



PATENTE DE INVENCION

ES 4511

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C07C</u>

420673

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GLICOLES VICINALES.

-----

*Solicitante:* HENKEL & CIE GMBH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de glicoles vicinales, por hidrólisis de óxidos de olefinas.

Se sabe que los epóxidos de bajo peso molecular, solubles en agua, tal como, por ejemplo, óxido de

5.



- etileno, pueden hidrolizarse a dioles por saponificación, catalizada por ácidos, a presión normal y temperaturas moderadas o por hidrólisis neutra en agua a temperatura elevada y presión elevada. Ambos procedimientos son inapropiados para la hidrólisis de epóxidos solubles en agua de elevada molecularidad, ya que o bien dan por resultado, bajo condiciones modificadas, en general, con prolongados tiempos de reacción, rendimientos moderados en dioles, o bien una gran cantidad de productos secundarios. Ulteriormente se ha descrito en especial la hidrólisis de epóxidos de cadena ramificada con lejías alcalinas a temperaturas próximas a los 200° C. En tal procedimiento se obtienen como máximo rendimientos del 76 %. Tal como algunas experiencias han mostrado, no se obtienen rendimientos superiores con epóxidos superiores de cadena recta, con tal procedimiento.

- Otra posibilidad para transformar epóxidos de cadena larga en dioles, con la que se obtienen mejores rendimientos, consiste, según J. Am. Chem. Soc. 66, 1925 (1944), en que se transforman epóxidos por calentamiento con ácido acético glacial en primer lugar en compuestos hidroxí-acetoxílicos y los ésteres formados se saponifican seguidamente con álcali. Un procedimiento de este tipo, en dos etapas, es, sin embargo, para un procedimiento técnico por regla general, de difícil realización.

- Se puede decir, en resumen, que hasta ahora no se conocía ningún procedimiento según el cual podían transformarse en una sola etapa epóxidos en glicoles y con un rendimiento superior al 90 %.

- Se ha encontrado un procedimiento según el



5. cual los inconvenientes descritos en la obtención de di y polioles vicinales superiores, por hidrólisis de los correspondientes epóxidos, son eliminados, el cual se caracteriza porque la hidrólisis de los epóxidos se efectúa con disoluciones acuosas de sales de ácidos alifáticos mono y/o policarboxílicos a temperaturas superiores a 200° C y, en caso dado, en presencia de medios auxiliares de disolución.
10. Preferentemente la temperatura está comprendida entre 200 y 350° C.
15. Para la realización del procedimiento según la invención, entran en consideración aquellas sales de ácidos carboxílicos que, bajo las condiciones de la reacción, son estables y se presentan en forma de sales solubles. Los ácidos carboxílicos pueden ser compuestos saturados o insaturados, de cadena recta o de cadena ramificada, en caso dado también heterosustituidos, que pueden emplearse solos o en forma de sus mezclas. En caso de que se empleen las correspondientes sales de ácidos monocarboxílicos, entran en consideración, en orden a la solubilidad, compuestos de hasta 10 átomos de carbono.
20. Como ejemplos para la realización del procedimiento según la invención se pueden citar como compuestos apropiados, sales de los ácidos acético, propiónico, butírico, caprónico, caprílico, pelargónico, malónico, succínico, adípico, maleico, fumárico, azelaico y sebáccico.
25. Preferentemente se emplean sales de ácidos dicarboxílicos solos o en mezcla con ácidos monocarboxílicos. En tales mezclas pueden existir también sales de áci-
- 30.



dos monocarboxílicos con mas de 10 átomos de carbono.

Preferentemente entran en consideración las sales alcalinas y alcalino-térreas de los citados ácidos carboxílicos, particularmente las correspondientes sales sódicas.

5.

Las sales de los ácidos carboxílicos se emplean en la hidrólisis en forma de disoluciones, con una concentración comprendida entre 1 y 20 %, preferentemente comprendida entre 2 y 5 %.

10.

La apertura de los anillos epoxi sucede probablemente a través de los iones hidroxilo que se forman por disociación hidrolítica de las sales hidrolizantes en disolución acuosa; en este caso es absolutamente sorprendente el que no suceda ninguna reacción de los anillos oxiranos con los aniones de las sales de ácidos carboxílicos así como ninguna homopolimerización de los epóxidos.

15.

La hidrólisis tiene lugar preferentemente en presencia de un medio de disolución. Como medios de disolución entran en consideración ante todo, cetonas y éteres cíclicos solubles en agua, tales como por ejemplo acetona, dioxano y dioxolano. Los medios de disolución se emplean en una cantidad de al menos 0,5 partes en peso por cada parte en peso de epóxido a hidrolizar. Particularmente favorable es una proporción en peso de 2:1.

20.

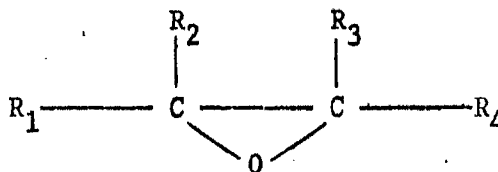
La proporción entre el epóxido a hidrolizar, y la disolución salina debe ascender al menos a 0,5 partes en peso de disolución de sal por cada parte en peso de epóxido; en general se ha mostrado ventajoso emplear, por cada parte en peso de epóxido, 2 a 5 partes en peso de disolución de sal.

25.

30.



El procedimiento según la invención es aplicable a los epóxidos de fórmula general:



5. en la que  $R_1$  a  $R_4$  representan un átomo de hidrógeno, un resto alquilo o un resto epoxialquilo y que, en total, contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los epóxidos pueden contener, en los restos  $R_1$  a  $R_4$  cadenas ramificadas y heteroátomos, así como grupos de heteroátomos, que en la reacción de obtención de los epóxidos, así como en la reacción de hidrólisis, no intervengan, tal como por ejemplo
10. átomos de halógeno o grupos éter. Como ejemplos de epóxidos transformables según el procedimiento de la invención, pueden mencionarse: 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 3,4-epoxioctano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctadecano, 1,2-epoxiheptadecano, 1,2,7,8-diepoxioctano, así como mezclas de epóxidos, tales como las obtenibles por epoxidación, en sí conocida, de fracciones de olefinas con distribución estadística de los dobles enlaces.
20. La transformación puede realizarse de modo que la mezcla de epóxidos, la disolución de sal y, en caso dado, el medio de disolución, se calientan bajo agitación en un autoclave a la temperatura de reacción correspondiente; en el caso particular de transformación de 1,2-
25. epóxidos no es, en general, necesario un calentamiento ulterior, sino que se efectúa inmediatamente una refrigera-



ción.

El tratamiento final de la mezcla de reacción puede realizarse de modo sencillo, tras destilación en caso dado del medio de disolución existente, por separación de fases en caliente.

5.

Los rendimientos en el procedimiento según la invención permanecen, en general, por encima del 90 %; particularmente en la transformación de 1,2-epoxialcanos se pueden alcanzar rendimientos del 100 %. El grado de transformación de los epóxidos empleados asciende, por regla general, al 100 %.

10.

#### EJEMPLOS

Los ensayos que sirvieron de base, para los ejemplos indicados en la tabla siguiente, se realizaron de la siguiente forma:

15.

Se calentó, en un autoclave de níquel, bajo agitación, la mezcla de epóxidos, disolución acuosa de sales de ácidos carboxílicos, así como en parte acetona, indicada en la tabla, tras compresión a 10 atmósferas bajo nitrógeno, a la temperatura de reacción indicada, y en caso de transformación de 1,2-epóxidos, se refrigeró inmediatamente después de alcanzarse la temperatura de reacción indicada.

20.

Los rendimientos indicados fueron averiguados como sigue:

25.

Los productos de reacción fueron extraídos cuantitativamente, cada vez, de la disolución con cloroformo frío o caliente, el disolvente se destiló y el residuo fué analizado. La transformación se averiguó por determinación del contenido en restos epoxi en el producto

30.



de reacción, y el rendimiento en glicoles vicinales por valoración con ácido peryódico.

5. Para comprobar el resultado se destilaron los dioles o se cristalizaron y se analizaron de nuevo. Este segundo análisis era necesario, ante todo, cuando existían aún epóxidos no transformados en el producto de reacción, en este caso el análisis del contenido en dioles era falso.

10.

Ejemplo Nº	Mezcla de ingredientes	Condiciones T(°C) / t(min) XX	Transformación (%)	Rendimiento (% del teórico)
1	1,2-epoxidodecano (200 g), disolución acuosa de azelato disódico al 2 % (600 g)	260/15	100	90
2	1,2-epoxidodecano (100 g), disolución acuosa de azelato disódico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	99
3	1,2-epoxioctano (100 g), disolución acuosa al 2 % de adipato disódico (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	97
4	1,2-epoxihexadecano (100 g), disolución acuosa de pelargonato sódico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	100
5	1,2-epoxioctadecano (100 g), disolución			



Ejem plo Nº	Mezcla de ingredientes	Condicio- nes T(°C) /t(min) XX	Transfor- mación (%)	Rendimien- to (% del teórico)
5	acuosa de sebacato di- sódico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	97
6	mezcla de epóxidos C <sub>15</sub> - C <sub>16</sub> con distribudón es- tadística de los ani- llos oxiranos (100 g), disolución acuosa de adipato disódico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/120	99	93
7	mezcla de 1,2-epóxidos C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> (100 g), diso- lución acuosa de azela- to disódico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	97
8	1,2-epoxiheptadecano (100 g), disolución acuosa de laurato sódi- co al 2 % (300 g), ace- tona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	96
9	1,2,7,8-diepoxioctano (100 g), disolución acuosa de azelato disó- dico al 2 % (300 g), acetona (200 ml)	250/A <sup>x</sup> )	100	100

x) A : Se calentó a la temperatura de reacción y se refri-  
geró inmediatamente.

XX) t : tiempo de reacción tras alcanzarse la temperatura  
indicada.



Los productos de reacción son utilizables de forma conocida, particularmente como productos intermedios para síntesis orgánicas, por ejemplo oxidación a ácidos carboxílicos.

5. Las ventajas que se obtienen con la invención consisten particularmente en que se pueden hidrolizar epóxidos de cadena larga, mediante un procedimiento de una sola etapa, con rendimientos inaccesibles hasta ahora, a los correspondientes dioles vicinales.

10. NOTA

- 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 hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de noviembre de 1972, bajo el número P 22 56 907.9; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GLICOLES VICINALES; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de glicoles vicinales, superiores, caracterizado porque comprende someter a hidrólisis epóxidos mono o polifuncionales, por medio de una disolución acuosa de sales de ácidos alifáticos mono y/o policarboxílicos, a temperaturas superiores a 100° C, preferentemente comprendidas entre 200 y
- 30.

mg



350° C, en caso dado en el seno de un medio de disolución.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas sales de ácidos dicarboxílicos, contienen, en caso dado, sales de ácidos monocarboxílicos.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la concentración de la disolución acuosa hidrolizante está comprendida entre 1 y 20 %, preferentemente comprendida entre 2 y 5 %.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los ácidos carboxílicos se emplean en forma de sus sales alcalinas.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el medio de disolución está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 a 2 partes en peso por cada parte en peso de epóxido.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho medio de disolución se elige entre cetonas y éteres cíclicos solubles en agua, tal como acetona, dioxano y/o dioxolano.

7.- Procedimiento para la obtención de glicoles vicinales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 NOV. 1973

Madrid,

HENKEL & CIE GMBH.

J. EUMER AGUDO Y MUÑOZ  
p. p. Firmador L. Cuervo Fernández

mte