1 % en peso de agua.
En una realización particular del invento, la reacción se
efectúa también en presencia del monoepóxido de la diolefi-
na, aunque esta modificación no es esencial para el proce-
so primario del invento. La reacción se efectúa a tempera-
15 turas comprendidas entre 75° y 150°C, bajo una presión que
es por lo menos la presión autógena de la reacción a la tem-
peratura de reacción empleada.

El método de este invento es habitualmente aplica-
ble a diolefinas no conjugadas alifáticas, cicloalifáticas,
20 y alifáticas y cicloalifáticas mezcladas, de cadena lineal
o ramificada. Generalmente también es aplicable a diolefi-
nas que contienen otros grupos funcionales, naturalmente
con la condición de que estos grupos no sean reactivos con
el hidroperóxido orgánico ni con el alcohol en las condi-
25 ciones de la reacción. Análogamente, es aplicable a com-
puestos en los que un grupo arilo contiene una cadena la-
teral diolefínica no conjugada. Son ejemplos típicos de las
diolefinas que pueden ser diepoxidadas por el método de es-
30 te invento los hidrocarburos o éteres C₅-C₂₄ de cadena li-

385 146



1 neal o ramificada, tales como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadie-
no y 1,5-hexadieno, compuestos cicloalifáticos como 4-vi-
nilciclohexeno-1, 1,4-ciclohexadieno, éteres como éter di-
alílico, éter dimetilalílico y éter alilmetalílico y otras
5 diolefinas como díciclopentadieno.

En una realización específica del invento, se em-
plea díciclopentadieno. El díciclopentadieno que constitu-
ye el compuesto de partida se puede conseguir en el merca-
do bajo su nombre común pero químicamente es un 3a, 4, 7,
10 7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno.

Los hidroperóxidos que pueden ser utilizados en el
procedimiento de este invento son el hidroperóxido de terc-
butilo o el hidroperóxido de terc-amilo. El hidroperóxido
de terc-butilo es producido comercialmente por oxidación
15 no catalítica en fase líquida de isobutano. El producto de
oxidación contiene en general de 30 a 70 % en moles de hi-
droperóxido de terc-butilo, siendo el resto alcohol terc-
butílico con pequeñas cantidades de impurezas, tales como
ácidos orgánicos, ésteres y similares. Las mezclas de hi-
droperóxido de terc-amilo y alcohol terc-amílico se prepa-
ran también por el mismo procedimiento, a excepción de que
20 el hidrocarburo oxidado es el isopentano. En esta última
reacción, se producen en pequeñas cantidades algunos com-
puestos en los que están unidos el grupo hidroperóxido y
el grupo hidroxilo a átomos de carbono secundario, pero
pueden ser empleados junto con los compuestos terciarios
sin necesidad de separación. Se prefiere utilizar las mez-
clas de hidroperóxido de terc-butilo-alcohol-terc-butílico
o de hidroperóxido de terc-amilo-alcohol-terc-amílico pro-
ducidas en la forma descrita, ya que no se requiere ningún
25
30

385146



IV. 1970

1 disolvente adicional como medio de reacción. Se prefiere
algo más la mezcla de hidroperóxido de terc-butilo y alco-
hol terc-butílico. También puede utilizarse una mezcla de
5 hidroperóxido de terc-butilo y de terc-amilo y alcoholes
terc-butílico y terc-amílico. La mezcla de hidroperóxido
de terc-butilo y alcohol terc-butílico y la mezcla de hi-
droperóxido de terc-amilo y alcohol terc-amílico son ex-
traordinariamente higroscópicas. Cuando se preparan por
10 los métodos de oxidación discutidos, contienen pequeñas
cantidades de agua, es decir bastante más del 0,1 % en pe-
so y generalmente más del 0,3 % en peso, pero incluso cuan-
do son preparadas de forma que su contenido en agua sea
mínimo, absorben agua con excesiva rapidez por simple ex-
posición al aire, de forma que frecuentemente estas mez-
15 clas contienen por lo menos del 1 al 2 % en peso de agua.

Generalmente, las cantidades pequeñas de agua sue-
len catalizar la polimerización de los diepóxidos que se
forman y, por lo tanto, prácticamente no puede obtenerse
ningún rendimiento del diepóxido cuando el agente oxidante
20 no es sustancialmente anhidro. Al parecer, esto no es apli-
cable al dicitlopentadieno. Puede determinarse cuales de
las restantes diolefinas pueden reaccionar sin deshidrata-
ción de la mezcla oxidante mediante un simple ensayo pero
parece que en la mayoría de los casos es necesaria la des-
25 hidratación. Por lo tanto, siempre es necesario determinar
este requisito antes de poner en práctica el procedimiento.

Así, frecuentemente es necesario emplear un agente
oxidante para la diolefina que sea anhidro prácticamente
por completo. Un método conveniente para obtener mezclas
30 completamente anhidras de hidroperóxido de terc-butilo-

385 146



NOV. 1970

1 alcohol terc-butílico o de hidroperóxido de terc-amilo-
alcohol terc-amílico, consiste en hacer pasar estas mezclas
por tamices moleculares comerciales con un diámetro medio
de poro de unos 3 Angstroms y una composición de la celdi-
5 lla unidad correspondiente a $[\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.
También existen en el mercado otros tamices moleculares ade-
cuados para secar compuestos orgánicos, que están totalmen-
te descritos en la bibliografía técnica y de patentes.

10 Otro método que es especialmente adecuado en gran
escala en una planta comercial consiste en separar el agua
de la mezcla de hidroperóxido-alcohol por destilación azeo-
trópica. La mezcla de hidroperóxido-alcohol se destila para
separar por la parte superior un azeótropo de agua-alcohol-
terc-butílico o terc-amílico, quedando una mezcla de hidro-
15 peróxido de terc-butilo-alcohol terc-butílico o de hidro-
peróxido de terc-amilo-alcohol terc-amílico que prácticamen-
te está seca por completo.

Los catalizadores de molibdeno adecuados para uso
en este procedimiento pueden ser los catalizadores de mo-
20 libdeno descritos en las patentes estadounidenses núms.
3.351.635 y 3.434.975. Los catalizadores que pueden ser uti-
lizados comprenden compuestos orgánicos e inorgánicos de
molibdeno y son especialmente preferidos los productos de
reacción de molibdeno metálico con hidroperóxido de terc-
25 butilo en presencia de ácido fórmico, alcoholes y glicoles
y el producto de reacción de trióxido de molibdeno con al-
coholes monoalcohólicos o éteres monoalquílicos de glicol. El
catalizador particular conteniendo molibdeno no constituye
una característica crítica del invento, pero un catalizador
30 preferido es aquél en el que el molibdeno metálico en polvo

385 146



NOV. 1970

1 es solubilizado calentándolo con hidroperóxido de terc-
butilo en presencia de un alcohol, en particular un gli-
col como propilenglicol u otro alcohol polihídrico.

5 Las temperaturas de reacción que pueden ser utili-
zadas están comprendidas entre 75°C y 150°C, aunque a las
temperaturas más bajas se requieren tiempos de reacción
más largos y a las temperaturas más altas se produce cier-
ta descomposición del hidroperóxido. Por lo tanto, el in-
tervalo preferido de temperatura es de 105° a 135°C.

10 Como ya se ha dicho, la presión empleada es como
mínimo la presión autógena desarrollada a la temperatura
empleada. Por lo tanto la presión, si es la autógena, de-
penderá no solamente de la temperatura sino también de la
mezcla empleada de hidroperóxido-alcohol. Pueden utilizarse
15 presiones superiores a la autógena, por ejemplo hasta 100
psi (7 kg/cm²) mayores que la presión autógena, aunque no
existe ninguna ventaja particular en su empleo excepto en
un sistema continuo si se desea presurizar el sistema de
acuerdo con las prácticas de ingeniería convencionales.

20 La concentración del catalizador puede oscilar en-
tre 50 ppm en peso de molibdeno y 500 ppm en peso de mo-
libdeno, calculado sobre el peso total del contenido del
reactor, es decir la diolefina, el monoepóxido de la diole-
fina en caso de utilizarse, la mezcla de hidroperóxido-
25 alcohol y la composición catalítica. Una concentración pre-
ferida es de 75 a 400 ppm en peso de molibdeno, calculado
sobre el peso total del contenido del reactor. Con el di-
ciclopentadieno, la proporción preferida es de 75-275 ppm.

30 La relación molar de hidroperóxido a diolefina pue-
de oscilar entre 1,4:1 y 2,25:1, siendo preferida la com-



NOV. 1970

1 prendida entre 1,9:1 y 2,1:1. Para el dicitlopentadieno,
la relación molar de hidroperóxido a dicitlopentadieno
puede oscilar entre 2,0:1 y 2,25:1, prefiriéndose entre
2,05:1 y 2,15:1. La relación molar de hidroperóxido a al-
5 cohol en la mezcla de hidroperóxido-alcohol no es crítica
pero puede oscilar adecuadamente entre 5:1 y 1:5, siendo
menos preferidas las relaciones mayores o menores que és-
tas.

10 El tiempo de reacción depende de la temperatura de
reacción y de la concentración de catalizador utilizadas.
A temperaturas y concentraciones del catalizador más ele-
vadas, pueden emplearse tiempos de reacción más cortos. En
el intervalo preferido de temperaturas de 105° a 135° C y
a unas concentraciones del catalizador de 75 ppm a 400 ppm
15 en peso de molibdeno (275 ppm para el dicitlopentadieno),
calculado sobre el peso del contenido del reactor, son
satisfactorios unos tiempos de reacción de 10 minutos a
2 horas, empleándose los tiempos más cortos con las tempe-
raturas más altas y las concentraciones de catalizador más
20 elevadas.

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar las
realizaciones del invento. En la Operación Comparativa y
en el Ejemplo 4, el catalizador que contiene molibdeno se
obtiene calentando molibdeno metálico pulverizado con hi-
droperóxido de terc-butilo en presencia de alcohol terc-
25 butílico y propilenglicol, para dar una solución que con-
tiene molibdeno en una proporción de 8090 ppm de molibde-
no. En los restantes ejemplos, el catalizador es molibde-
no-hexacarbonilo. Los tamices moleculares utilizaos para
30 secar las mezclas de hidroperóxido de terc-butilo-alcohol

385146



1970

1 terc-butílico es el material comercial anteriormente des-
crito con un diámetro medio de poros de 3 Angstrom. Des-
pués de seca, la solución de hidroperóxido-alcohol contie-
ne menos del 0,1 % en peso de agua aproximadamente, es de-
5 cir es prácticamente anhidra.

OPERACION COMPARATIVA I

10 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, se
calienta a 126°C durante 1 hora, una mezcla de 54 g (0,5
moles) de 4-vinilciclohexeno-1, 174 g de una solución de
hidroperóxido de terc-butilo-alcohol terc-butílico conte-
niendo 41,5 % en peso de hidroperóxido (0,8 moles de hi-
droperóxido) y alrededor de 1,5 % en peso de agua y 2,83 g
de la solución de catalizador de molibdeno que contiene
15 8090 ppm de molibdeno (100 ppm de molibdeno sobre la carga
total). El análisis del producto da 2,2 % en peso de hidro-
peróxido de terc-butilo, 10,0 % en peso de monoepóxido de
4-vinilciclohexeno-1 y 2,93 % en peso de diepóxido de
4-vinilciclohexeno-1. Esto representa un rendimiento del
36,8 % en moles del monoepóxido y solamente del 9,6 % en
20 moles del diepóxido deseado, calculado sobre la olefina
cargada. El rendimiento total de mono y diepóxido es sola-
mente de 46,4 % en moles.

EJEMPLO 1

25 Se calienta en un autoclave a 122-127°C, durante
1 hora, una mezcla de 54 g (0,5 moles) de 4-vinil-ciclo-
hexeno-1, 135,2 g de solución de hidroperóxido de terc-
butilo-alcohol terc-butílico conteniendo 51,5 % en peso
de hidroperóxido (0,78 moles de hidroperóxido) previamente
secada sobre tamiz molecular y el catalizador de molibde-
no en una proporción de 100 ppm, calculada sobre la carga
30

385146



1970

1 total. El análisis del producto da 2,0 % en peso de hidro-
peróxido de terc-butilo, 17,3 % en peso de monoepóxido de
5 4-vinilciclonexeno-1 y 13,7 % en peso de diepóxido de 4-
vinil-ciclohexeno-1. Esto representa un rendimiento del
52,9 % en moles del monoepóxido y del 37,1 % en moles del
diepóxido, calculado sobre la olefina cargada, o un ren-
dimiento total de mono y diepóxido de 90,0 % en moles.

EJEMPLO 2

10 Se calienta en un autoclave a unos 125°C, durante
2 horas, una mezcla de 54 g (0,5 moles) de 4-vinilciclo-
hexeno-1, 171 g de una solución de hidroperóxido de terc-
butilo-alcohol terc-butílico que contiene 50 % en peso de
hidroperóxido (0,95 moles de hidroperóxido), previamente
15 secada sobre tamiz molecular, y el catalizador de molibde-
no en la proporción de 100 ppm, sobre la carga total. El
análisis del producto da 4,25 % en peso de hidroperóxido,
9,3 % en peso de monoepóxido y 16,8 % en peso de diepóxi-
do. Esto representa un rendimiento del 33,8 % en moles de
monoepóxido y del 54,0 % en moles del diepóxido, calcula-
do sobre la olefina cargada, o un rendimiento total de mo-
20 no y diepóxido de 87,8 % en moles.

EJEMPLO 3

25 Se repite el Ejemplo 2 con la adición de 18,0 g
(0,145 moles) de monoepóxido de 4-vinilciclohexeno-1 a la
carga. La reacción se efectúa a 131°C durante 2 horas. El
análisis indica 1,75 % en peso de hidroperóxido, 13,1 %
en peso de monoepóxido y 18,9 % en peso de diepóxido. Des-
pués de la corrección debida a los 18 g del monoepóxido
cargados originalmente, esto representa un rendimiento del
30 22,3 % en moles de monoepóxido adicional formado y de

385146



NOV. 1970

1 65,7 % en moles del diepóxido, calculado sobre la olefina cargada, o un rendimiento total de mono y diepóxido de 88,0 % en moles.

EJEMPLO IV

5 En un autoclave de 500 ml, se calienta a unos 127°C, durante 2 horas, una mezcla de 54 g (0,5 moles) de 4-vinilciclohexeno-1, 31 g (0,25 moles) de monoepóxido de 4-vinilciclohexeno-1, 211,5 g de una solución de hidropéroxido de terc-butilo-alcohol terc-butílico conteniendo
10 42,6 % en peso de hidropéroxido (1,0 moles de hidropéroxido), secada sobre un tamiz molecular de 3 Angstroms, y 3,67 g de la solución de catalizador de molibdeno que contiene 8090 ppm de molibdeno (la concentración de molibdeno en la carga total es de 100 ppm). El producto de reacción da por análisis 0,34 % en peso de hidropéroxido,
15 12,1 % en peso de monoepóxido y 15,6 % en peso de diepóxido. Después de hacer la corrección debida a los 31 g de monoepóxido cargados en el reactor, esto representa un rendimiento de 8,1 % en moles de monoepóxido adicional formado y de 66,2 % en moles de diepóxido o un rendimiento total de mono y diepóxido de 74,3 % en moles, calculado sobre la diolefina cargada en el reactor.

OPERACION COMPARATIVA II

25 Se calienta a 95°C, durante 1,5 horas, una mezcla de 6,3 g (0,05 moles) de éter dimetalílico, una mezcla de 97 % en peso de hidropéroxido de terc-butilo (9,0 g, 0,1 moles) y 3 % en peso de agua, 0,02 g de molibdeno-hexacarbonilo y 10 g de benceno como disolvente. La conversión del hidropéroxido es del 48 % y el rendimiento de monoepóxido es de 39 % en moles. Entre los productos solamente se
30

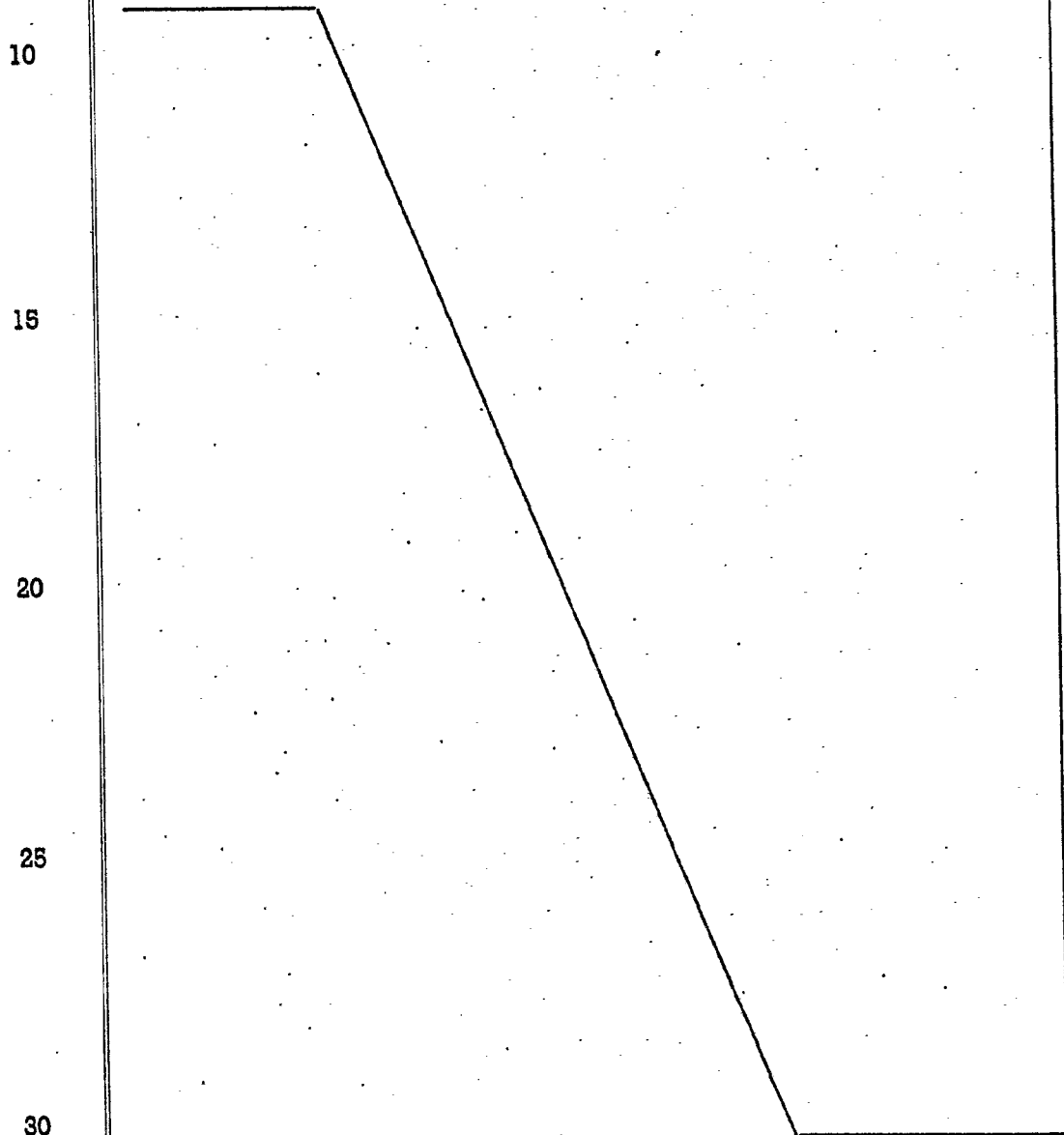


385146

1 encuentran trazas del diepóxido.

EJEMPLO 5

5 Se realiza una serie de operaciones a pequeña es-
cala en vasijas de vidrio a presión, utilizando soluciones
de hidroperóxido de terc-butilo, a una concentración del
40-52 % en peso en alcohol terc-butílico y secadas sobre
tamices moleculares. Los resultados se encuentran en la
Tabla I.



385146

385146



EPOXIDACION DE ETER DIMETALILICO UTILIZANDO HIDROPEROXIDO DE TER-BUTILLO SECO

Operación N°	1	2	3	4	5
Hidroperóxido de ter-butilo (moles)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Eter dimetalílico (moles)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Monooxígeno de éter dimetalílico (moles)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Molibdeno (ppm - cargado como Mo(CO) ₆)	300	200	100	175	260
Temperatura (°C)	105	105	105	105	105
Tiempo (horas)	1	3	3	3	2
Diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	85,4	88,5	85,4	87,8	87,8
Hidroperóxido de ter-butilo que ha reaccionado (porcentaje en moles)	91,5	95,0	91,0	95,0	94,5
Rendimiento de diepóxido sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	75,9	79,8	68,1	78,1	78,8
Rendimiento de monooxígeno sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	17,0	13,8	17,7	15,0	13,9
Rendimiento de mono y diepóxido sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	92,9	93,6	85,8	93,1	92,7

1

5

10

15

20

25

30

385146

-13 -

3

1

EPOXIDACION DE ETER DIMETALILICO UTILIZANDO HIDROPERO

	Operación N°	<u>1</u>
	Hidroperóxido de ter-butilo (moles)	0,02
	Eter dimetalílico (moles)	0,01
5	Monoeóxido de éter dimetalílico (moles)	0,00
	Molibdeno (ppm - cargado como $Mo(CO)_6$)	300
	Temperatura (°C)	105
	Tiempo (horas)	1
	Diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	85,4
10	Hidroperóxido de ter-butilo que ha reaccionado (porcentaje en moles)	91,5
	Rendimiento de diepóxido sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	75,9
15	Rendimiento de monoeóxido sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	17,0
	Rendimiento de mono y diepóxido sobre la diolefina que ha reaccionado (porcentaje en moles)	92,9

20

25

30

5146

-13 -

3851-6

3 NOV 1970



3 NOV 1970

ER DIMETALILICO UTILIZANDO HIDROPEROXIDO DE TER-BUTILO SECO

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
moles)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
g)	300	200	100	175	260
	105	105	105	105	105
	1	3	3	3	2
centaje en moles)	85,4	88,5	85,4	87,8	87,8
reaccionado (por-					
	91,5	95,0	91,0	95,0	94,5
diolefina que ha					
es)	75,9	79,8	68,1	78,1	78,8
la diolefina que ha					
les)	17,0	13,8	17,7	15,0	13,9
re la diolefina					
je en moles)	92,9	93,6	85,8	93,1	92,7

385146



NOV. 1970

1

EJEMPLO 6

En un autoclave de 500 ml, se calienta a 115°C, durante 1,5 horas aproximadamente, una mezcla de 63 g (0,5 moles) de éter dimetalílico, 180 g de una solución de hidropéroxido de terc-butilo conteniendo 50 % en peso de hidropéroxido (1,0 moles de hidropéroxido), secada sobre tamiz molecular, 35,5 g (0,25 moles) de monoépoxido de éter dimetalílico y 0,113 g de molibdeno-hexacarbonilo (150 ppm de molibdeno sobre la carga total). El análisis del producto de reacción da 2,7 % en peso de hidropéroxido de terc-butilo, 2,3 % en peso de diolefina, 15,0 % en peso de monoépoxido y 22,3 % en peso de diepoxido. La conversión del hidropéroxido es del 91,6 %; la conversión de la olefina es del 90 %. El rendimiento de monoépoxido después de deducir los 35,5 g cargados originalmente es de 9,8 % en moles y el rendimiento de diepoxido es de 37,6 % en moles, calculado sobre la diolefina que ha reaccionado. El rendimiento total de mono y diepoxido, calculado sobre la olefina reaccionada, es de 97,4 % en moles.

5

10

15

20

25

EJEMPLO 7

En un autoclave de 500 ml, se calienta a 125°C, durante 1,5 horas, una mezcla de 41 g (0,5 moles) de 1,5-hexadieno, 211,5 g de una solución de hidropéroxido de terc-butilo conteniendo 42,6 % en peso de hidropéroxido (1,0 moles) secada sobre tamiz molecular, 24,5 g (0,25 moles) de monoépoxido de 1,5-hexadieno y 0,266 g de molibdeno-hexacarbonilo (350 ppm de molibdeno sobre la carga total). El análisis del producto da 1,25 % en peso de hidropéroxido, 1,13 % en peso de diolefina, 8,8 % en peso de monoépoxido y 16,2 % en peso de diepoxido. La conversión de hidropéroxido

30

385146



NOV. 1970

1 do es del 96,1 %; la conversión de la diolefina es del
2 92,4 %. La cantidad de monoepóxido es igual a la cargada
3 en el reactor, 0,25 moles. El rendimiento del diepóxido es
4 de 85,3 % en moles, determinado por análisis cromatográfico
5 de gas-líquido. Por destilación, se recuperan 42 g, es decir
6 80 % en moles calculado sobre la diolefina convertida.
7 Los productos preparados de acuerdo con los ejemplos anteriores
8 se elaboran en la forma siguiente: el alcohol terciario
9 butílico se separa de las mezclas por destilación; la solución
10 restante se destila instantáneamente a 1-2 mm y a una
11 temperatura del calderín de unos 100-115°C, quedando como
12 residuo las materias no volátiles entre las que se encuentra
13 el catalizador de molibdeno. El destilado de la destilación
14 instantánea se destila después fraccionadamente a
15 presión reducida para recuperar el monoepóxido para su reciclado
16 y el producto diepóxido.

17 La Operación Comparativa I y los Ejemplos 1, 2, 3
18 y 4 muestran la síntesis del diepóxido de 4-vinilciclohexeno-1
19 y comparan, respectivamente, las siguientes condiciones: solución
20 de hidroperóxido sin secar, secado de la solución de hidroperóxido,
21 secado de la solución de hidroperóxido con una mayor cantidad
22 de hidroperóxido, secado con una mayor cantidad de hidroperóxido
23 y presencia de monoepóxido y secado con una relación molar de 2:1
24 de hidroperóxido a diolefina con presencia de monoepóxido. El
25 rendimiento de diepóxido, en moles por ciento calculados sobre
26 la diolefina cargada, aumenta, respectivamente, en el orden
27 siguiente: 9,6, 37,1, 54,0, 65,7 y 66,2, demostrando
28 que es necesario secar para obtener cualquier tipo de mejora,
29 obteniéndose mejoras adicionales mediante el uso de las
30

385146



NOV. 1970

1 cantidades preferidas de hidroperóxido y la presencia del monoepóxido.

5 La Operación Comparativa II y los Ejemplos 5 y 6 muestran la síntesis de diepóxido de éter dimetalílico y comparan, respectivamente, las siguientes condiciones: solución de hidroperóxido sin secar, secado de la solución de hidroperóxido con presencia de monoepóxido junto con condiciones variables entre las que se incluyen tiempos más largos de los realmente necesarios y una operación a gran escala en el Ejemplo 6 bajo las condiciones preferidas.

10 El Ejemplo 7 muestra el invento aplicado a una diolefina no conjugada típica, de cadena lineal.

15 Estas y otras operaciones similares han demostrado que si se emplea el monoepóxido de la diolefina, debe encontrarse presente preferiblemente en una relación molar de monoepóxido a diolefina comprendida entre 1:4 y 3:4.

Los siguientes ejemplos muestran la epoxiación del dicitlopentadieno. Al parecer, aquí no es necesaria la deshidratación del sistema oxidante.

20 EJEMPLO 8

25 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, se cargan 46,5 g (0,352 moles) de dicitlopentadieno, 125 g de una solución de hidroperóxido de terc-butilo-alcohol terc-butílico, preparada por oxidación de isobutano (53,7 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo, 0,747 moles) y 8 g de una solución de catalizador de molibdeno que contiene 5000 ppm en peso de molibdeno, preparada por reacción de molibdeno metálico en polvo con hidroperóxido de terc-butilo en presencia de alcohol terc-butílico y propilenglicol. El reactor se calienta a 119-124°C durante 1 hora, con agita-

30

385146



NOV. 1970

1 ción, se enfría a 80°C y se saca el contenido del autoclave.
ve. El alcohol terc-butílico se separa en un evaporador
rotatorio a 60°C y 2 mm de Hg de presión. El residuo se re-
5 coge en 250 ml de isooctano (2,2,4-trimetilpentano), se
hierve con 3 g de carbón activo, se filtra para separar
el carbón y el filtrado se enfría a la temperatura ambien-
te. La filtración da 38,5 g de diepóxido de dicitlopenta-
dieno 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. 150-
10 155°C. Esto representa un rendimiento del 82 % en moles
de diepóxido de dicitlopentadieno crudo.

Este ejemplo demuestra que pueden obtenerse gran-
des rendimientos de diepóxido de dicitlopentadieno por el
método de este invento.

15

EJEMPLO 9

Cuando se realiza el procedimiento descrito en el
Ejemplo 8 con una mezcla de hidroperóxido de terc-amilo-
alcohol terc-amílico en lugar de los compuestos terc-butíli-
cos, se obtiene prácticamente el mismo elevado rendimiento
20 de diepóxido de dicitlopentadieno.

Aunque los ejemplos han mostrado la reacción efec-
tuada en reactores discontinuos, el procedimiento de este
invento es completamente adaptable a una operación comer-
cial en gran escala empleando un equipo de flujo continuo.
25 En el procedimiento continuo, se observan las mismas venta-
jas que en el procedimiento discontinuo de necesidad de un
pequeño exceso de hidroperóxido, uso de soluciones de hi-
droperóxido comerciales, eliminación de un disolvente adi-
cional y empleo de tiempos de reacción cortos.

30

Los diepóxidos, especialmente el diepóxido de dicitlo-

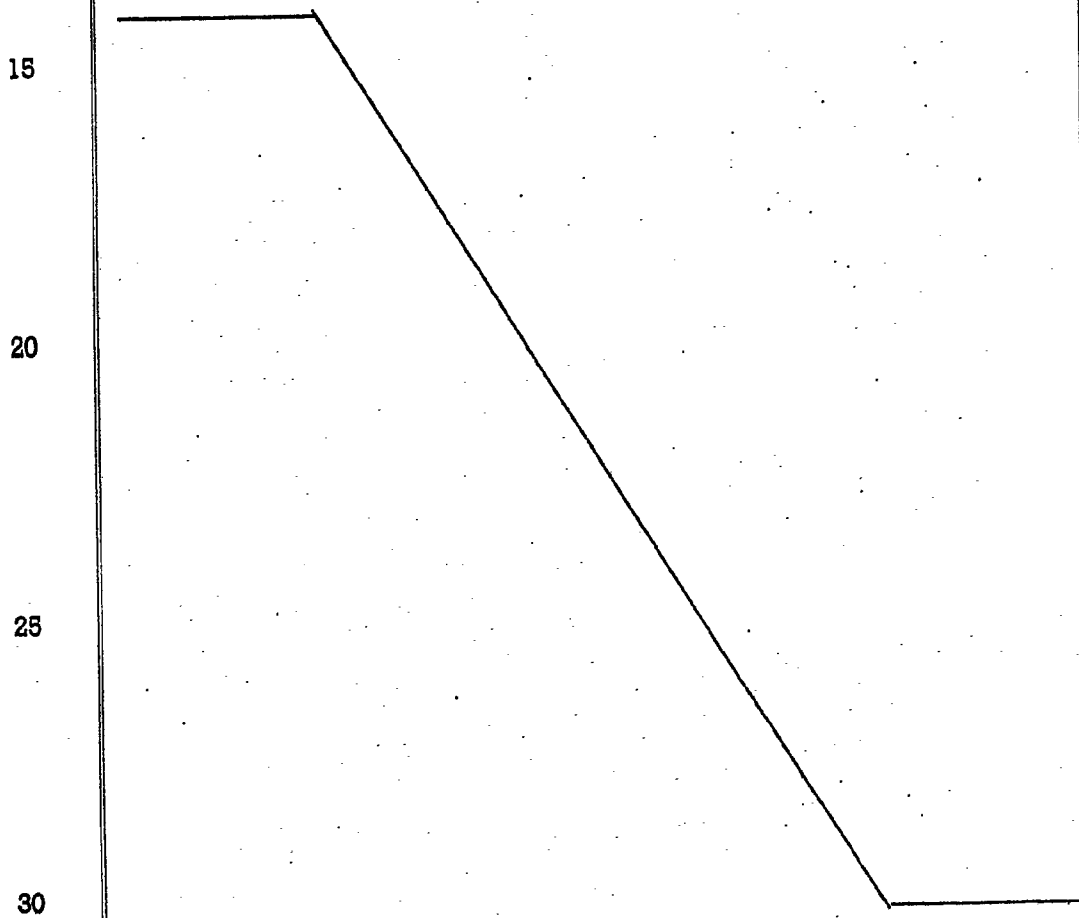
385146



1970

1 clopentadieno, que también es conocido comercialmente como
dióxido de dicitlopentadieno, pueden ser utilizados como ma-
teriales de partida para plastificantes, revestimientos pro-
tectores y una variedad de plásticos. Las resinas epóxicas
5 obtenidas a partir del diepóxido de dicitlopentadieno han
sido propuestas para aplicaciones como laminados de fibra
de vidrio, ruedas esmeriladoras y adhesivos para el forro
de frenos y encapsulación a temperatura elevada. Los grupos
epoxi pueden ser hidrolizados y los policoles resultantes
10 pueden reaccionar con alquil-epóxicos para dar una varie-
dad de poliéteres.

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



385146



970

REIVINDICACIONES

1

1. Un método para la producción de un diepóxido, en el que se pone en contacto una diolefina no conjugada con hidropéroxido terc-butílico o terc-amílico, en presencia de un catalizador conteniendo molibdeno, entre 75° y 150°C y bajo una presión igual por lo menos a la presión autógena, cuyo método está caracterizado porque el hidropéroxido se encuentra en una mezcla oxidante con el correspondiente alcohol terc-butílico o terc-amílico, siendo la relación molar de hidropéroxido a diolefina de 1,4:1 a 2,25:1.

5

10

15

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de alcohol e hidropéroxido es anhidra.

3. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la concentración de catalizador está comprendida entre 50 ppm y 500 ppm en peso de molibdeno, sobre el peso total de diolefina, mezcla oxidante y catalizador.

20

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la olefina es diciticlopentadieno y la relación molar de hidropéroxido a diolefina está comprendida entre 2,0:1 y 2,25:1.

25

5. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia del monoepóxido de la diolefina.

30

6. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 ó 5, caracterizado porque la diolefina no es diciticlopentadieno, la relación molar de hidropéroxido a diolefina es de 1,9:1 a 2,1:1 y la concentración de molibdeno

Handwritten signature or initials.

385146



ADV. 1970

1

está comprendida entre 75 y 400 ppm.

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN DIEPOXIDO".

5

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

Madrid, 3 Noviembre 1970

BERNARDO UNGRIA

10

f.p.

15

20

25

30