

403431

7-19



22

Cl. Cl. C07D

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

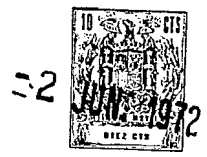
a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIVALOLACTONA"

Memoria Descriptiva

5

Es ya conocida la obtención de pivalolactona, es decir de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona, por descomposición térmica de ácidos beta-aciloxipivalínicos, como por ejemplo ácido beta-formiloxi- o ácido beta-acetiloxipivalínico, con óxidos de elementos del tercero y cuarto Grupo Principal del Sistema Periódico, fosfatos de metales del tercer Grupo Principal o con silicatos de metales del primero y tercer Grupo Principal del Sistema Periodico, a temperaturas de



403431

10 150º C a 300º C. En la reacción de, por ejemplo, ácido beta-acetoxipivalínico con Al_2O_3 y Al_2O_3/ZrO_2 se alcanzan transformaciones comprendidas entre el 43 y el 67% y selectividades de pivalolactona comprendidas entre el 47 y el 64,5%, es decir que los rendimientos están comprendidos entre el 20 y el 39%.

15 Se conoce, además, un procedimiento para la obtención de pivalolactona en el cual la termólisis de ácido beta-aciloxipivalínico es ejecutada en presencia de un óxido de los metales cobre, plata, magnesio, calcio, cinc, bario, cadmio, aluminio, cerio, talio, silicio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, cromo, manganeso, hierro, cobalto o níquel, o en presencia de un acetato de los metales litio, sodio, potasio, magnesio, cinc, cadmio, cerio o plomo, entre 150 y 500º C. y a 1 - 760 Torr. Los óxidos o acetatos son depositados sobre soportes, como piedra pómez, gel de sílice o tierra de infusorios, o moldeados con ellos. Con las más distintas reacciones del ácido beta-acetoxipivalínico, empleado con preferencia, se alcanzan los rendimientos más favorables de pivalolactona (42-70%) cuando se emplean acetatos alcalinos sobre Celite. Entre los acetatos alcalinos investigados, el acetato sódico es el que proporciona el mayor rendimiento en lactona, del 78,3%, con una transformación del 84% de ácido beta-acetoxipivalínico.

Además, se describe la obtención de pivalolactona

403431

- 3 -



35 partiendo del ácido beta-acetoxipivalínico por descomposición
térmica con un catalizador constituido por los carbonatos o
hidróxidos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio,
estroncio o bario, y respectivamente por los carbonatos hi-
drogenados de sodio, potasio, rubidio o cesio. El material
catalítico puede ser aplicado sobre soportes como la piedra
40 pómez, la Celite, el gel de sílice o la tierra de diatomeas.
Ha resultado más activo el carbonato sódico hidrogenado so-
bre polvo de Celite. La actividad y la selectividad de los
catalizadores no pueden ser comparadas, ya que los valores
numéricos indicados no están caracterizados unívocamente.

45 La pivalolactona puede también ser obtenida por des-
composición térmica de un ácido beta-aciloxipivalínico en pre-
sencia de un carboxilato metálico de los Grupos primero a oc-
tavo del Sistema Periódico, con y sin soporte. Como soportes
son de considerar la piedra pómez, el gel de sílice, la tierra
50 de diatomeas, el óxido de aluminio, el dióxido silícico o el
carbón activo. No se citan las transformaciones de ácido beta-
acetoxipivalínico. Por los valores numéricos no puede verse si
representan rendimientos o selectividades, por lo cual tam-
co aquí son posibles comparaciones.

55 Todos los procedimientos anteriormente mencionados
requieren, debido a la incompleta transformación en ácido aci-
loxipivalínico, un retorno del material inicial sin transfor-
mar, siendo industrialmente menos adecuados por el rendimien-

403431

- 4 -



60 to no cuantitativo en pivalolactona, es decir por la forma-
ción de productos secundarios, adoleciendo de inconvenientes
económicos.

Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento pa-
ra la obtención de alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (pi-
valolactona) por disociación térmica de ácido acético partien-
do de ácido beta-acetoxipivalínico sobre un catalizador de so-
65 porte que contiene compuestos metálicos, caracterizado por el
hecho de emplearse como compuestos metálicos compuestos alcal-
linos y/o alcalinotérreos, aplicados sobre un material de so-
porte cuyo volumen de poros está constituido en más del 50%
70 por macroporos de un diámetro de 100-1000 Å.

Es sorprendente el que, en esta reacción de termó-
lisis, le corresponda al soporte una función tan importante,
ya que según los procedimientos conocidos anteriormente men-
cionados se emplean soportes sólo (con la importancia general)
75 para la recepción y la mejor distribución del material acti-
vo, sin particular preferencia de un determinado tipo de so-
porte.

Fue sorprendente, además, el que pudiera hacerse
corresponder al efecto de aumento de selectividad del sopor-
80 te una magnitud física de determinación que permite elegir
los más adecuados entre un número cualquiera de soporte.

Para caracterizar la estructura de los poros, se
determina físicamente la distribución integral del volumen de

403431⁻⁵⁻



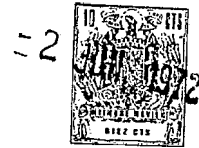
85 poros en dependencia del diámetro de los poros, con métodos
de la porometría a presión de mercurio y de desabsorción. Por
la distribución integral del volumen de poros, puede verse la
medida en la cual unos poros de determinado diámetro contri-
buyen al volumen total de los poros.

90 Es característico de los soportes que son particu-
larmente adecuados para el procedimiento de la invención el
que una proporción muy elevada de más del 50%, y con prefe-
rencia de hasta el 90% del volumen total de los poros, está
constituida por poros de un diámetro comprendido entre 100 y
1000 Å. Este campo de magnitud contiene los "poros activos"
95 propriamente dichos, en los cuales puede verificarse en el ma-
terial catalíticamente activo la eliminación del ácido acéti-
co con formación de pivalolactona. El ácido acetoxipivalínico
para termolizar puede difundirse rápidamente dentro de dichos
poros y, por tanto, puede ser transformado cuantitativamente.
100 La pivalolactona que se forma, térmicamente lábil, puede sa-
lirse por difusión con la misma facilidad, y ser sustraída
así a reacciones secundarias, como la termólisis en isobuti-
leno y CO₂ o la polimerización en polipivalolactona. Resulta
de ello un muy elevado rendimiento en pivalolactona y una lar-
105 ga vida del catalizador.

Los poros de menos de 100 Å de diámetro, y especial-
mente los que se encuentran en el campo del tamaño molecular
del ácido acetoxipivalínico o de la pivalolactona, conducen

403431

- 6 -

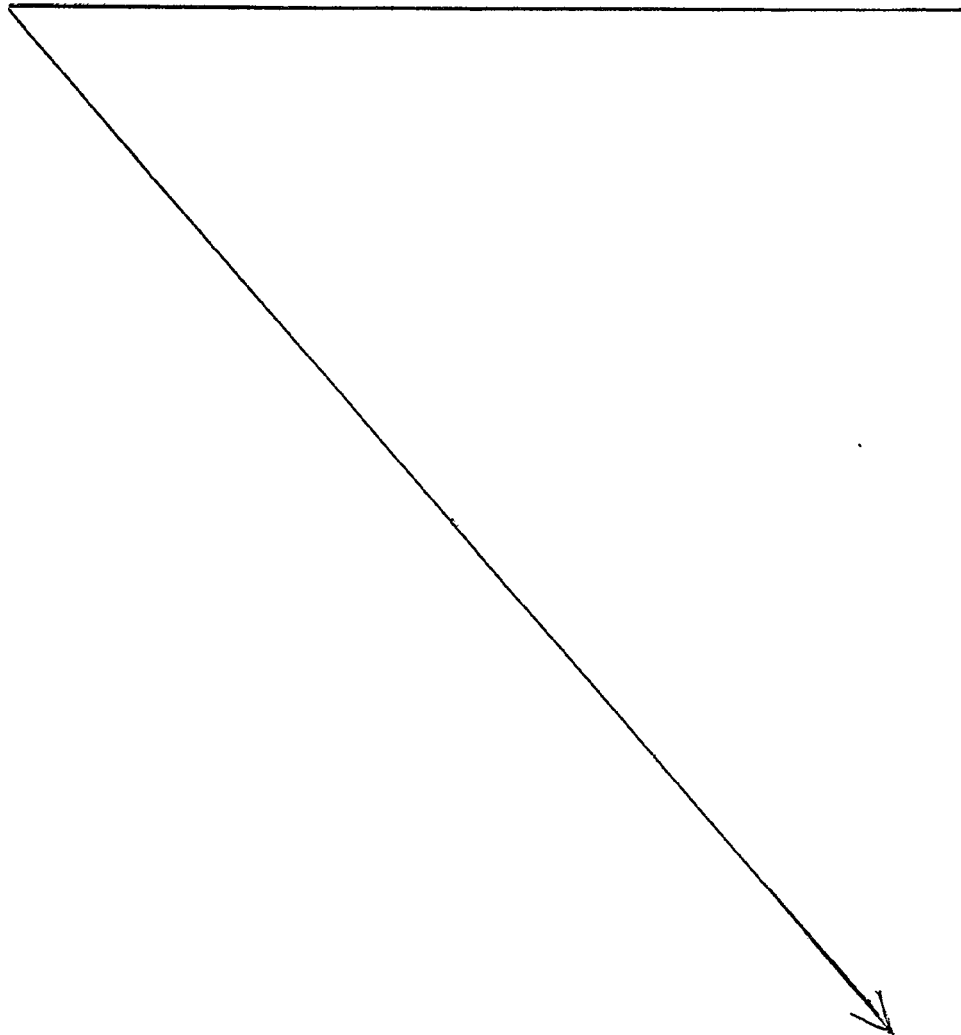


110

a desventajosas reacciones secundarias debido a la dificultad de difusión.

115

Los poros de más de 1000 Å, tales como los que se encuentran en materiales sinterizados de pequeña superficie, de pocos metros cuadrados por gramo, no contribuyen ya apenas al fenómeno catalítico. En la Tabla siguiente están reunidos tres soportes característicos con fines de explicación:





N^o 11

Tipos de distribución del volumen de los poros en los soportes

SopORTE	Volumen de poros ml/g	Proporción en % del volumen total de poros			Superficie m ² /g	Indicacion para la obtencion de pivalolactona
		< 100 Å ø	100-1000Å ø	> 1000 Å ø		
Acido silicico 120	1,10	8,5	89,8	1,7	120	Muy buena
Gel de sílice	0,49	55,0	34,3	10,7	300	Mediana
Oxido de alfa-alumínio	0,25	--	--	100	0,9	Mala

403431

403431

- 8 -



125

Como soporte, es particularmente preferido el ácido silícico, cuyo volumen de poros está constituido en un 70 - 90% por poros de un diámetro de 200 - 600 Å .

130

El material catalíticamente activo según la invención, con el cual se impregna uno de los soportes adecuados mencionados anteriormente, está constituido por compuestos al calinos y/o alcalinotérreos. Son adecuados los compuestos de litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, berilio, magnesio, cal cio, estroncio y bario.

135

Son adecuados los acetatos o los compuestos que, en las condiciones de reacción en presencia del ácido acético eli minado del ácido beta-acetoxipivalínico, pueden transformarse en los acetatos, como por ejemplo los óxidos, hidróxidos, car bonatos hidrogenados, carbonatos o sales con ácidos carboxíli cos orgánicos con hasta 4 átomos de carbono, como por ejemplo el formiato sódico, el propionato de magnesio, el butirato de potasio o el isobutirato de estroncio.

140

145

En principio, también las mismas sales de ácidos car boxílicos superiores también sustituidos, así como las sales de ácido acetoxipivalínico, son adecuadas. Sin embargo, son particularmente preferidos el acetato de litio, de magnesio o de calcio.

La concentración del compuesto alcalino y/o alcali- notérreo sobre el soporte puede oscilar, dentro de amplios lí mites, entre 1 y 20% en peso, aunque convenientemente oscila

403431

- 9 -



150 entre 3 y 10% en peso.

La termólisis según la invención se desarrolla a temperaturas comprendidas entre 150 y 400^o C. Se obtienen resultados particularmente buenos trabajando entre 250 y 350^o C.

155 La transformación descrita del ácido beta-acetoxipivalínico se verifica con preferencia a presión reducida entre 0,1 y 400 Torr., y con preferencia a 5 - 50 Torr. Sin embargo, puede realizarse la eliminación del ácido acético también a presión normal o a una ligera sobrepresión.

160 El ácido beta-acetoxi pueden ser puesto en contacto con un catalizador en forma fundida o en un disolvente, como por ejemplo ácido acético, previa evaporación. Los vapores pueden todavía ser diluídos adicionalmente con gases inertes, como hidrógeno o anhídrido carbónico. Se conducen estos vapores sobre el catalizador, que puede encontrarse dispuesto en capa fija o que también puede ser arremolinado por los vapores mismos. A continuación, se recogen las partes condensables en trampas al vacío y se somete el condensado a una destilación fraccionadora. Con ello, se separa primero el ácido acético de la pivalolactona, y luego ésta de los eventuales residuos.

170 Una ventaja especial del procedimiento según la invención está constituida por la transformación total del material inicial - ácido beta-acetoxipivalínico - con grandes selectividades de pivalolactona. Con ello, se evitan compli-

403431

- 10 -



175 cados y técnicamente costosos procedimientos de separación,
con devolución del material inicial. Además, gracias a la
elevada selectividad de pivalolactona, se consigue una lar-
ga vida del catalizador, ya que queda suprimida la formación
de productos secundarios (por ejemplo, la separación de po-
180 límero).

La pivalolactona es un monómero valioso para la ob-
tención de poliésteres lineales de alto peso molecular, que
pueden ser empleados como material termoplástico o fibroso.

185 Además, debido a su reactividad a las reacciones
con numerosos compuestos, como los alcoholes, fenoles, ami-
nas, etc., es adecuada para la obtención de interesantes pro-
ductos intermedios.

Las magnitudes de medida empleadas en los ejemplos
siguientes se definen como sigue:

190 La transformación de ácido acetoxipivalínico es la
proporción molar en porcentaje de ácido transformado, refe-
rida al ácido empleado.

195 La selectividad de pivalolactona es la proporción
molar en porcentaje de pivalolactona obtenida, referida al
ácido acetoxipivalínico transformado.

El rendimiento en pivalolactona es la proporción
molar en porcentaje de la lactona obtenida, referida al áci-
do acetoxipivalínico empleado.

403431

- 11 -



Ejemplo 1

200 Desde un embudo de goteo calentado, se dosifican
por hora 121 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico fundido en
un reactor de vidrio dispuesto verticalmente y calentado a
300± C., de una longitud de 320 mm y un diámetro de 21 mm,
lleno de 100 ml de catalizador. Este está constituido por
205 ácido silícico (diámetro de gránulos 0,5 - 1,5 mm) como ma-
terial de soporte, con un volumen de poros de 1,10 cm³/g,
una superficie de 120 m²/g y poros de un diámetro compendi-
do entre < 100 Å y > 1000 Å, que contribuyen como sigue al
volumen total de poros:

210	Diámetro de poros	< 100 Å - 8,5 %
	" " "	100 - 1000 Å - 89,8 %
	(de ellos	200 - 600 Å - 81,2 %)
	" " "	> 1000 Å - 1,7 %

215 El soporte está impregnado con un 5,78% en peso de
acetato de magnesio. Mediante dos estufas eléctricas, se cae-
lienta el reactor a una temperatura constante, sirviendo el
tercio superior del tubo de vidrio como evaporador y los dos
tercios inferiores como de tubo de reacción propiamente dicho.
La temperatura del interior del reactor es medida mediante un
220 termoelemento desplazable.

Los productos de reacción son condensados gradual-
mente en dos trampas de vacío, la primera de las cuales es
enfriada con agua helada, mientras que la segunda es enfria-

405431

- 12 -



225 da con aire líquido. La presión en el reactor es de 10 - 20 Torr.

230 Después de un período preliminar de dos horas para la regulación de condiciones constantes de trabajo, se ejecuta durante un tiempo prolongado el ensayo de catalizador propiamente dicho. Mediante una muestra exterior, se analizan por el procedimiento cromatográfico de gases la pivalolactona, el ácido acético y el ácido beta-acetoxipivalínico no transformado, eventualmente presente. En los condensados reunidos de un ensayo de cuatro horas, no puede ya demostrarse la presencia de ácido beta-acetoxipivalínico, es decir que la reacción es cuantitativa.

235 Se demuestra la presencia de 480 mmol de pivalolactona y 482 mmol de ácido acético, correspondientes a un 99,2% molar de rendimiento en pivalolactona y a un 99,6% molar de rendimiento en ácido acético. Debido a la transformación del 100% de ácido beta-acetoxipivalínico, la selectividad corresponde al rendimiento.

240 El rendimiento por espacio y tiempo es de 180 g de pivalolactona por litro de catalizador y hora. Durante un ensayo de una duración de unas 100 horas, el catalizador no revela decaimiento alguno de su actividad y selectividad.

245 La pivalolactona y el ácido acético pueden ser separados por destilación, a presión reducida, mediante una columna, sin pérdida de lactona. La pivalolactona es obtenida

403431

- 13 -



con una pureza de más del 99,9%. Hierve a 54^o C./15 Torr.

250

Ejemplos 2 - 9

Con el mismo dispositivo de ensayo del Ejemplo 1, se transforman en pivalolactona y ácido acético, por hora, 121 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico (APS) sobre cada vez 100 ml de catalizador a 300^o C. y a 10 - 30 Torr.

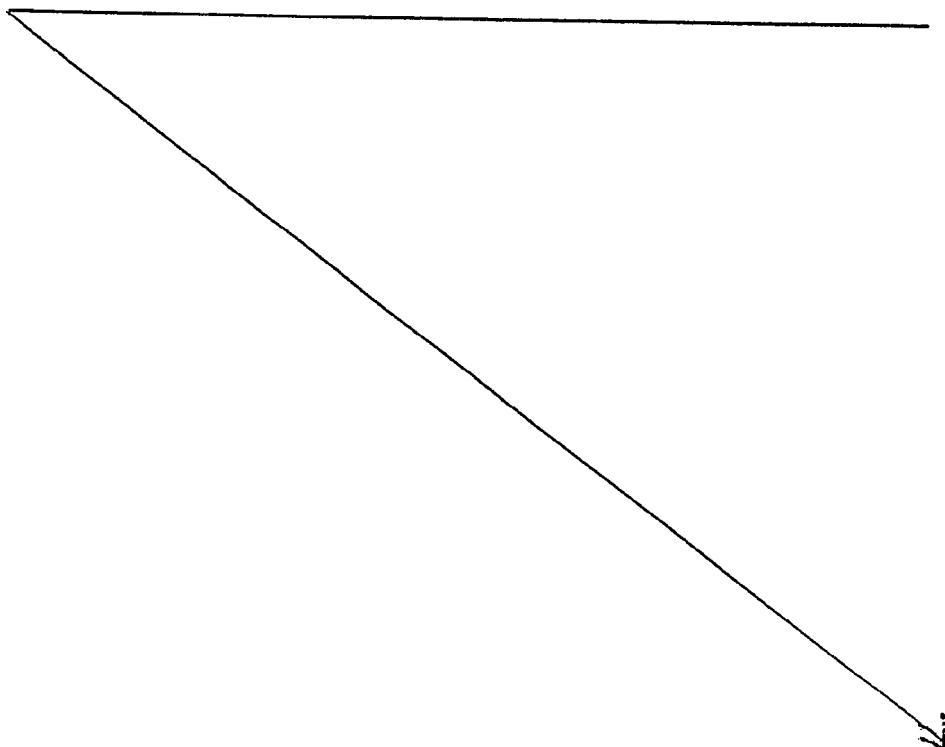
255

Los catalizadores estan constituidos por un soporte de distinta composición y de distinta proporción de macroporos de un diámetro de 100 - 1000 Å del volumen total de poros. Los soportes están impregnados de una tal cantidad de acetato de magnesio que se obtiene una selectividad óptima (sel.) y rendimiento (rend.) en pivalolactona.

260

La Tabla siguiente reúne los resultados obtenidos.

Los Ejemplos 5 a 9 representan ejemplos comparativos con soportes distintos de los de la invención.



Ejemplo Nr.	Acetato de Mg % en peso	SopORTE	Proporción volumétrica de los poros de 100- 1000 Å ϕ	Transformacion APS % molar	Pivalolactona % molar sel.	% molar rend.
265						
2	6,30	SiO ₂	81,0	99,2	99,1	98,3
3	5,50	SiO ₂ (sintetizado)	82,9	97,8	96,2	94,1
270						
4	6,69	SiO ₂	71,2	97,0	88,0	85,4
5	5,50	Gel de silice	34,3	96,3	55,0	53,0
6	4,60	TiO ₂	26,7	94,6	54,0	51,1
7	6,69	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	24,9	99,3	56,9	56,5
8	3,82	α -Al ₂ O ₃	0	99,0	40,2	39,8
275						
9	4,16	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	0	95,3	39,1	37,3

403431





403431

Los catalizadores de los Ejemplos comparativos 5 a 9 se ennegrecen relativamente pronto por eliminación de carbón y revelan un retroceso de la actividad y selectividad.

Ejemplos 10 - 17

280 Desde un depósito calentado, se dosifican por hora 465 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico fundido, mediante un flujómetro, en un evaporador preliminar calentado eléctricamente (300 mm de longitud y 23 mm de diámetro), y desde allí se conducen juntamente con una corriente de nitrógeno (0,5 l/hora) a un reactor metálico. Este se encuentra dispuesto verticalmente y tiene un longitud de 400 mm y un diámetro de 40 mm y contiene 500 ml de catalizador de un tamaño de gránulos de un diámetro de 0,5 - 1,5. Mediante una masa de sal fundida, se mantiene constante sobre 300° la temperatura del reactor. La presión en el aparato es de 10 - 30 Torr. Los productos de reacción son condensados en trampas de vacío, como en el Ejemplo 1, y analizados por procedimiento cromatográfico de gases.

295 La Tabla siguiente reúne los resultados obtenidos con catalizadores constituidos por un soporte de SiO₂ con un 71,2% de proporción de volumen de macroporos de un diámetro comprendido entre 100 y 1000 Å, impregnado en cada caso con 30 mmoles de los acetatos de los metales alcalinos y respectivamente alcalinotérreos indicados.



12

Ejemplo Nr.	Acetato metalico	Transformación % molar	APS	Pivalolactona Sel % molar	Rend. % molar
300					
10	Li	97,1		87,6	85,1
11	Na	97,4		77,0	75,0
305					
12	K	94,2		30,4	28,6
13	Os	95,3		27,5	26,2
14	Mg	97,0		88,0	85,4
15	Ca	98,1		86,7	85,1
16	Str	98,3		83,4	82,0
310					
17	Ba	97,4		56,9	55,4

403431

403431

- 17 -



Ejemplo 18

Análogamente al ensayo del Ejemplo 1, se conducen
150 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico fundido por hora so-
bre un catalizador que contiene 15 mmoles de carbonato sódico
315 sobre un soporte de SiO_2 , cuyos macroporos, de un diáme-
tro de 100 - 1000 Å, forman el 82,9% del volumen total de po-
ros.

A 300º C. y a 10 - 20 Torr., el rendimiento de pi-
valolactona es del 79,2% molar, con una transformación del
320 96,0% molar de ácido beta-acetoxipivalínico.

Ejemplo 19

Análogamente al ensayo del Ejemplo 1, se conducen
por hora 121 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico fundido,
juntamente con 50 mmol de ácido acético, a 315º C. y 20 - 40
325 Torr., sobre un catalizador que contiene 15 mmol de hidróxi-
do de potasio y 15 mmol de hidróxido de estroncio sobre un
soporte de SiO_2 , cuyos macroporos, de un diámetro de 100 -
1000 Å, constituyen el 82,9% del volumen total de poros.

El rendimiento en pivalolactona es del 92,7% molar,
330 con una transformación del 94,2% molar de ácido beta-acetoxi-
pivalínico.

Ejemplo 20

Análogamente al ensayo del Ejemplo 1, se conducen
por hora 121 mmol de ácido beta-acetoxipivalínico fundido,
335 juntamente con 50 mmol de ácido acético a 300º C. y a 10 - 20

403431

- 18 -



Torr., sobre un catalizador que contiene 30 mmol de isobutirato de magnesio sobre un soporte de SiO_2 , cuyos macroporos, de un diámetro de 100 - 1000 Å, constituyen un 82,9% del volumen total de poros.

340 El rendimiento en pivalolactona aumenta lentamente durante varias horas y alcanza un valor constante de un 90,4 % molar con una transformación de ácido beta-acetoxipivalínico del 97,0% molar. La selectividad de pivalolactona es del 93,2% molar.

345 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 21 28 406.0 y tiene la prioridad de fecha 8 de junio de 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del
350 Convenio de la Unión de Paris.

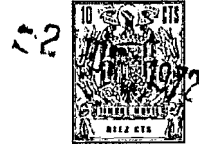
REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de alfa,alfadimetil-beta-propiolactona (pivalolactona) por disociación
355 térmica de ácido acético de ácido beta-acetoxipivalínico con un catalizador de soporte que contiene compuestos metálicos, caracterizado por emplearse, como compuestos metálicos, compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos aplicados sobre un material de soporte cuyo volumen de poros está constituido en mas del 50% por macroporos de un diámetro de 100 - 1000 Å.

360 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-

403431

- 19 -



racterizado por emplearse, como material de soporte, ácido silícico cuyo volumen de poros está constituido, con preferencia en un 70 - 90%, por poros de un diámetro de 200 - 600 Å.

365

3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse como compuesto alcalino o alcalinotérreo un óxido, hidróxido, carbonato hidrogenado, carbonato o sal de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio o bario de un ácido carboxílico orgánico con hasta 4 átomos de carbono.

370

4).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por emplearse con preferencia acetato de litio, de magnesio o de calcio.

375


5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por ser la concentración del compuesto alcalino y/o alcalinoterreo sobre el soporte del 1 al 20% en peso, y con preferencia del 3 al 10% en peso.

380

6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por desarrollarse la reacción sobre el catalizador a una temperatura comprendida entre 150 y 400º C., y con preferencia a 250 a 350º C.

385

7).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por desarrollarse la reacción sobre el catalizador a una presión de 0,1 a 400 Torr., y con preferencia de 5 - 50 Torr.



403431

- 20 -

52



8).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIVALO-
LACTONA"

Esta memoria consta de 20 hojas foliadas y mecano-
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de junio de 1972