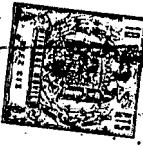


Int. CO.7C 

428.178

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: File Nº 36 816.

Case M 77.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de productos polifuncionales de cicloolefina.

=====

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via Montebello, 18, Milan, Italia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos polifuncionales lineales insaturados, cuya concreta importancia industrial se indicará más adelante, y de sus derivados insaturados y saturados, partiendo de ci-

5



oleofinas poli-insaturadas de las que existe una satisfactoria disponibilidad, y cuyas posibilidades de tratamiento y de aprovechamiento han sido encontradas por la solicitante, como se indica a continuación.

5 La presente invención tiene también como objeto nuevos productos que tienen importancia industrial como se define más adelante.

10 Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción mediante procesos que incluyen fases de ozonización y posteriormente de transposición, de ácidos *W*-formilalquenoicos y sus derivados insaturados a partir de ciclododecatrieno, ciclododecadieno, ciclooctadieno y ciclodecadeceno (en las diversas formas y mezclas de formas estereoisoméricas), es decir, de productos
15 polifuncionales insaturados de cadena abierta que tienen unas concretas posibilidades de amplia e inmediata aplicación industrial y que por eso mismo son el sujeto de la presente invención. Los productos insaturados, en particular, tienen importantes aplicaciones como polímeros o como
20 copolímeros, cuya específica y potencial reactividad, debida a la presencia de los dobles enlaces, permite interesantes utilizaciones para la fabricación de productos que tienen a su vez particulares propiedades, como por ejemplo, productos textiles de alta tingibilidad, como aditivos para antiestáticos o para resinas y otros, todo ello como podrán comprender
25 fácilmente los expertos en la materia.

30 Como es sabido, el 1,5,9-ciclododecatrieno y de igual modo el ciclodecadieno y el ciclooctadieno, son productos que se obtienen por procesos conocidos de ciclización del butadieno, existen actualmente disponibles en el mercado



5 y son proporcionados por las refinerías y las industrias de los tratamientos y elaboraciones de los productos petrolíferos. Estas cicloolefinas son transformadas en general por la misma industria de elaboración del petróleo o bien por la industria usuaria en el correspondiente producto ciclomonoinsaturado. Por ejemplo, se obtiene el ciclododeceno que se utiliza, como es sabido, por ejemplo, para la producción del nylon 12 convencional.

10 La efectiva y concreta utilización industrial de materiales de partida que incluyen más de una insaturación, para obtener con conversiones elevadas aldehídoácidos y otros productos insaturados de cadena abierta (utilización confirmada por los trabajos experimentales de la solicitante, que han demostrado su importancia y la posibilidad concreta de nuevos desarrollos industriales de cadena abierta), no resulta conocida por la literatura técnica y de patentes del ramo. Por consiguiente, al menos en los límites de los conocimientos de la solicitante, puede considerarse que no existe una tecnología conocida anteriormente a la presente invención.

20 En efecto, es sabido que la monoozonización de olefinas poliinsaturadas es una operación difícil y que se efectúa en la práctica únicamente a escala experimental, obteniéndose rendimientos inaceptablemente bajos.

25 Generalmente, cuando una olefina tiene varios enlaces dobles, la ozonización no es selectiva y se ozoniza más de un enlace doble.

30 En la ozonización del ciclooctatetraeno, es decir, de una cicloolefina de dobles enlaces conjugados, por ejemplo, (N.A. Milas - J. Org. Chem. 23 (1958/624)) seguida de reducción con bisulfito sódico, se obtienen aproximadamente 2,2 mi



limolés de gliosol (OHC-CHO) por milimol de cicloocto-
no, resultado que indica que más de un enlace doble ha reac-
cionado con el ozono.

5 Ozonizando en solución, tanto con disolventes pola-
res como con disolventes no polares o con mezclas de ellos
se evita la ozonización de más de un doble enlace, cuando los
enlaces dobles no sean equivalentes o se encuentran estérica-
mente impedidos o no son reactivos con el ozono (J.E. Franz.
USP 3.481.954).

10 En algunos casos se consigue organizar un solo en-
lace doble de una cicloolefina pluriinsaturada empleándose
ámplos excesos de cicloolefina y pequeñas cantidades de ozo-
no. En estos casos el proceso es evidentemente antieconómi-
co debiendo separar con medios complicados, pequeñas cantida-
15 des de monoozonuro de grandes cantidades de cicloolefina. En
las anteriores publicaciones de solicitudes de patente fran-
cesa no. 72.05593 y no. 72.05594 (correspondientes a las so-
licitudes de patente alemanas no. 2.207.700 y no. 2.207.699) de
la misma solicitante, se había descrito y ejemplificado am-
20 pliamente una metodología particular para la producción en
continuo del ozonuro de una cicloolefina sin incurrir en el
conocido fenómeno de la super-oxidación. El procedimiento se
basa en el principio de la separación inmediata del hidroper-
óxido, que se forma por reacción del ozonuro con un disolven-
25 te reactivo, del ambiente de ozonización, mediante el empleo
de un disolvente para el hidroperóxido. Hemos encontrado ahó-
ra que, en el caso de olefinas poliinsaturadas, se realiza
una separación más rápida instantánea del derivado peróxidi-
co del ozonuro si se añade al disolvente polar, constituido
30 en general por un ácido carboxílico, un anhídrido de un ácido



orgánico. El disolvente polar, el anhídrido del ácido carboxílico, el disolvente no polar y la olefina pluriinsaturada, deben ser al menos solubles entre sí parcialmente. El ozonuro de una olefina pluriinsaturada representa un importante intermedio para la preparación de compuestos polifuncionales insaturados. Esta transformación se efectúa con rendimientos que superan el 90 % mediante redistribución del ozonuro a baja temperatura.

La reacción se cataliza por la combinación del anhídrido de un ácido carboxílico y de la sal alcalina de un ácido carboxílico. Son esenciales tanto la baja temperatura como el sistema catalítico utilizado para obtener del ozonuro de una cicloolefina un único producto derivado y no mezclas de productos.

En efecto, es sabido (Patente de los Estados Unidos nº 2.891.988 a nombre de Brokmann) que calentando los ozonuros, incluso en presencia de reductores y de agua, se obtienen mezclas más o menos complejas de compuestos distintos que, además de otras cosas, son difíciles de separar.

Las propiedades potenciales y concretas de la nueva metodología, característica de la invención, que en su más amplia acepción se lleva a la práctica en el tratamiento de un producto de partida cicloolefínico que tiene más de una insaturación, y en la formación de productos intermedios y/o derivados y/o finales insaturados, que constituyen en sí mismos objetos de la invención, y que se obtienen siempre conservando al menos una insaturación, pueden ser expresadas inicialmente por las siguientes ventajas principales:

-- Las cicloolefinas insaturadas de partida, como el ciclodecaatrieno y el ciclooctadieno, disponibles en el mercado, pue-



den considerarse productos de elevada pureza. Incluso
caso del ciclododecatrieno, que en la práctica es una mezcla
de sus diversas formas estereoisoméricas, el producto no pue-
de considerarse impuro dada la práctica identidad de compor-
tamiento de estas formas estereoisoméricas en los diferentes
tratamientos y transformaciones sucesivos, (comprobados por
la solicitante) incluso llevando a diferencias físico-quími-
cas en los productos insaturados finales, lo que constituye a
su vez una ventaja ya que permite obtener selectivamente com-
puestos insaturados que tienen distintas propiedades.

- En el caso de producción de aminoácidos insaturados, estos
productos insaturados finales (especialmente ácidos 12-amino-
dodecadienóicos, ácidos 10-aminodecenóicos y 8-aminooctenói-
cos), cuando se someten a procesos de saturación, en particu-
lar de hidrogenación, para la obtención de los correspondien-
tes aminoácidos insaturados, llevan siempre a productos fina-
les saturados de idénticas características y propiedades, y
por lo tanto perfectamente aptos para aplicaciones o produc-
ciones industriales sucesivas previstas.

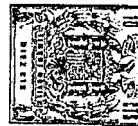
Esta intuición, comprobación y confirmación expe-
rimental de la solicitante, presentan conjuntamente una gran
importancia en particular con la mencionada tecnología cono-
cida (y que actualmente se considera la única que tiene apli-
caciones industriales concretas), según la cual el producto
de la ciclización del butadieno se somete a tratamiento de hi-
drogenación selectiva o controlada, en primer lugar, para ob-
tener la transformación en cicloolefina monoinsaturada.

En efecto, en el caso del ciclododecatrieno, por
ejemplo, en esta transformación se forman también, además del
ciclododeceno (aunque este último en cantidades más importan-

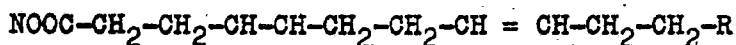


tes) ciclododeceno o ciclododecadieno. Dichas fracciones secundarias constituyen entre otras cosas un motivo de bajo rendimiento industrial, ya que corresponden a cantidades no transformables en el producto final. La separación de estas fracciones secundarias es en general, compleja, costosa y a veces incompleta. Además, es sabido que estos procesos iniciales de transformación de la cicloolefina pluriinsaturada de partida, es decir, los procesos de hidrogenación selectiva, son a su vez notablemente costosos. Esta hidrogenación selectiva inicial considerada insustituible según las actuales metodologías debe compararse en particular, con la metodología característica de la invención, cuando se realiza como se ha indicado anteriormente, por la transformación del aminoácido insaturado, concretamente del ácido 12-aminododecadienoico, o también del ácido 12-aminododecenoico, o sus mezclas, en el correspondiente aminoácido insaturado, porque esta última transformación no exige ningún cuidado o medida particular.

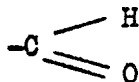
Esencialmente, el procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que una cicloolefina que presenta más de una insaturación (en concreto, el ciclododecatrieno, el ciclooctadieno y el ciclodecadieno) se somete a una fase de ozonización selectiva de la que se extrae el monoozonuro de dicha cicloolefina (con conversiones y rendimientos cuantitativos) el cual, a su vez, se somete a una fase de transposición que lleva a la obtención de un aldehído ácido, en cuyas fases no se elimina más de una insaturación, tratándose posteriormente después dicho aldehído ácido para la obtención de productos industriales parte de los cuales son nuevos en la técnica del ramo, y que forman igualmente objeto de la invención.



Los productos principales objeto de la invención son ácidos lineales insaturados, en este caso que contienen de 8 a 12 átomos de carbono. Estos últimos, cuando se obtienen del ciclododecatrieno, se caracterizan por el hecho de que corresponden a la fórmula



en la que R representa



ó bien $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.

Evidentemente, los compuestos que se obtienen de las cicloolefinas insaturadas que tienen de 8 a 10 átomos de carbono, corresponden a fórmulas similares, en las que R sigue siendo según se ha indicado, mientras que el residuo ácido indicado tiene 7 y 9 átomos de carbono respectivamente.

Más particularmente, según la invención, la cicloolefina pluriinsaturada de partida, en particular el ciclododecatrieno, el ciclodecadieno y el ciclooctadieno, (independientemente, como se ha dicho anteriormente, de la forma y mezcla de formas isoméricas, así como en el caso del ciclododecatrieno, en su posible mezcla con el ciclodecadieno) se trata mediante una secuencia de fases y de operaciones, en el curso de las cuales no se elimina una insaturación, incluyendo dicha secuencia una ozonización selectiva, de la cual se obtiene el monozonuro del mismo producto de partida, monozonuro que a su vez, se transforma, mediante transposición, en aldehído-ácido insaturado, como los ácidos ω -formil-alquenoico, especialmente el ácido 11-formil-4,8-undecadienoico (así como el ácido 11-formil-4-undecenoico, el áci-



do 11-formil-8-undecanoico y sus mezclas, y los ácidos mil-4-heptenoico, 9-formil-4-nonenoico y 9-formil-6-nonenoico, que constituyen productos intermedios que resultan nuevos en los límites de los conocimientos de la solicitante y, como tales, son objeto de la invención, y de los cuales puede originarse una serie de productos insaturados nuevos fácilmente obtenibles, parte de los cuales es de concreta e inmediata aplicabilidad y aprovechabilidad industrial y otros de los cuales (la solicitante no puede afirmar actualmente haber determinado todas las posibilidades reales de la presente invención) de un posible desarrollo futuro, dada la importancia y desarrollo del campo tecnológico que abre la invención.

Durante la descripción particularizada que sigue, referida a diversos ejemplos de ejecución de la invención, se indican estos productos y sus posibles empleos. Son de particular interés los aminoácidos insaturados correspondientes. Por ejemplo, del ácido 12-dodecadienoico se obtiene el ácido 12-aminododecanoico que se sabe que es útil para la producción del nylon 12.

De igual modo, del ácido 8-aminooctenoico y del ácido 10-aminodecanoico, se obtienen los ácidos 8-aminooctanoico y 10-aminodecanoico, respectivamente, que se utilizan para la producción del nylon 8 y del nylon 10, respectivamente.

De los ácidos ω -aminoalquenoicos se obtienen interesantes poliamidas insaturadas, que se caracterizan por incluir al menos un doble enlace $C = C$ en sus unidades monoméricas recurrentes.

Entre los otros nuevos productos insaturados que pueden obtenerse según la invención, y cuya importancia industrial ha sido prevista, o se puede intuir fácilmente, se in-



cluyen el ácido 12-hidroxi-4,8-dodecadienoico y el ácido 8-hidroxi-4-octenoico, de los que pueden obtenerse ésteres y/o poliésteres insaturados y metiléster del ácido anteriormente indicado, respectivamente, así como una serie de productos secundarios, entre los cuales se ha determinado el 1,12-aminododecadieno (-4,8-).

Aparte de estos, el procedimiento objeto de la presente invención proporciona además, como subproductos, la 1,12-dodeca-4,8-dien-diamina y el ácido 1,12-dodecandioico. De estos, mediante policondensación, se obtiene el nylon 12, insaturado, o bien, mediante hidrogenación de las insaturaciones olefínicas y sucesiva policondensación, el nylon 12,12 saturado.

Esta nueva metodología se ha demostrado posible por el hecho que de la pluralidad de los enlaces dobles presentes en la cicloolefina pluriinsaturada de partida, en particular de los dos o tres enlaces dobles de salida, sólo uno se elimina en la citada secuencia de fases y operaciones (a condición de que se observen las medidas adecuadas), lo cual no había sido sugerido por la técnica del ramo. Esta conservación de los enlaces dobles, constituye el factor esencial que permite obtener los productos anteriormente mencionados y posiblemente otros muchos productos y derivados insaturados que forman también objeto de la invención, a partir del aldehído ácido insaturado a su vez. El hecho de que esta secuencia de fases comprenda en general procesos de ozonización de cicloolefinas y sucesivos tratamientos dirigidos a obtener aldehídoácidos (en el campo de los productos saturados) y pueda completarse con procesos de aminación reductiva, no altera la novedad ni la importancia del procedimiento según la invención. Esos pro



cesos y tratamientos conocidos son de divulgación reciente y limitada. Como fuentes puramente teóricas de la técnica de la aminación reductiva del aldehídoácido saturado, puede indicarse la publicación de H. Otsuki, "Advences in Chemistry (Series 21-1959). Por lo que se refiere a la producción de estos aldehídoácidos saturados mediante la ozonización de las cicloolefinas correspondientes, se recuerdan las publicaciones de patentes francesas N° 72.05593 y N° 72.05594, y las publicaciones correspondientes de patentes alemanas N° 2.207.700 y N° 2.207.699 de la misma solicitante.

Para demostrar la viabilidad de la presente invención, se expone a continuación una descripción detallada de técnicas o procedimientos ejemplificativos de modalidades de obtención de nuevos productos según la invención. Esta exposición se completa con las tablas adjuntas de dibujos, en las que:

La Figura 1 representa esquemáticamente, ya que los diversos componentes son individualmente conocidos, una instalación utilizable para la preparación del ácido 12-amínododecanoico a partir del ciclododecatrieno, es decir, de un importante producto industrial que puede obtenerse por el tratamiento final del aminoácido pluriinsaturado que constituye el que actualmente puede considerarse uno de los principales productos obtenibles según la invención;

la Figura 2 presenta con mayor detalle el equipo utilizado preferentemente para la ejecución de la fase de ozonización;

la Figura 3 a 10 son otros tantos gráficos que reproducen espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear de algunos compuestos insaturados obtenibles según la



invención en particular;

la Figura 3 representa el espectro IR del ácido 11-formil-t,t-4,8-undecadienoico;

5 la Figura 4 representa el espectro IR del ácido 12-amino-t,t-4,8-dodecadienoico, obtenible por aminación del precedente;

la Figura 5 representa el espectro IR de la poliamida insaturada producida por dicho aminoácido;

10 la Figura 6 representa el espectro IR del ácido 12-hidroxi-t,t-4,8-dodecadienoico que puede obtenerse del aldehído ácido insaturado, cuyo aspecto se representa en la Figura 3;

la Figura 7 representa el espectro IR del metiléster de dicho hidroxiaácido;

15 la Figura 8 representa el espectro IR del ácido 7-formil-cis-4-heptenoico;

las Figuras 9 y 9/A representan los espectros IR realizados con dos técnicas diferentes, del ácido 8-amino-cis-4-octenoico;

20 la Figura 10 representa el espectro de resonancia magnética nuclear del ácido 8-amino-cis-4-octenoico.

Del examen de estos espectros se observa claramente lo que sigue: para el grupo representado por las Figuras 3 a 7 se conserva la banda del doble enlace trans (960 cm^{-1}); la transformación del aldehído ácido tanto 12 como 8 en aminoácido insaturado lleva a la desaparición de la banda típica de los aldehidos (C-H a aproximadamente 2700 cm^{-1}) y a la aparición de las bandas características del NH_3^+ (de aproximadamente 2200 cm^{-1}) de los aminoácidos, mientras que en la Figura 5, que representa la poliamida -12 insaturada, no aparece

25

30



ya la banda NH_3^+ mientras que aparece en las bandas características de las poliamidas; los derivados hidroxiacidos 12 insaturado de la Figura 6 y metiléster del mismo de la Figura 5 aparece la banda del OH a aproximadamente 3200 cm^{-1} .

5 En el grupo de las Figuras 8 y 9 que representa el aldehído ácido-8 insaturado y el correspondiente aminoácido-8 insaturado obtenidos del cis,cis-1,5-ciclooctadieno, se conserva la banda cis entre 680 y 740 cm^{-1} , mientras que son claramente visibles las bandas características del grupo aldehído y del grupo amínico protonado de los aminoácidos (aproximadamente 2200 cm^{-1} , respectivamente).

10 En el espectro de resonancia magnética nuclear del ácido 8-amino-cis-4-octenoico disuelto en CF_3COOH se confirma la presencia del grupo NH_3^+ (pico ensanchado centrado en $3,23\tau$ integración = 3H) y del doble enlace cis (pico centrado a $4,53\tau$ integración = 2H).

15 En la descripción que sigue se indicarán específicamente las formas estereoisoméricas y las correspondientes mezclas que han sido utilizadas, para aplicar más completamente la invención al campo industrial, dada la disponibilidad en el mercado de cicloolefinas pluriinsaturadas, especialmente de ciclododecatrieno en diversas formas estereoisoméricas, así como de ciclodecadieno y de ciclooctadieno.

20 En los espectros infrarrojos reproducidos en las figuras 3 a 7, se ha especificado por el contrario, la utilización del 1,3,9-t,t,t-ciclododecatrieno como producto de partida, simplemente por el motivo de que los correspondientes derivados muestran claramente al infrarrojo la isomeria "trans" del doble enlace sin que esto limite sin embargo el campo de la invención, mientras que para el ciclooctadieno, el



producto conocido y que se emplea ha sido el cis-cis-1,5-ciclooctadieno.

El método característico de la invención se describirá a continuación de forma abreviada en su aplicación industrial dirigida a la fabricación de ácido 12-aminododecanoico, destinado a su vez para la fabricación de nylon 12, el cual ha sido escogido como ejemplo, aunque no limitativo, dado que dicha tecnología es aplicable a los nylon 8 y 10. Evidentemente, los nuevos productos insaturados, característicos de la invención, quedan en tales casos expuestos simplemente en forma de intermedios de este proceso completo, no excluyéndose por lo demás cualquier metodología distinta, y el empleo de diversos aparatos, en el caso de realización específica de la invención para la obtención de tales productos insaturados y de sus derivados.

La fase inicial de tratamiento de la cicloolefina pluriinsaturada se efectúa en el recipiente o ambiente de reacción indicados en conjunto con 10, asociado a un aparato 12 de producción de ozono, previa preparación de una fase estacionaria constituida por una mezcla de un hidrocarburo saturado de elevada temperatura de ebullición, preferentemente aceite mineral (aceite de vaselina o corte de refinería) o un disolvente polar como el ácido acético y/o anhídrido acético, se utiliza una mezcla de $O_2 + O_3$ que contiene de 5 a 80 g. y preferentemente de 15 a 60 g, de O_3 por m^3 , o bien una mezcla de $C_2 + O_3 + CO_2$ que contiene de 5 a 50 g de ozono por m^3 , o bien aire más ozono depurado por los óxidos de nitrógeno por paso en acetato sódico disuelto en ácido acético o por paso en CUO y que contiene de 1 a 50 g de O_3 por m^3 . Se consigue así que el ozonuro que se forma se deposita en



5 el fondo del recipiente en continuo, como fase pesada P constituida por una solución en ácido y/o anhídrido acético. Esta fase puede realizarse a cualquier temperatura comprendida entre los 5° y los 45°C. El ácido y/o el anhídrido acético se alimentan en 14 así como se hacen recircular en 16. El ciclododecatrieno se alimenta continuamente en 18 y en 20 se descargan el oxígeno y otros gases utilizados como vehículo del ozono.

10 Esta fase pesada, indicada con 22, se envía volumétricamente en 24 a un equipo de transposición 26 en el cual se alimentan también volumétricamente en 18 un ulterior catalizador de transposición, preferentemente acetato sódico, y posiblemente acetato potásico, propionato de sodio o de potasio.

15 Esta fase de transposición en 26 se efectúa a una temperatura comprendida entre los 10 y 50°C, obteniéndose una solución en ácido acético y/o anhídrido acético del aldehído ácido insaturado. Preferentemente, el proceso de transposición se efectúa en una secuencia de aparatos, mediante transferencia de la solución a un segundo aparato 30 del que se pasa el producto a un evaporador 32. De este evaporador se elimina en 34 el exceso de ácido acético, mientras que el ácido acético y/o el anhídrido acético que se destilan se hacen recircular en 16 en el ambiente de ozonización 10. En las 20 dos fases de transposición (26-30) la temperatura pueda ser igual o bien creciente, en general, de 26 a 30.

25 En el evaporador 32 permanece el aldehído ácido anhídrido que se transforma en un aparato 34a de hidrólisis. En este aparato se efectúa la hidrólisis del aldehído ácido. La hidrólisis se efectúa con agua a temperatura que 30



puede variar de 50 a 100°C. La solución se transfiere a evaporador 36 del cual el agua de la hidrólisis se recircula en 38 al hidrolizador 34a y del cual se purga en 40 una mezcla de los excesos de agua y posiblemente ácido acético. Del fondo del evaporador 36 el aldehído ácido se descarga y se transfiere a un aparato 42 de formación de imina (como se explicará a continuación) que se alimenta en 44 con amoniaco acuoso.

De este aparato 42 se extrae la imina y se transfiere a un aparato 46, alimentado en 48 con sosa acuosa o níquel Raney, en el cual se realiza la transformación de la sal de amonio de la imina del aldehído ácido en la sal de sodio de dicha imina, obteniéndose con ello un compuesto en una forma más favorable al posterior tratamiento de aminación reductiva.

Esta solución se transfiere a un autoclave 50 de hidrogenación de la imina en el cual se introduce hidrógeno, en 52, en condiciones de recirculación, completándose dicha hidrogenación en un segundo autoclave 54.

Después de paso a través de un filtro 56 de separación de los catalizadores, la separación de la sal sódica del aminoácido insaturado se transfiere a un evaporador 58 del cual se destila el amoniaco (que se hace recircular en 60 en el aparato de circulación de la imina 42) mientras que la solución se transfiere a un extractor 62 en el que la diamina insaturada se extrae con toluol (o benzol, xiloles u otros disolventes apropiados) y la fase ligera de esta extracción se transfiere a un separador 64 en el cual se precipita la diamina insaturada a partir de su solución toluénica como carbamato o se extrae en 66, obteniéndose dicho carbamato mediante



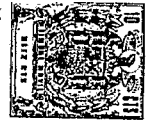
reacción del anhídrido carbónico, alimentado en 68, con dicha diamina insaturada. A través de una pared filtrante 70, se efectúa la separación entre dicho carbamato insoluble en el toluol u otro disolvente previamente escogido, mientras que dicho disolvente se hace recircular en 72 al extractor 62.

La solución acuosa de la sal sódica del aminoácido insaturado, tratada en el extractor 62 se envía, a través de un conducto 74, o con la adición en 76 de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo paladio, a un autoclave de hidrogenación 78, alimentado en 80 con hidrógeno, igualmente en condiciones de recirculación, obteniéndose así la sal sódica del aminoácido insaturado, en solución acuosa.

Las operaciones de purificación anteriormente indicadas, efectuadas en los aparatos de 62 a 74, pueden efectuarse después de la hidrogenación con paladio; en este caso, se obtiene como producto secundario la diamina saturada, en forma de carbamato. Del carbamato se obtiene la diamina por calentamiento.

Esta solución de sal sódica, extraída del autoclave 78, se hace pasar a través del filtro 80A para la eliminación del catalizador, se transfiere a un recipiente apropiado 82, en el que se introduce en 84 anhídrido carbónico, y todo ello se transfiere a un recipiente ulterior 86 en el cual se efectúa la cristalización y/o el lavado de dicho aminoácido, que se separa en 88 y se descarga en 90, mientras que las aguas madres resultantes se separan en 92.

Evidentemente, si se desea utilizar el aldehído ácido insaturado característico de la invención, para otros tratamientos distintos y para la obtención de otros compues-



tos insaturados, igualmente característicos de la invención, este aldehído ácido podrá ser producido como anteriormente se ha descrito y extraerse en particular en 94, aguas arriba del evaporador 36.

5 Si se desea el aminoácido insaturado, como por ejemplo para la producción de poliamidas insaturadas, especialmente nylon 12 insaturado, podrá extraerse a su vez en 96, es decir, aguas arriba del extractor 62.

10 El equipo 10 de ozonización se reproduce con detalle en una forma preferida de ejecución, predispuesta particularmente para la puesta en práctica de la invención, en la Figura 2, en la que los números de referencia anteriormente indicados marcan partes y elementos equivalentes a los representados en la Figura 1 de forma esquemática.

15 Este equipo comprende fundamentalmente un tubo interno de reacción 10a, cuyo extremo superior está introducido en un matraz 10b al que van a parar la descarga 20 del oxígeno y los conductos 18 de llegada del ciclododecatrieno y 16 del ácido y/o del anhídrido acético de recirculación. Con 12a se indica el conducto de llegada a la base del ambiente de reacción, del producto del aparato 12 de producción del ozono ($O_2 + O_3$) y con 24 se indica el conducto de descarga del ozonuro provisto de una válvula apropiada 24a.

25 El equipo va completado por un termómetro adecuado 10c cuyo bulbo sensible 10d se prolonga en el tubo de reacción. La parte propiamente dicha de reacción y de recogida del ozonuro está refrigerada por un espacio intermedio formado por un recipiente exterior 10f, solidario a los racores de entrada 10g y de salida 10h para una mezcla refrigerante apropiada.

30



A continuación se dan ejemplos específicos correspondientes a algunos parámetros y algunas condiciones tecnológicas que se consideran más convenientes para la ejecución de la invención, con alto rendimiento y con las nuevas y particulares metodologías desarrolladas, basándose en comprobaciones complementarias y pruebas experimentales de la invención.

EJEMPLOS: GRUPO I (OZONIZACION)

I-1 Ozonización del t,t,t-1,5,9-ciclododecatrieno (CDT) en anhídrido acético-ácido acético-aceite de parafina.

En este ejemplo se describe la preparación del monoozonuro del CDT para ozonización en tres disolventes, constituidos por ácido acético, anhídrido acético y aceite de parafina. El monoozonuro del CDT puede emplearse para obtener aldehidos ácidos insaturados, ácidos bicarboxílicos insaturados y saturados u olialdehidos, que son productos útiles por se o por las transformaciones sucesivas.

En el recipiente 10 de la Figura 1 se cargan 800 g de t,t,t-1,5,9-ciclododecatrieno (temperatura de fusión = 30-32°C de pureza 97,5 %, 297 g de ácido acético, 503 g de anhídrido acético, (título = 95,2 %) y 6400 g de aceite de parafina. La temperatura de la mezcla se eleva a 20°C y en continuo se envían 113,5 g/h de ozono en 1700 lt/h de oxígeno (a la presión de ambiente), 736 g/h de anhídrido acético, 585 g/h de ácido acético, 400 g/h de CDT y 80 g/h de aceite de parafina.

Al fondo del reactor se deposita en continuo una fase pesada constituida por el monoozonuro del CDT disuelto en la mezcla anhídrido acético-ácido acético en una cantidad de 1900 g/h.

Después de 16 horas de trabajo, se han descargado



5 en continuo del fondo del reactor y enviado en continuo al equipo de transposición (no. 26 de la Figura 1) 30410 g de solución de ozonuro. El contenido de oxígeno activo (por el título yodométrico según Lehaus) resulta ser de 37 moles totales, correspondientes a 7760 g de ozonuro del CDT escrito en su forma clásica; estando constituido el resto por anhídrido acético, ácido acético y pequeñas cantidades de ciclo-

10 El ciclododecatrieno total reaccionado (calculado por lo cargado, lo que permanece en el reactor y lo que se mantiene en la fase pesada) resulta de 37,5 moles, resultado este que en una primera aproximación indica que el CDT ha reaccionado en 1:1 con el ozono.

15 Estos datos indican que se pueden transformar cuantitativamente una cicloolefina poliinsaturada en su monoozonuro. Empleando aceite de parafina no se dan pérdidas de hidrocarburos en los gases de reacción,

I-2 OZONIZACION DEL t.t.t-CDT EN ACIDO ACETICO - ANHIDRIDO ACETICO - CICLOHEXANO.

20 Se sustituye en este ejemplo el aceite de parafina por el ciclohexano.

25 Se repite el ejemplo I-1 empleando ciclohexano en lugar del aceite de parafina y también en este caso se obtiene una reacción 1:1 del CDT con el ozono, si bien parte del ciclohexano es retirado por los gases de reacción y por lo tanto se debe integrar en el ozonizador.

I-2-bis OZONIZACION DEL cis-1,5-ciclooctadieno.

Se repite el ejemplo I-2 empleando como cicloolefina poliinsaturada el ciclooctadieno (COD).

30 De las cantidades relativas de cicloolefina y ozo-



no que reaccionan se puede comprobar que también en este caso el ozono reacciona 1:1 en moles con el COD. El ozonuro del COD es un producto útil para obtener el aldehído ácido insaturado ácido bicarboxílico, etc.

5 I-2-tris OZONIZACION DEL cis,trans-1,5-ciclo-decadieno.

Se repite el ejemplo I-2 (empleando como cicloolefina el ciclodecadieno (CDD)). También en este caso se encuentra una reacción 1:1 entre la olefina y el ozono.

10 El ozonuro del CDD es un producto importante ya que además de tener empleos análogos a los recordados para los ozonuros del CDT y COD, puede servir como intermedio para la preparación del ácido solácico que entra en el campo de las materias plásticas, los aditivos, y los acabados para las fibras sintéticas.

15 I-3 OZONIZACION DEL t.t.t-CDT EN ACIDO ACETICO - ANHIDRIDO ACETICO - CICLOHEXANO, EMPLEANDO UNA MEZCLA DE OXIGENO OZONO Y ANHIDRIDO CARBONICO.

20 Para la reacción de ozonización se puede utilizar oxígeno puro ozonizado, o bien a causa de los peligros que presenta el oxígeno puro se puede utilizar una mezcla de oxígeno, anhídrido carbónico y ozono en la que la relación de los tres componentes de la mezcla gaseosa, puede variar dentro de amplios límites. Se puede utilizar también aire u ozono. En este último caso, la mezcla aire-ozono contiene óxido de nitrógeno que como los ácidos nitrogenados tiende a provocar la polimerización del ozonuro formado en la ozonización y que por lo tanto no permiten emplear esta mezcla en las ozonizaciones industriales. Hemos encontrado que haciendo pasar
25 aire sobre limaduras de óxido de cobre o una solución de acetato sódico en ácido acético glacial, se obtiene una mezcla
30



gaseosa carente de dichos óxidos de nitrógeno, que puede
lugar a ácidos nitrogenados.

Se ha repetido el ejemplo I-2 empleando como gas ozonizante en lugar de la mezcla ozono-oxígeno una mezcla de ozono-oxígeno-anhídrido carbónico constituida, por 2,5 % de ozono, 57,5 % de oxígeno y 40 % de CO₂ en volumen. También en este caso se obtuvo el monoozonuro del CDT con un rendimiento del 95 %.

I-4 OZONIZACION DEL cis,t,t-CDT; cis,cis, CDT y t,t,t-CDT EN ACIDO ACETICO, ANHIDRIDO ACETICO Y ACEITE DE PARAFINA.

Se repite el ejemplo I-1 empleando una mezcla de los estereocisómeros del CDT (70 % del cis,t,t-CDT; 27 % del t,t,t-CDT; 2 % del cis,cis,t-CDT y 1 % de ciclododecano). El gas ozonizante estaba constituido por una mezcla de oxígeno, ozono y anhídrido carbónico como en el ejemplo I-3.

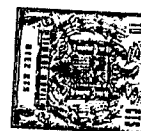
De la ozonización se obtuvo exclusivamente el monoozonuro del CDT.

I-5 OZONIZACION DEL t,t,t-CDT CON AIRE Y OZONO DEPURADO POR LOS OXIDOS DE NITROGENO MEDIANTE OXIDO DE COBRE.

Se repite el ejemplo I-1; empleando una mezcla de aire ozonizado que previamente se hace pasar sobre limaduras de óxido de cobre. El ozonuro obtenido resulta no polimerizado y está constituido por el monoozonuro del CDT como en el ejemplo I-1.

I-6 OZONIZACION DEL t,t,t-CDT CON AIRE AZONIZADO DEPURADO POR LOS OXIDOS DE NITROGENO MEDIANTE PASO EN UNA SOLUCION ACETICA DE ACETATO SODICO.

Se repite el ejemplo I-1. El aire ozonizado se hizo pasar por una solución de acetato sódico al 2 % en ácido acético glacial; el gas sale del absorbedor prácticamente ca-



rente de óxidos de nitrógeno, mientras que el contenido de ozono no sufre disminuciones. Con esta mezcla se ozoniza el ciclododecatrieno y los resultados son iguales a los del ejemplo I-1.

5 I-7 OZONIZACION DEL CICLODODECADIENO.

Se empleó, como olefina poliinsaturada, el ciclo dodecadieno, repitiendo la ozonización descrita en I-1. El ozono separado resultó constituido por el 95 % del monoozonuro del ciclododecadieno.

10 EJEMPLOS: GRUPO II (TRANSPOSICION).

II-1 TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO DEL t,t,t-CDT DEL ACIDO 11-FORMIL-t,t-4,8-UNDECADIENOICO.

15 La transposición del mono-ozonuro del CDT en ácido 11-formil-t,t-4,8-undecadienoico se efectúa catalíticamente como se describe en los ejemplos que siguen. El ácido 11-formilundecanoico y los aldehidos ácidos de la serie análoga (de 8 y 10 átomos de carbono) son importantes intermedios para su transformación en aminoácidos, hidroxiaácidos, ésteres, como por ejemplo para resinas, etc.

20 La solución de ozonuro, 1900 g/h que procede del aparato 10 de la figura 1, se envía en continuo al fondo de un primer aparato de transposición (nº 26, Figura 1) constituido por un cilindro de acero dividido en 6 etapas, y provisto de termómetro, agitador de turbina y camisa de termostatación mantenida a 20°. Se envían también en continuo al transpositor, 4,75 g/h de acetato sódico disuelto en 42,8 g de ácido acético. La mezcla que sale por arriba del primer transpositor pasa a un segundo transpositor (30 de la Figura 1) igual al primero y termostatado a la temperatura de 30°C. Ambos transpositores se mantienen en una mezcla de gas

25

30



inerte (anhídrido carbónico). El tiempo de permanencia es en conjunto de 7 horas y 30'. La agitación es muy lenta.

Si se considera igual a 100 el porcentaje de oxígeno activo (peroxídico) a la entrada del primer transpositor, el análisis de esta última variable a la salida del primer transpositor resulta del 31,7 % y a la salida del segundo transpositor resulta del 7,6 %, (conversión del 92,4 %). La solución que sale del segundo aparato de transposición se envía a un evaporador de velo líquido (32, de la Figura 1) para alejar los disolventes. El residuo 526 g/h del líquido aceitoso a temperatura ambiente se trata en continuo a 72° con 526 g/h de agua (tiempo de permanencia 60') bajo atmósfera de gas inerte (nitrógeno) (nº 34, Figura 1). El agua se evapora de nuevo en velo líquido (nº 36, Figura 1). Se obtienen 539 g/h de residuo oleoso que contiene todavía pequeñas cantidades de agua, ácido acético y aceite de parafina; presenta las siguientes características:

Grupo aldehídico	4,2 milimoles/g
Grupos ácidos	4,5 milimoles/g
Enlaces dobles	8,8 milimoles/g

El producto hierve a 180-183°C a 3 mm de presión residual y está constituido por el ácido 11-formil-t,t,-4,8-undecadienoico.

II-1-bis. TRANSPOSICION DEL OZONURO DEL CICLOOCTADIENO

Se repite el ejemplo nº II-1 empleando el producto obtenido en el ejemplo I-2-bis, es decir, se somete a transposición el monoozonuro del ciclooctadieno (COD). Se obtiene el ácido 7-formil-4,8-heptenoico, que al análisis presenta las siguientes características:



Temperatura de ebullición

a 2,3 mm.Hg = 146,5°C $N_D^{20} = 1,4744$
calculados hallados

5

Enlaces dobles (en moles de H ₂ /g	6,4	6,5
Grupos -CHO (título con H ₂ NOH . NCl)	6,4	6,3
Grupos -COOH (título con NaOH)	6,4	6,6

10 II-1-tris TRANSPOSICIÓN DEL OZONURO DEL CICLODODECADIENO

Se repite el ejemplo nº II-1 empleando el producto obtenido en el ejemplo I-2-tris, es decir, transponiendo el monoozonuro del ciclodecadieno (CDD).

15

Se obtiene una mezcla de los ácidos 9-formil-nonenoicos es decir, del ácido 9-formil-4-nonenoico y del ácido 9-formil-6-nonenoico.

II-2 TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO DEL CDT OBTENIDO DE LA OZONIZACION DE MEZCLAS DE cis,t,t-CDT; cis,cis-t-CDT y t,t,t-CDT EN ACIDO 11-FORMIL-4,8-UNDECADIENOICO.

20

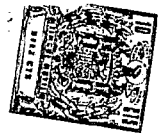
El producto obtenido en el ejemplo I-4 se somete a transposición como se describe en el ejemplo I-1. Se obtiene un compuesto oleoso constituido por una mezcla de los isómeros estéricos del ácido 11-formil-4,8-undecadienoico en la cantidad de 528 g/h. El producto tiene una temperatura de ebullición a 3 mm de mercurio de 178 - 185°C.

25

II-3 TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO DEL t,t,t-CDT en ANHIDRIDO ACETICO - ACETATO DE POTASIO.

30

1900 g/h de solución del monoozonuro del CDT (ver el ejemplo I-1) se envían en continuo al fondo del primer transpositor junto con 5,5 g/h de acetato de potasio disueltos en 45 g de ácido acético glacial. La temperatura de la



transposición se mantiene a 25°, mientras que en el segundo transpositor se mantiene una temperatura de 35°.

5 Siguiendo el procedimiento dado en el ejemplo I-1 se obtienen 545 g/h de ácido 11-formil-t,t-4,8-undecadienoico, con pequeñas cantidades de CDT - aceite de parafina - ácido acético y agua.

II-4 TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO DEL CDT CON PIRIDINA.

10 Se repite el procedimiento descrito en II-3 empleando piridina-anhídrido acético, como agentes de transposición. A 30°C (primer transpositor) y a 45° (segundo transpositor) se obtiene una conversión del 96 % del oxígeno activo.

II-5 TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO DEL CICLODODECADENO EN ACIDO 11-FORMIL-4-UNDECENOICO Y ACIDO 11-FORMIL-8-UNDECENOICO.

15 Se repite el ejemplo II-1 efectuando la transposición en el monoozonuro del ciclododecadieno preparado según el ejemplo I-7. Se obtienen en total 515 g/h de ácido 11-formil-4-undecenoico y ácido 11-formil-8-undecenoico.

20 En los ejemplos de los grupos anteriores se demuestra la conveniente producción del aldehído ácido insaturado. Siguen ahora otros ejemplos que corresponden a diversas posibilidades de tratamiento posterior de dicho aldehído ácido para la obtención de diversos productos insaturados (característicos de la invención) y también saturados, de importancia industrial conocida.

25 EJEMPLOS : GRUPOS III (PRODUCCION DE AMINOACIDOS INSATURADOS Y LOS CORRESPONDIENTES NYLON INSATURADOS)

30 III-1 : AMINACION REDUCTIVA DEL PRODUCTO DE TRANSPOSICION DEL OZONURO DEL t,t,t-CDT EN ACIDO 12-AMINO-t,t-4,8-DODECADENOICO (PRODUCTO SECUNDARIO 1,12-DIAMINODODECADIE-



NO-4,8) y CARBAMATO CORRESPONDIENTE).

5 En esta serie de ejemplos se demuestra la posibilidad de obtener aminoácidos insaturados del CDT. Los aminoácidos insaturados son intermedios importantes para obtener nylon insaturado. Se obtiene también como producto secundario la diamina insaturada que puede separarse fácilmente de la solución alcalina del aminoácido por extracción con un disolvente del tipo benzol, toluol, cloroformo u otros.

10 De la solución de diamina en dichos disolventes la diamina se recupera como carbamato por tratamiento con anhídrido carbónico. Del carbamato se obtiene la diamina por calentamiento.

15 El aminoácido insaturado se obtiene de sus soluciones acuoso-alcalinas por tratamiento con un ácido débil, en general ácido carbónico.

20 539 g/h del producto de transposición del ozonuro del CDT obtenido en el ejemplo II-1 se envían en continuo a un recipiente de preparación de la sal de amonio de la imina del aldehído ácido insaturado (42, Figura 1), junto con 2420 g/h de solución acuosa de amoniaco al 28 %. La temperatura se mantiene a 15-20°C mediante refrigeración. El tiempo de permanencia es de 1 hora. La solución que sale del preparador de la sal de amonio de la imina del aldehído ácido entra en un segundo aparato (46, Figura 1) en el cual se añaden 25 100 g/h de hidróxido de sodio disueltos en 675 cc de agua, la cual contiene en suspensión 33 g de níquel de Raney.

En este aparato, por adición del hidróxido de sodio se efectúa la transformación de la sal de amonio de la imina del aldehído ácido insaturado en la sal de sodio de la misma.

30 El catalizador se mantiene en suspensión mediante



una agitación eficaz. Esta suspensión se envía en continuo a un primer autoclave (50, Figura 1) mantenido a la temperatura de 95°C y a una presión de 30 atmosferas con hidrógeno. El tiempo de reacción es de 30'.

5 La suspensión que sale del primer autoclave entra en un segundo (para completar la reacción) a 95° y 30 atmósferas, (54, Figura 1). El producto que sale del segundo autoclave pasa a través de un filtro (56, Figura 1) donde se recoge el catalizador y a continuación a un evaporador a presión ambiente (nº 58, Figura 1) en el que se aleja el amoniaco desprendido. La solución que permanece se extrae en continuo con toluol a 90-95°C (Figura 1, Nos. 62 y 64).

10 El extracto toluénico se trata con CO₂ y el precipitado se recoge por filtración en 70 de la Figura 1. Se obtienen 14 g/h de carbamato del 1,12-diaminododecadieno-(4,8). Temperatura de fusión 123,5 - 128,5°C con descomposición.

	calculados	hallados
	milimoles/g	
	(C ₁₃ H ₂₄ O ₂ N ₂)	
20 Grupos amínicos	8,34	8,37
Enlaces dobles	8,34	8,20

Por calentamiento en toluol del carbamato de la diamina se obtiene la diamina insaturada PE₃ = 130°. La fase acuosa se trata con anhídrido carbónico de 0°. Se obtiene un precipitado de 230 g/h de aminoácido insaturado. Las aguas madres se tratan con etanol, se filtra el bicarbonato sódico que se precipita y el filtrado se concentra en vacío y se trata nuevamente a 0° con CO₂. Se obtienen otros 115 g/h de precipitado que se une al de la primera precipitación. Los precipitados reunidos se recristalizan con agua obteniéndose 298

30



g/h de aminoácido insaturado con una temperatura de fusión de 190-192°C (ácido 12-amino-t,t-4,8-dodecadienoico).

	Calculado	Hallado
	milimoles/g	
5 Hidrógeno total	4,74	4,67
Hidrógeno amínico primario	4,74	4,69
Enlaces dobles	9,48	9,37
Grupos COOH	4,74	4,78

10 La separación del aminoácido insaturado de las soluciones acuosas provenientes de la aminación reductiva no es completa.

III-1-bis AMINACION REDUCTIVA DEL ACIDO 7-FORMIL-4-HEPTENOICO EN ACIDO 8-AMINO-4-OCTENOICO.

15 Se repite el ejemplo III-1 empleando el aldehído ácido insaturado obtenido en el ejemplo II-1-bis, preparando la sal de bario de la imina del aldehído ácido, en vez de la sal sódica, con el fin de poder separar, después de aminación, el bario como sulfato y dejar el aminoácido de solución acuosa, del cual se separa por evaporación del agua.

20 Después de cristalización con alcohol propílico-acetato de etilo 60/40 se obtiene el ácido 8-amino-4-octenoico. Temperatura de fusión: 139 - 144°C.

Análisis	calculados	hallados
25 Grupos amínicos primarios (Van Slyke)	6,36	6,4
Grupos COOH	6,36	6,4
Enlaces dobles (milimoles H ₂ /g)	6,36	6,3

III-1-tris AMINACION REDUCTIVA DE LOS ACIDOS 9-FORMIL-NONENOICO.

30 Se actúa como se describe en el ejemplo III-1-bis,



pero empleando el aldehído ácido insaturado del ejemplo II-1-tris; a continuación se actúa como se describe en el ejemplo III-1 obteniéndose una mezcla de los ácidos 10-amino-4-decenoico y 10-amino-6-decenoico.

5

III-2 AMINACION REDUCTIVA DEL PRODUCTO DE TRANSPOSICION DEL OZONURO DEL t,t,t-CDT DEL ACIDO 12-AMINO-t,t-4,8-DODECADIENOICO EMPLEANDO COMO CATALIZADOR NIQUEL OBTENIDO POR DESCOMPOSICION DEL FORMIATO DE NIQUEL EN CICLODODECANO EN EBULLICION.

10

La finalidad del ejemplo es la de realizar la aminación reductiva con catalizador diferente del níquel de Raney.

15

Se actúa como en el ejemplo III-1. El níquel se obtiene suspendiendo el formiato de níquel en ciclododecano y calentando lentamente la suspensión a 230-235°.

Se mantiene a esta temperatura hasta que se inicia el desarrollo del gas de descomposición.

20

Empleando este catalizador se obtienen 305 g/h de aminoácido insaturado con una temperatura de fusión de 189 - 192°C. El catalizador obtenido descomponiendo el formiato de níquel en ciclododecano presenta una actividad similar a la del níquel de Raney.

25

III-3 AMINACION REDUCTIVA DEL PRODUCTO DE TRANSPOSICION DEL OZONURO DEL cis,t,t-CDT; cis,cis,t-CDT y t,t,t-CDT EN AMINOACIDO INSATURADO.

Se actúa como en la parte III-1. Se obtienen 285 g/h de mezclas de isómeros del ácido 12-amino-4,8-dodecadienoico.

30

III-4 AMINACION REDUCTIVA DEL PRODUCTO DE TRANSPOSICION DEL OZONURO DE CICLODODECADIENO.



El ácido 11-formil-4-undecenoico y el ácido 11-formil-8-undecenoico se someten a aminación reductiva como en II-1. Se obtienen 420 g/h de aminoácidos insaturados con una temperatura de fusión de 186°.

5 III-5 POLICONDENSACION DEL ACIDO 12-AMINO-t,t-4,8-DODECADIENOICO.

10 20 g de aminoácido insaturado con una temperatura de fusión de 190-192°C se policondensan a 210°C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno puro. Se obtienen 18,2 g de polímero blanco color marfil brillante.

15 Análisis en el polímero: enlaces dobles (hidrogenación catalítica en hexametilfosforamida = 9,2 milimoles/g). El procedimiento de aminación reductiva según los ejemplos de III-1 a III-4 puede aplicarse también a los aldehidos ácidos saturados como se ejemplifica a continuación. En este caso, la separación del aminoácido, después de la extracción de las diaminas saturadas, se efectúa acidificando la sal alcalina o alcalinotérrica del aminoácido mediante un ácido débil (ácido carbónico) o bien mediante un ácido fuerte (ácido sulfúrico) y separando el aminoácido o mediante cristalización o evaporación del disolvente acuoso.

20 La preparación de los aldehido-ácidos saturados a partir de los aldehidoácidos insaturados se describe en la serie de ejemplos de III-4-bis/1 a III-4-bis/3.

25 EJEMPLO III-4-bis/1 (Aldehido ácido saturado a partir de aldehido ácido insaturado a 20°).

30 200 g de ácido 11-formil-4,8-undecadienoico constituidos por una mezcla de los isómeros trans, trans y cis, trans, con una temperatura de ebullición de 179 - 182°C a 3 mm/hg (pureza 90 % - análisis - grupos aldehídicos = 4,3 mi-



limoles/g; grupos ácidos = 4,4 milimoles/g; enlaces dobles = 8,6 milimoles/g) se disuelven en 466 g de ácido acético al 98 % y se cargan en un autoclave de acero con un volumen de 1270 cm³ provisto de agitador magnético y de un sistema de regulación de la temperatura constituido por una camisa por la que circula agua termostatada.

El autoclave se lava con nitrógeno y bajo nitrógeno se cargan 8 g de Pd al 5 % sobre carbono. A continuación se lava con hidrógeno y se cargan 20 atmósferas de H₂.

El agua de termostatación se lleva a 15°C y se hace circular por la camisa del autoclave. Cuando el líquido del interior del autoclave ha alcanzado la temperatura de 15°C se comienza a agitar. La presión baja rápidamente y cuando está en 10 atmósferas se vuelve a cargar con 20 atmósferas.

La temperatura de reacción sube de 15 a 20°C y después se estabiliza en este valor. En un plazo de 20' en total se han cargado 52 atmósferas de hidrógeno y después de este tiempo la absorción del hidrógeno queda prácticamente terminada.

El autoclave se descomprime, se pone bajo nitrógeno y la solución se descarga a través de un filtro. El filtrado se evapora en seco bajo vacío.

Se obtienen 196 g de residuo sólido blanco ceroso con temperatura de fusión de 62 - 64°C, constituido por el ácido 11-formil-undecanoico, (análisis grupo CHO = 4,28 milimoles - Grupo COOH = 4,5 milimoles/g; dobles enlaces = trazas).

EJEMPLO III-4-bis/2 (Aldehído ácido saturado a partir de aldehído ácido insaturado a 40°C).



5 En el autoclave utilizado en el ejemplo III-4-bis/1 se cargan 232 g del ácido 11-formil-4,8-undecadienoico igual al utilizado en el ejemplo nº 1, disuelto en 542 g de ácido acético al 90 % (el resto está constituido por agua). Se procede como en el ejemplo nº 1 haciendo recircular por la cámara del autoclave agua termostataada a 35°C.

10 En el autoclave se ponen 10 g de Pd al 5 % sobre carbono a 20 atmósferas de hidrógeno. Cuando la temperatura en el interior del autoclave es de 32°C se empieza a agitar y cuando la presión baja a 10 atmósferas se eleva de nuevo a 20 atmósferas. En el curso de las pruebas la temperatura, por efecto del calor de reacción se eleva a 40°C. Después de 36 minutos la absorción de hidrógeno tiende a detenerse. Después de otros 5 minutos se descomprime el autoclave, se filtra el catalizador y la solución acética se evapora bajo vacío.

15 Se obtienen 225 g de ácido 11-formil-undecanoico con temperatura de fusión de 61 - 64°C.

20 EJEMPLO III-4-bis/3 (Acido 7-formil-heptanoico a partir del ácido 7-formil-heptenoico).

25 86 g de ácido 7-formil-4-heptenoico (características: temperatura de ebullición 146,5° a 2,3 mm/Hg $n_D^{20} = 1,4744$; grupos aldehídicos = 6,35 milimoles/g; grupos ácidos = 6,5 milimoles/g; enlaces dobles = 6,52 milimoles/g) se disuelven en 300 g de ácido acético glacial y se colocan en el autoclave de acero descrito en el ejemplo III-4-bis/1. Se lava el autoclave con nitrógeno, se cargan 2 g de Pd al 5 % sobre carbono y se pone a presión a 15 atmósferas con hidrógeno.

30 La temperatura del líquido de termostatación se



eleva a 15°C y cuando la temperatura interna es de 15°C comienza a agiar, manteniéndose una presión constante de 1 atmósferas.

5 A los 20 minutos cesa la absorción de hidrógeno. La solución se descarga, se filtra del catalizador y el disolvente se evapora bajo vacío.

Se obtienen 86,5 g de ácido 7-formil-heptanoico con $PEO_1 = 130-132^\circ C$.

10 Aplicando el procedimiento descrito al ácido 9-formil-4-nonenoico se obtiene el ácido 9-formil-4-nonanoico. Temperatura de fusión (DSC) = 189°C. Viscosidad inherente (m - cresol) = 1,2.

15 EJEMPLOS : GRUPO IV (HIDROGENACION DE LOS ACIDOS INSATURADOS EN AMINOACIDOS INSATURADOS Y NYLON CORRESPONDIENTES

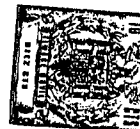
15 IV-1 PREPARACION DEL ACIDO 12-AMINODODECANOICO A PARTIR DEL ACIDO 12-AMINO-t,t,-4,8-DODECADIENOICO.

20 Se prepara el aminoácido insaturado, que representa el producto base para la síntesis de los nylon tradicionales realizándose una hidrogenación catalítica con paladio sobre la solución del aminoácido insaturado. La separación del producto es análoga a la descrita en la parte III-1.

25 Se actúa como en la parte III-1 y anteriores, por lo que se refiere a la preparación del aldehído ácido insaturado y del aminoácido insaturado.

A la solución acuosa de la sal sódica del ácido 12-amino-t,t,-4,8-dodecadienoico, procedente de la extracción de la diamina insaturada se suspenden (76, Figura 1) 30 g/h de Pd al 5 % en AL_2O_3 .

30 La suspensión se envía a un autoclave (78, Figu-



ra 1) calentado a 100°C y a una presión de hidrógeno de 50 atmósferas. Después de 3 horas y 30 minutos de reacción, la suspensión que sale del autoclave se filtra en caliente del catalizador (80, Figura 1) y se trata a 90° con CO₂, (82, Figura 1). Por enfriamiento se cristaliza el aminoácido insaturado, (86, Figura 1) que se separa por filtración (88, Figura 1). Este último está constituido por 403 g/h de producto con una temperatura de fusión de 180-182°C.

Las aguas madres se acidifican hasta un pH de 2, obteniéndose un precipitado de 21 g/h constituido por ácido decandicarboxílico impuro por subproductos nitrogenados.

EJEMPLO IV-1-bis PREPARACION DEL ACIDO 8-AMINOOCCTANOICO A PARTIR DEL ACIDO -8-AMINOOCCTENOICO.

Se actúa como se describe en el ejemplo IV-1 efectuándose la hidrogenación del doble enlace de la sal de bario del ácido 8-amino-octenoico. En este caso, la separación del aminoácido saturado se efectúa precipitando el bario como sulfato, filtrando y llevando a seco la solución acuosa del aminoácido.

Por cristalización del alcohol propílico-H₂O se obtiene el ácido 8-aminooctanoico de temperatura de fusión = 190-191°C.

IV-1-tris : PREPARACION DEL ACIDO 10-AMINO-DECANOICO A PARTIR DE LOS ACIDOS 10-AMINO-DECENOICOS.

Se actúa como se describe en el ejemplo IV-1 efectuándose la hidrogenación del doble enlace de los ácidos 10-aminodecenoicos. Efectuando la separación como se describe en el ejemplo IV-1-bis se obtiene el ácido 10-amino-decanoico con temperatura de fusión de 185-186°C.

IV-2 PREPARACION DEL ACIDO 12-AMINODODECANOICO A PARTIR DE



LOS AMINOACIDOS INSATURADOS OBTENIDOS POR AMINACION RE-
DUCTIVA DEL PRODUCTO DE TRANSPOSICION DEL MONOOZONURO
DE MEZCLAS DE ISOMEROS DEL CDT.

5 Se prepara el aminoácido saturado a partir de mez-
clas estereoisoméricas de aminoácidos insaturados. Se proce-
de como en IV-1 empleándose el producto obtenido en III-3. Se
obtienen 408 g/h de ácido 12-aminododecanoico con temperatura
de fusión de 179-182°C.

10 Los rendimientos de la preparación del aminoácido
saturado descrito en esta preparación que emplea mezclas de
isómeros estéricos del CDT, son buenos.

IV-3 PREPARACION DEL ACIDO 12-AMINODODECANOICO Y DEL ACIDO
12-AMINO-t,t-4,8-DODECADIENOICO.

15 Se efectúa una variante del proceso de preparación
del aminoácido saturado, separando el porcentaje de aminoáci-
do insaturado, que se obtiene por tratamiento con CO₂ a 0° de
las soluciones alcalinas del aminoácido insaturado.

20 Se repite el ejemplo III-1. Después de la extrac-
ción de la diamina insaturada, la solución de la sal sódica
del ácido 12-amino-t,t-4,8-dodecadienoico se trata a 0° con
CO₂. Se obtienen por cristalización 245 g/h de aminoácido
insaturado con temperatura de ebullición de 188-190°C. La so-
lución restante se hidrogena como en el ejemplo IV-1 obtenién-
dose así 162 g/h de aminoácido saturado con una temperatura
25 de fusión de 180-182°C.

IV-4 PREPARACION DE LA DODECAMETILENDIAMINA Y DEL ACIDO 12-
AMINO-DODECANOICO.

30 En este ejemplo se describe la preparación de la
diamina saturada y del aminoácido saturado. Se actúa como en
el ejemplo III-1. La solución de la sal sódica del ácido 12-



amino-t,t-4,8-dodécadienoico y del 1,12-diaminododecadieno-
-(4,8) se añade el catalizador de paladio y se hidrogena como
en el ejemplo IV-1. El producto hidrogenado se extrae con to-
luol y se trata con CO₂ como en el ejemplo III-1 mientras la
5 solución residual se trata con CO₂ como en el ejemplo IV-1.
Se obtienen así 15,1 g/h de carbamato de dodecametilendiamina
y 401 g/h de ácido 12-aminododecanoico.

IV-5 PREPARACION DEL ACIDO 12-AMINODODECANOICO.

10 Se prepara el aminoácido saturado a partir del ami-
noácido insaturado purificado y se disuelve en un disolvente
orgánico. Una muestra de 100 g de ácido 12-amino-t,t-4,8-do-
decadienoico se disuelve en 900 g de una solución de agua-n-
propanol a 1:1. Se añaden 5 g de paladio sobre alúmina y se
hidrogenan durante 2 horas a 100° y 30 atmósferas. Después
15 de la filtración del catalizador por enfriamiento se crista-
lizan 91 g de ácido 12-aminododecanoico con temperatura de
fusión de 181-183°C.

IV-6 POLICONDENSACION DEL ACIDO 8-AMINODODECANOICO.

20 20 g de aminoácido insaturado se policondensan co-
mo se describe en el ejemplo III-5.

Se obtienen 18,1 g de polímero con una viscosidad
inherente en m-cresol de 1,28.

IV-6-bis POLICONDENSACION DEL ACIDO 8-AMINOOCCTANOICO.

25 10 g de ácido 8-amino-octanoico se policondensan
como se describe en el ejemplo III-5.

Se obtienen 9,1 g de polímero con una viscosidad
inherente de 1,2 en m-cresol.

EJEMPLOS : GRUPO V (DERIVADOS INSATURADOS DEL ALDEHIDO ACIDO)

V-1 PREPARACION DEL ACIDO 12-HIDROXIDODECAN-t,t-4,8-DIENOICO

30 Algunos derivados del producto de transposición del

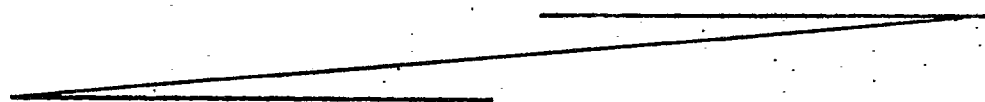


ozonuro del CDT, que son interesantes per se y que además sirven para establecer la pureza del aldehídoácido obtenido se preparan en los ejemplos que siguen.

5 50 g de aldehído ácido insaturado preparado según el ejemplo III-1 (temperatura de ebullición a 3 mm Hg = 180-183°C), se cargan en un matraz de un litro de cristal y bajo agitación añadiéndose 250 cc de alcohol etílico; se enfría a 0° y se añaden 19,2 g de bicarbonato de sodio disueltos en 250 cc de agua. Al terminar la adición de la solución de bicarbonato sódico el equipo se coloca bajo vacío y la temperatura se lleva a 20-25°.

10 Cuando se ha desprendido todo el anhídrido carbónico se enfría nuevamente a 0° y se añade lentamente 7 g de hidruro de sodio-boro disueltos en 60 cc de agua. La solución se deja 1 hora a 0° y una noche a la temperatura ambiente. A continuación se evapora a pequeño volumen bajo vacío en corriente de CO₂ para descomponer la mayor parte de exceso de hidruro de sodio-boro. A continuación se añaden 50 cc de NaOH N/1 y se extrae con éter; el extracto etéreo se lleva a seco. Se obtiene así un residuo (2,2 g) constituido por una mezcla de ciclododecatrieno y por dodecadieno-(4,8)-diol-(1,12).

20 La fase acuosa acidificada con ácido clorhídrico hasta un pH de 2 se extrae nuevamente con éter que se lava con 30 cc de agua, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora hasta secarlo. El residuo está constituido por 39,5 g de ácido 12-hidroxidodecan-t,t-4,8-dienoico, según se desprende de los siguientes datos analíticos.





5

	calculados	hallados
	milimoles/gramos	
Grupos oxhidríficos	4,72	4,60
Grupos ácidos	4,72	4,68
Enlaces dobles	9,44	9,20

V-1-bis PREPARACION DEL ACIDO 8-HIDROXI-CIS-4-OCTENOICO.

10

Se actúa como se describe en el ejemplo V-1 empleándose el ácido 7-formil-cis-4-heptenoico y obteniéndose después de reducción con NaBH_4 el ácido 8-hidroxi-cis-4-octenoico.

V-2 PREPARACION DEL METILESTER DEL ACIDO 12-HIDROXIDODECAN-t,t-4,8-DIENOICO.

15

20 g del hidroxiaácido obtenido en el ejemplo V-1 se disuelven en éter y se tratan con una solución etérea de diazometano. Por evaporación del disolvente se obtienen 21,5 g de metiléster de ácido 12-hidroxidodecan-t,t-4,8-dienoico.

V-3 PREPARACION DEL 1,12-DODECANDIOL.

20

El dodecadien-(4,8)-diol-(1,12) (2 g) se somete a reducción en alcohol etílico, empleándose Pd sobre carbón como catalizador. Se obtienen, después de filtración del catalizador y evaporación del disolvente, 2,04 g de 1,12-dodecandiol.

25

- N O T A -

30

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, presenta-
da en Italia, con fecha 11 de julio de 1.973, bajo el número
26479 A/73, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-
ceden 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 PRODUCTOS POLIFUNCIONALES
DE CICLOOLEFINA; caracterizándose por lo siguiente:

1^a.- Procedimiento para la obtención de productos
polifuncionales de cicloolefina, caracterizado porque se
trata una cicloolefina que presenta más de una insaturación
mediante una secuencia de fases y de operaciones, que inclu-
yen al menos una ozonización selectiva de la cual se extrae
el monoozonuro de dicha cicloolefina, y otras fases incluyen
al menos una transposición que lleva al menos a la obtención
de un ácido *W*-formil-alquencico, en cuya secuencia no se
elimina más de una insaturación olefínica.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la ozonización selectiva de la cicloole-
fina pluriinsaturada se efectúa en presencia y al menos un
disolvente polar en cuya mezcla el monoozonuro, en cuanto
se forma, reacciona con el disolvente polar, formando una
fase pesada, insoluble en la mezcla, y que separando de la
parte que no reacciona de la mezcla sustrae el monoozonuro a
la acción ulterior del ozono en los demás dobles enlaces ole-
fínicos libres.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque la ozonización selectiva se efectúa en un
reactor de decantación de la fase pesada y recirculación del
resto de la mezcla, con separación rápida y completa de la



fase pesada que contiene el monocozonuro del resto de la mezcla.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla contiene de un 60 % a un 9 % en peso de hidrocarburos saturados y de un 2 % a un 40 % en peso de disolventes polares.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla contiene hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el hidrocarburo alifático consiste en ciclohexano.

15 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el hidrocarburo alifático consiste en aceite de parafina.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente polar consiste en un ácido carboxílico alifático.

20 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido carboxílico alifático comprende ácido acético.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente polar consiste en una mezcla de ácido y anhídrido acético.

25 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la ozonización se efectúa a temperaturas comprendidas entre los 5 y los 50°.

30 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la ozonización selectiva se efectúa empleando como medio ozonizante una mezcla de ozono, oxígeno y





anhídrido carbónico, que contiene de 2 a 60 g de ozono

5

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la ozonización selectiva se efectúa empleando como medio ozonizante una mezcla de ozono y aire que contiene de 1 a 50 g de ozono por m³.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la mezcla carece de óxido de nitrógeno.

10

15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la mezcla se depura de los óxidos de nitrógeno mediante su previo paso por una solución de acetato sódico o potásico del 1 al 10 % en ácido acético.

15

16^a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la mezcla se depura de los óxidos de nitrógeno mediante su paso previo por limaduras de óxido cúprico.

20

17^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la cicloolefina pluriinsaturada se ozoniza selectivamente mediante su tratamiento con ozono diluido en la medida de 2 a 6 g por 100 litros de un gas escogido en el grupo que incluye aire, oxígeno, anhídrido carbónico y sus mezclas, en forma de corriente gaseosa, alimentada en medida de aproximadamente 1 mol de ozono por 1 a 1,2 moles de cicloolefina, cuya olefina se pone en contacto con el ozono en una primera zona del ambiente de reacción en una mezcla que incluye

25

en relaciones ponderales de un 10 % a un 40 % aproximadamente de olefina, de un 55 % a un 85 % de un disolvente no polar constituido por un hidrocarburo o varios hidrocarburos alifáticos saturados, por un 5 % a un 10 % de disolventes polares que incluyen ácido acético y anhídrido acético en relación ponderal entre sí de 1/2 a 2/1, obteniéndose la separación en una segunda zona de una fase más pesada que comprende

30



5 un derivado peróxido saturado de un monoozonuro que se ha
mado en dicha primera zona, en condiciones de insolubilidad
en dicha mezcla, y resultante de la reacción de dicho ozonuro
con los disolventes polares, sometiéndose a continuación a di
cho derivado peróxido a fases sucesivas de transposición y de
hidrólisis, que llevan a obtener dicho ácido W-formil-alque-
noico.

10 18.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque la fase que contiene monoozonuro de la ci-
clo-olefina poliinsaturada, los disolventes polares y canti-
dades inferiores al 20 % en peso de olefina no ozonizada y de
hidrocarburos saturados, se somete a transposición catalítica
con formación de una mezcla de aldehído ácido y de los corres-
pondientes aldehídos anhídricos.

15 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, ca-
racterizado porque la transposición se fomenta por un catali-
zador de transposición constituido por una mezcla de anhídri-
do acético y de acetato y de 0,01 a 0,1 mol de acetato sódico
por mol de ozonuro.

20 20.- Procedimiento según la reivindicación 18, ca-
racterizado porque la transposición se efectúa a temperaturas
crecientes entre 10 y 60°C.

25 21.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado porque las fases de transposición e hidrólisis
comprenden el tratamiento en atmósfera de gas inerte de dicho
derivado peróxido insaturado en una mezcla disolvente consti-
tuida por anhídrido acético en una relación molar derivado hí-
drico de 1/1 a 1/7, ácido acético en relación molar derivado
peróxido/ácido acético de 1/1 a 1/7 y con acetato sódico, ace-
30 tato potásico y acetato de piridina, en cantidades de aceta-



tos de 0,025 a 0,1 mol por mol de derivado peróxido, a temperaturas no superiores a 45°C, obteniéndose ácido W-formilalquenoico junto con algunas cantidades del anhídrido correspondiente, por el hecho de que dicha mezcla se somete a un proceso de eliminación en vacío de dichos disolventes, y a continuación dicha cantidad de anhídridos se transforma en ácidos W-formil-alquenoico, sometiendo el producto de dicha transposición a un tratamiento de hidrólisis.

5

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la mezcla de aldehído ácido y aldehído anhídrico se transforma en un ácido W-formil-alquenoico mediante hidrólisis a temperaturas de 30-100°, en presencia de 0,2-20 moles de agua por mol de aldehído ácido.

10

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido W-formil-alquenoico se somete a un proceso de aminación reductiva en presencia de amoníaco, hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, obteniéndose ácido W-amino-alquenoico.

15

24ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el ácido W-formil-alquenoico se trata con amoníaco, con formación de la sal de amonio de la imina de dicho ácido, como preparación de dicha fase de aminación reductiva.

20

25ª.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque la sal de amonio de la imina del ácido W-formil-alquenoico se transforma en la sal de un metal alcalino por tratamiento con una base alcalina y/o con un carbonato o bicarbonato alcalino.

25

26ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque la base alcalina consiste en hidrato de

30





sodio, de potasio, de litio, calcio o bario y el carbonato bicarbonato alcalino es el carbonato sódico, potásico, lítico, cálcico o bórico.

5 27ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el amoniaco se encuentra en solución acuosa en concentración del 15 % al 35 %.

28ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación es el níquel en forma de metal o sal pura soportados o "níquel Raney".

10 29ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el proceso de aminación reductiva se efectúa a una presión parcial de hidrógeno de 0,1 a 50 atmósferas.

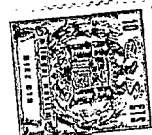
15 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el proceso de aminación reductiva se efectúa a temperaturas comprendidas entre 20 y 150°.

20 31ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el ácido *W*-amino-alquenoico se somete a un proceso de hidrogenación de los enlaces dobles olefínicos en presencia de un catalizador de hidrogenación, como el paladio soportado.

32ª.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el proceso de hidrogenación se realiza a presiones de hidrógeno de 0,1 a 150 atmósferas.

25 33ª.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el proceso de hidrogenación se efectúa a temperatura comprendida entre 30 y 200°C.

30 34ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el ácido *W*-amino-alquenoico se somete a un proceso de purificación por tratamiento de sus soluciones alcalinas con un disolvente orgánico a temperatura de 20 a



100°C.

5 35ª.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado porque el disolvente orgánico de purificación, comprende el benzol, el toluol, y los xidoles o clorobenzo-

36ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque la sal alcalina del ácido W-formil-alquenoico se transforma en aminoácido correspondiente mediante tratamiento con un ácido.

10 37ª.- Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado porque el ácido comprende al ácido carbónico y al ácido sulfúrico.

15 38ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido W-formil-alquenoico se somete a un proceso de hidrogenación de los enlaces olefínicos dobles en presencia de un catalizador de hidrogenación, como el Pd a una presión de hidrógeno de 1 a 20 atmósferas y a temperatura comprendida entre 0 y 45°C, obteniéndose el correspondiente ácido a W-formil-alcanoico.

20 39ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el cicloolefina consiste en una cicloolefina insaturada comprendida en el grupo que incluye el ciclo-dodecatrieno 1,5,9 (en cualquiera de sus formas o mezclas de forma estereoisoméricas) el ciclo-octadieno-1,5 y el ciclo-decadieno-1,5 y el ácido W-formil-alquenoico comprende el ácido 11-formil-4,8-undecadienoico, el ácido 7-formil-4-heptenoico, el ácido 9-formil-4-nonenoico y el ácido 9-formil-5-nonenoico.

30 40ª.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el ácido W-formil-alquenoico se somete a





aminación reductiva obteniéndose ácido 12-aminododecanoico o ácido 8-amino-actenico, ó ácido 10-amino-decenoico.

5 41ª.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque el ácido ω -amino-alquenoico se somete a un proceso de hidrogenación obteniéndose el correspondiente aminoácido saturado, y por el hecho de que dicho aminoácido se polimeriza obteniéndose la correspondiente poliamida saturada.

10 42ª.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el ácido ω -formil-alquenoico se somete a un proceso de reducción selectiva en el grupo formílico, obteniéndose el correspondiente ácido ω -hidroxi-alquenoico.

15 43ª.- Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado porque el ácido ω -hidroxi-alquenoico se somete a un proceso de esterificación, obteniéndose un éster insaturado.

44ª.- Procedimiento para la obtención de productos polifuncionales de cicloolefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

20 Esta Memoria consta de 47 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 3 NOV. 1975

SNIE VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI

VISCOSA S.p.A.

J. ...
Firmados L. Guota Fernández



3

ESCALA

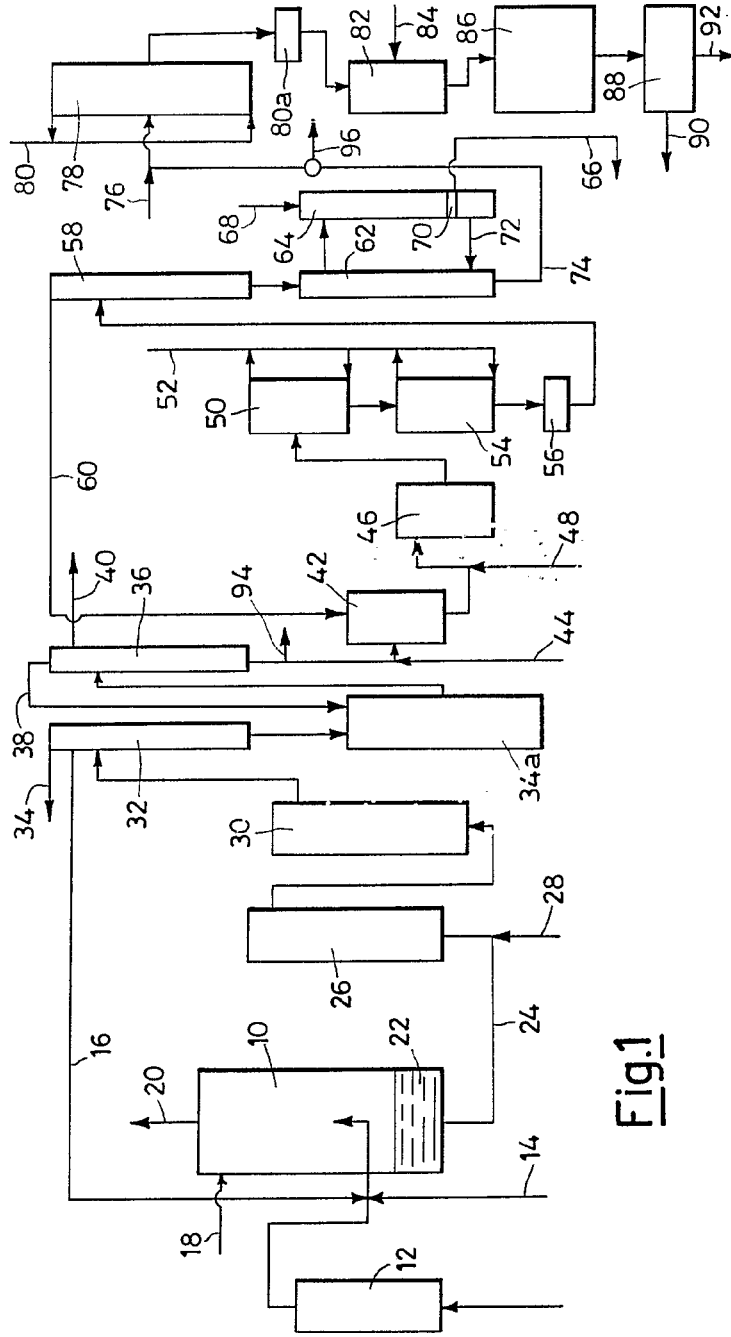


Fig.1

Madrid 3 NOV. 1975

L. FOMBEZ ACEBU Y RUBIEL
S. Firmado L. Gual Ferrández

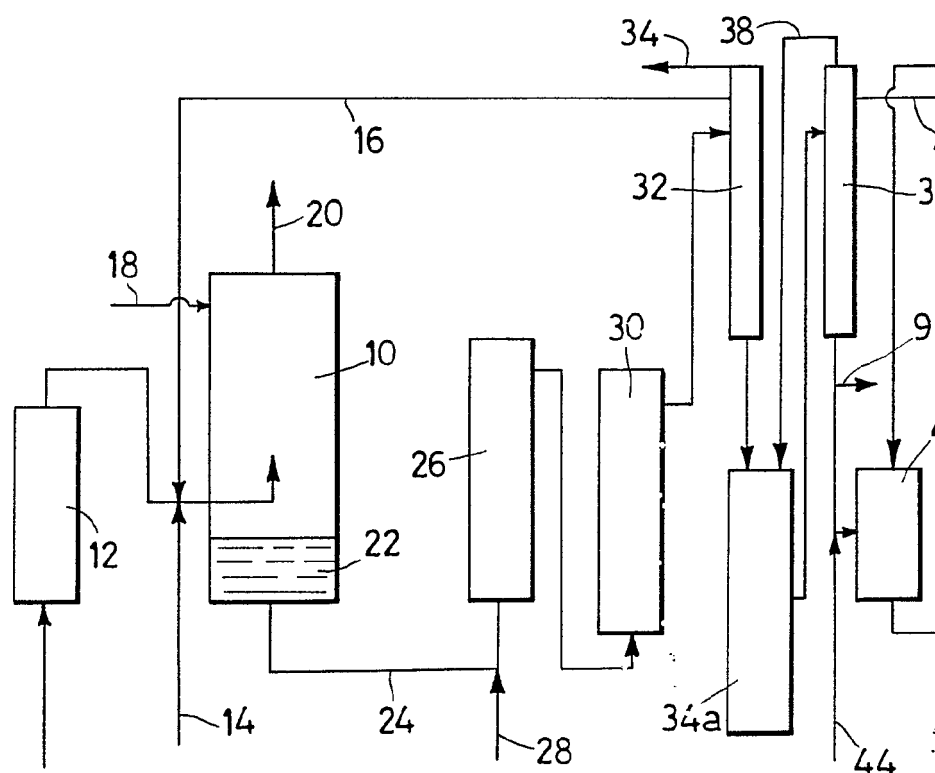
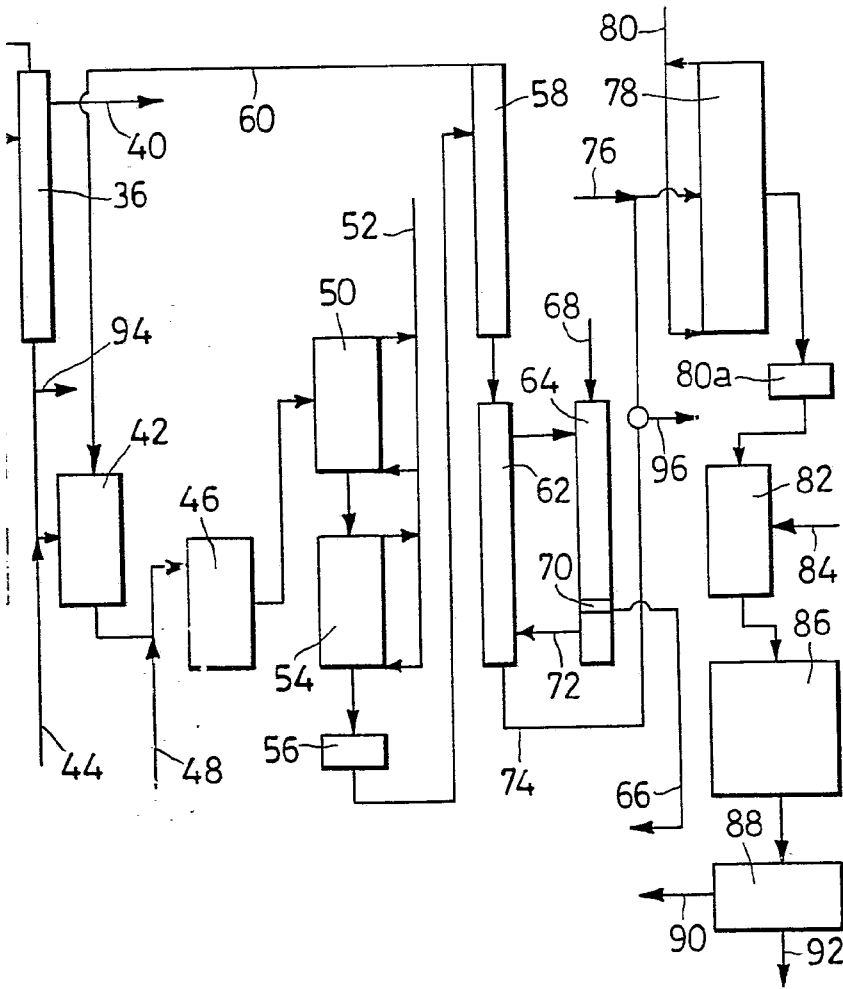


Fig.1



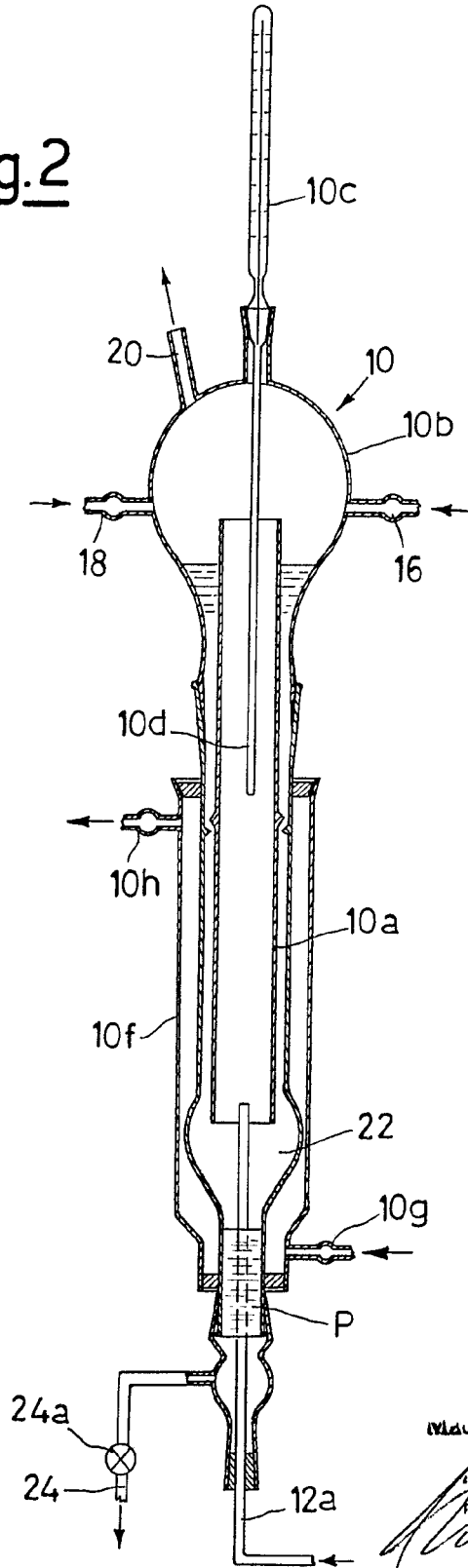
ESCALA
Variable

Madrid 3 NOV. 1975

J. GOMEZ ACEBO Y MOUDEL
S.p. Firmados L. Garcia Ferrás 222



Fig.2



ESPANA

Madrid 3 NOV. 1975

A. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ
Ingenieros de la Clase Ferrocarril



Fig.6

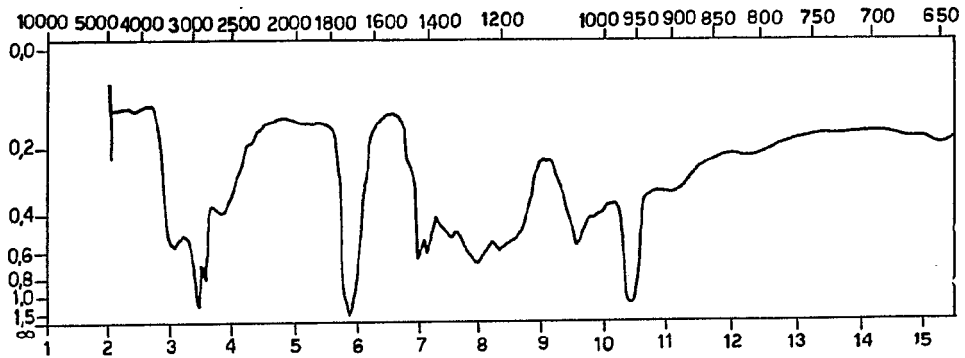
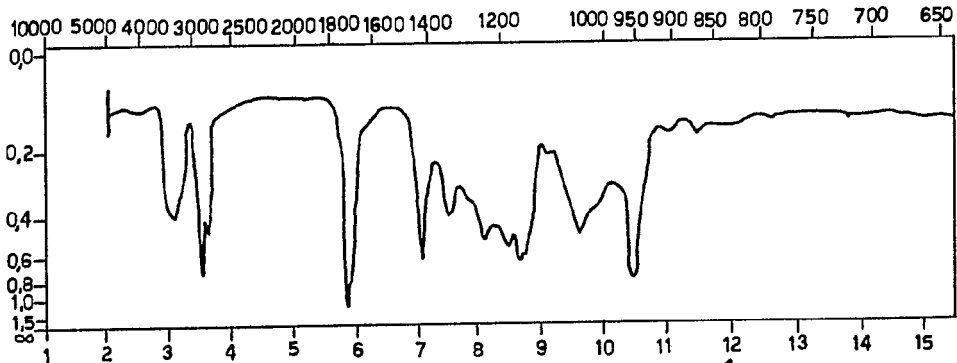


Fig.7



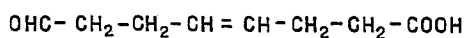
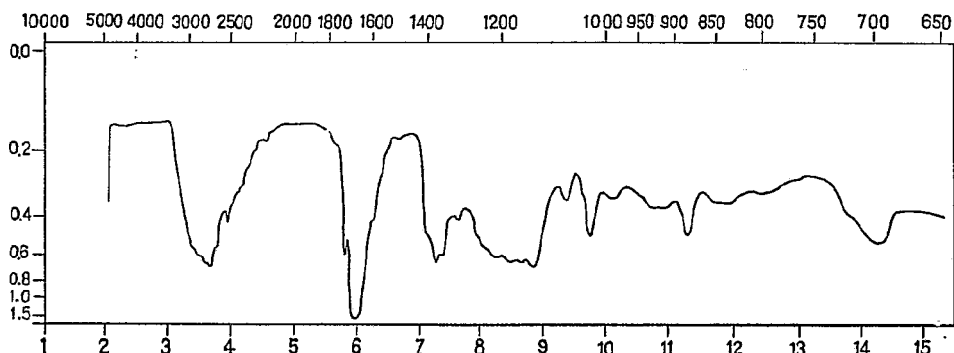
3 NOV. 1975

A. GONZALEZ PARRON Y CA
Ingenieros en Telecomunicaciones

A large, handwritten signature in dark ink is written over the typed text and extends across the bottom right of the page.



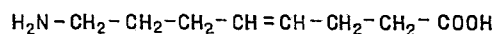
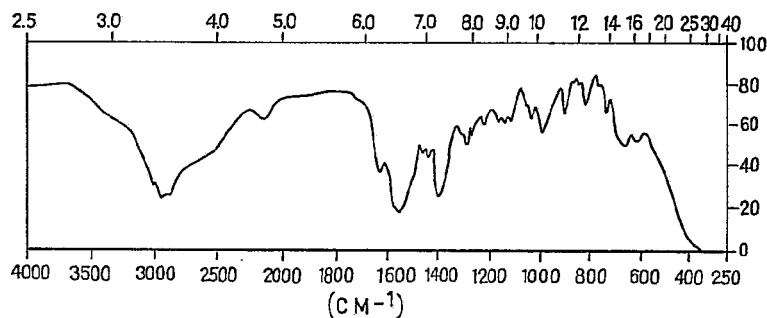
Fig. 8



T. Q. (Na Cl)

**ESCALA
VARIABLE**

Fig. 9



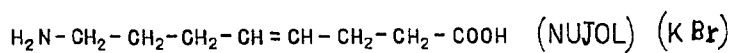
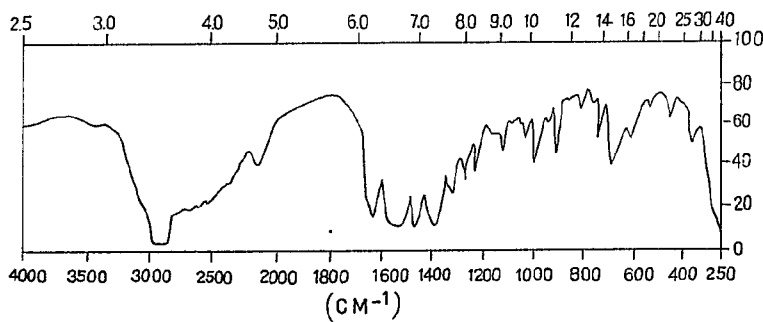
T. Q. (Na Cl)

Madrid 3 NOV. 1975

[Handwritten signature]

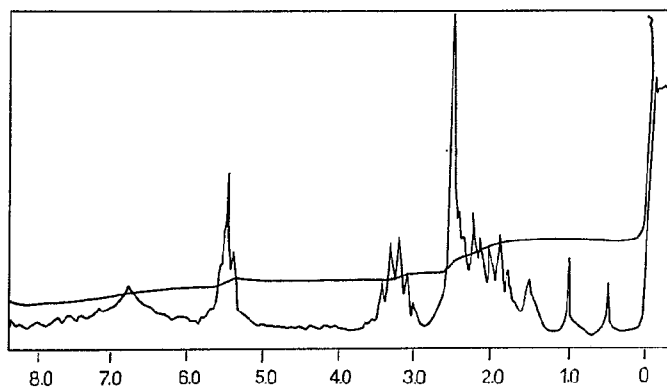


Fig. 9/A



ESCALA
VARIABLE

Fig. 10



Madrid 8 NOV. 1974

[Handwritten signature]