



ESPAÑA

(19) ES

(11) NÚMERO	43 11 94
(12) FECHA DE PRESENTACION	21 OCT. 1974

(10) A1

(CAS ES 4785)

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(22) FECHA	(23) PAIS
----------------------------------	------------	-----------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C//C02B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS ESTEREOPOLICARBOXILICOS"

(71) SOLICITANTE (S)

Henkel & Cie. GmbH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4000 - DÜSSELDORF (Alemania), Henkelstrasse 67

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Horst-Jürgen Krause

(73) TITULAR (ES)

Henkel & Cie. GmbH

(74) REPRESENTANTE

D. Jaime Isern Cuyas, Agente Propiedad Industrial Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de esta invento es un procedimiento para la preparación de ácidos estereopolicarboxílicos por reacción de las sales alcalinas de ácidos etéreocarboxílicos con anhídrido carbónico, a temperatura elevada y con presión elevada, en presencia de carbonatos alcalinos, hidroc carbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos.

Se sabe que los ácidos estereopolicarboxílicos y sus sales alcalinas constituyen buenos complejadores, especialmente para las sales de dureza del agua. A la utilización práctica de estos productos se oponía hasta ahora la circunstancia de no existir ningún procedimiento económico de preparación. Estaba pues planteada la necesidad de un procedimiento que permitiera fabricar estos compuestos en gran escala industrial.

Este problema de la preparación de ácidos estereopolicarboxílicos se ha resuelto haciendo reaccionar ácidos etéreocarboxílicos de la fórmula general



en la que

R representa un radical alquílico de 1 a 22 átomos de carbono, que puede ser de cadena lineal o ramificada y estar substituído por grupos de hidroxilo o carboxilo o interrumpido por átomos de oxígeno y

R' representa hidrógeno o un radical alquílico inferior de 1 a 4 átomos de carbono, en forma de sus sales alcalinas, con anhídrido carbónico, a temperaturas de 200 a 350° C y preferentemente de 250

a 300° C, bajo presión (preferentemente superior a 200 atmósferas absolutas), en presencia de carbonatos alcalinos, hidrocarbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos y eventualmente de catalizadores de metal pesado, así como de diluentes indiferentes, y convirtiendo eventualmente de manera conocida la sal alcalina formada de ácidos estereopolicarboxílicos en el ácido libre.

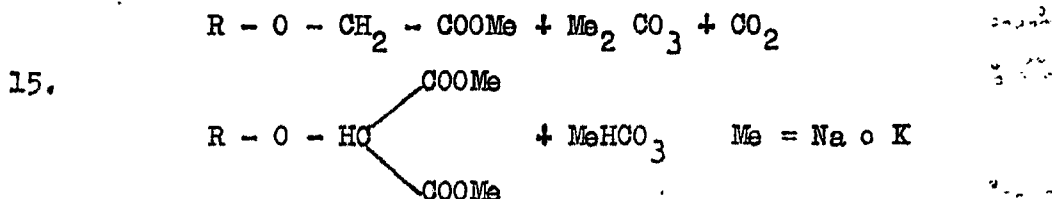
10. Por la patente alemana 1.185.602 se sabía ya la preparación de malonato potásico o respectivamente de ácido malónico por carboxilación de acetato potásico con anhídrido carbónico, bajo presión, en presencia de carbonato potásico y de catalizadores de metal pesado y a temperaturas de 300° C. Se sabía además que es posible metalizar en posición alfa sales metálicas de ácidos carboxílicos con un metal alcalino o alcalinotérreo o con sus hidruros, a temperatura elevada, y a continuación carboxilarlas. La transferencia de esta reacción con sus duras condiciones de presión y de temperatura a los lábiles ácidos estereocarboxílicos estaba descartada para el experto, pues según el conocimiento general los éteres, en la metalización a temperatura elevada, se disocian con mucha facilidad.

25. Tanto más sorprendente ha sido pues la comprobación, de acuerdo con este invento, de que las sales alcalinas de los éteres de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos de la fórmula general indicada antes pueden ser carboxiladas con gran rendimiento en presencia de carbonatos alcalinos, hidrocarbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos y anhídrido carbónico, bajo presión y manteniendo determinadas condiciones de temperatura. La carboxilación se produce en el átomo

mo de carbono que se halla en posición alfa respecto al grupo carboxílico. En los ácidos estereocarboxílicos que contienen en la molécula varios grupos carboxílicos puede producirse una carboxilación en todos los átomos de carbono

5. que se hallan en posición alfa respecto al grupo carboxílico o tan sólo en un átomo de carbono que se halle en posición vecina a un grupo carboxílico. El grado de transformación de la carboxilación depende en tal caso ampliamente de las condiciones elegidas para la reacción.

10. La carboxilación de los ácidos estereocarboxílicos que se han de transformar se desarrolla, en presencia de carbonato alcalino, según la ecuación reaccional siguiente:



- El carbonato alcalino sirve en esta reacción como agente desprotonador y al mismo tiempo para neutralizar y estabilizar el grupo carboxílico que se origina. Para conseguir buenos rendimientos de ácidos estereopolicarboxílicos es por tanto conveniente incluir por cada grupo carboxílico cantidades estequiométricas a lo menos, de carbonato alcalino. Sin embargo, se emplea más ventajosamente cierto exceso de carbonato alcalino. Lo mismo rige para la carboxilación de los ácidos estereocarboxílicos en presencia de hidrocarbonato alcalino o de hidróxido alcalino.
- 20.
- 25.

En concepto de materias de partida para la preparación según este invento de los ácidos estereopolicarboxílicos entran en cuenta todos los ácidos estereocarboxílicos

- que cumplen los requisitos de la fórmula general indicada antes. Como ejemplos de tales compuestos aptos para la carboxilación cabe citar las sales alcalinas del ácido metilglicólico, del ácido etilglicólico, del ácido butilglicólico, del ácido laurilglicólico y del ácido alquil (C_{12-18})-glicólico y los productos de la esterificación del ácido glicólico con compuestos de adición de óxido de etileno a alcoholes (en particular a alcoholes grasos), como, por ejemplo, éter de alcohol láurico + ácido 2 $\ddot{A}O$ -glicólico, éter de alcohol mirístico + ácido 3 $\ddot{A}O$ -glicólico y éter de alcohol esteárico + ácido 6 $\ddot{A}O$ -glicólico, y asimismo del ácido diglicólico, del ácido etilen-bis-glicólico y del éter de ácido láctico del ácido glicólico. En calidad de metales alcalinos entran en cuenta primordialmente en estas sales el potasio y el sodio. Por otra parte, las sales alcalinas de ácidos estereocarboxílicos empleadas como materias de partida para el procedimiento de este invento deben hallarse en el estado más seco que sea posible, porque conviene evitar la reacción en presencia de grandes cantidades de agua.

La preparación de las sales alcalinas de ácidos estereocarboxílicos empleadas como materias de partida en este procedimiento puede realizarse por métodos conocidos en la literatura y no constituye objeto de este invento.

- Entre las sales apropiadas de los ácidos estereocarboxílicos han demostrado ser las más favorables las sales potásicas, y más precisamente en combinación con el carbonato potásico. Pero también son utilizables todas las otras combinaciones, como sales sódicas con carbonato potá-

- sico, hidrocarbonato potásico o hidróxido potásico, sales potásicas con carbonato sódico, hidrocarbonato sódico o hidróxido sódico y sales sódicas con carbonato sódico, hidrocarbonato sódico o hidróxido sódico, lo mismo que las
5. mezclas de los carbonatos alcalinos, hidrocarbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos.

- Las sales alcalinas de los ácidos etereocarboxílicos se hacen reaccionar según este invento en presencia de carbonatos alcalinos, hidrocarbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos con anhídrido carbónico, bajo presión.
10. Esta puede variar aquí dentro de límites muy amplios. La reacción deseada puede alcanzarse ya actuando con sobrepresión relativamente baja; por ejemplo, alrededor de 10 a 50 atmósferas absolutas. Pero para conseguir buenos rendimientos es por lo general conveniente aplicar una presión de
15. anhídrido carbónico de más de 200 atmósferas absolutas a la temperatura de la reacción. Hacia arriba, la presión está limitada únicamente por el equipo de que se disponga. Puede ser de 1000 a 2000 atmósferas absolutas y más, y se la
20. puede crear por medio de bombas o compresores apropiados. En los ensayos de laboratorio se puede proceder llenando con anhídrido carbónico, líquido o sólido, el matraz de reacción enfriado y evacuado. El anhídrido carbónico, lo mismo que las demás materias coadyuvantes, puede hacerse
25. circular en circuito.

La temperatura de reacción es muy crítica en este procedimiento, pues se ha de evitar la descomposición de los ácidos etereocarboxílicos. Para conseguir una reacción suficientemente rápida para los fines técnicos, se ne-

cesitan temperaturas por encima de 200°C. Pero a ser posible la temperatura de la reacción no debiera superar la de 350°C, a menos que al mismo tiempo no se contrarreste la descomposición empleando presiones altísimas. Como intervalo de temperatura preferido se han establecido las temperaturas de 250 a 300°C. La temperatura óptima para la reacción depende del grado respectivo de la carboxilación deseada, así como de la naturaleza de los ácidos estereocarboxílicos utilizados y del tipo de metales alcalinos utilizados.

La reacción requiere sólo breve tiempo; pero para partidas grandes, a causa del tiempo necesario para el calentamiento y el enfriamiento, pueden requerirse también varias horas. De paso hay que cuidarse de excluir durante el calentamiento de la preparación recalentamientos locales que podrían conducir a una descomposición. Por este motivo debe evitarse un calentamiento demasiado rápido. En general son suficientes tiempos de reacción de 1 a 3 horas.

Para la realización de la reacción es necesaria, como indica la ecuación reaccional expuesta antes, la presencia de agentes aceptores de ácido que neutralicen y estabilicen los grupos carboxílicos recién formados. Para este fin sirven los carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos que se incluyen, y preferentemente el carbonato potásico. Los agentes aceptores de ácido deben hallarse, como ya se ha dicho, en cantidades estequiométricas por lo menos. Más ventajoso es, sin embargo, incluirlos en cierto exceso.

El agua y el oxígeno deben excluirse ampliamente

en este procedimiento, como en todas las síntesis metalo-orgánicas, sinhan de alcanzarse rendimientos buenos; en ocasiones pueden añadirse agentes que combinen el agua.

5. El agua de reacción que se origina con el empleo de hidrocarbonato alcalino o hidróxido alcalino puede excluirse reemplazando en el curso de la reacción continua o discontinuamente el gas suprayacente por anhídrido carbónico seco.

10. La reacción conforme a este invento es influida catalíticamente por una serie de metales o compuestos metálicos. Metales apropiados son, por ejemplo, el hierro, el bismuto, el zinc, el níquel, el cobre, el cadmio, el titanio y el bromo, que pueden incluirse tales como son o en forma de sus óxidos o sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, como, por ejemplo, en forma de carbonatos, bicarbonatos, haluros, sulfatos, acetatos, formiatos, oxalatos o sales de ácido graso. Se ha revelado especialmente ventajoso para la reacción de este invento el empleo de polvo de hierro y de polvo de zinc como catalizador.
- 15.

20. La cantidad del catalizador puede variar dentro de amplios límites, de 0 a 15 % en peso, y ás preferentemente de 0,5 a 5 % en peso respecto a la mezcla reaccional.

25. Se ha demostrado además ventajoso agregar a la mezcla reaccional materias indiferentes de gran superficie, como, por ejemplo, kieselgur, ácido silícico finamente dividido, coque pulverizado u óxido de aluminio finamente dividido, para mejorar las propiedades mecanicofísicas de la mezcla e impedir un eventual engrumecimiento. Con ello se facilita considerablemente la realización técnica del pro-

cedimiento. La cantidad de los aditivos indiferentes puede variar dentro de límites amplísimos y se determina en primer término según la índole del equipo que se emplee.

5. Por último, la reacción puede efectuarse también en presencia de un diluyente indiferente, como, por ejemplo, benceno, naftalina, difenilo, éter difenílico o aceite de parafina. La cantidad del diluyente se elige de conveniencia de modo que se obtenga una mezcla bombeable.

10. La realización del procedimiento de este invento puede efectuarse en forma discontinua o en forma continua. Así, por ejemplo, puede actuarse por el método del lecho fluente o por el método de la capa turbulenta. Si se actúa en forma discontinua es conveniente emplear como recipientes para la reacción autoclaves agitadoras o autoclaves de rodadura.
- 15.

20. El tratamiento final de la mezcla reaccional puede efectuarse disolviendo en agua toda la mezcla y separando por filtración los componentes insolubles, como el catalizador y los aditivos indiferentes. De la solución acuosa pueden obtenerse, por acidificación con ácidos minerales o por tratamiento con un cambiador de cationes en forma ácida y elaboración final consecutiva por los métodos usuales, los ácidos etereopolicarboxílicos producidos.

25. Los ácidos etereopolicarboxílicos resultantes pueden emplearse con muy buen éxito como complejadores. En muchos casos, especialmente para el empleo como complejadores para la dureza del agua en los agentes detergentes y limpiadores, no hay necesidad de fabricar los ácidos etereopolicarboxílicos libres, sino que pueden utilizarse igualmen-

te bien sus sales alcalinas. También es posible emplear sin más, después de separarlas del catalizador y de las materias indiferentes, las mezclas de productos obtenidas por el procedimiento de este invento.

5. Los ejemplos que siguen explicar el invento más detalladamente, pero sin establecer limitación.

EJEMPLOS

10. En los ejemplos que a continuación se exponen se actúa, salvo cuando se indica otra cosa, de la manera siguiente: se molieron íntimamente en un molino de bolas las materias de partida anhídras, desecadas, y se las calentó bajo presión de anhídrido carbónico en una autoclave de alta presión de 500 cc de cabida.

15. Por "presión inicial" se entiende la presión de anhídrido carbónico en la autoclave antes de empezar el calentamiento. No obstante, teniendo en cuenta la temperatura crítica del anhídrido carbónico, esta presión se ajustó en todos los casos a 50° C. Por "presión final" se entiende la presión máxima observada a la temperatura de reacción de que se trate.

20. En muchos casos se aplicó a la autoclave un colector de vidrio. Esto se indica cada vez en los ensayos que siguen.

25. Para la elaboración final de la mezcla reaccional se disolvió el producto bruto en agua y se le filtró en caliente. Después del enfriamiento se trató el filtrado, para acidificarlo, con un cambiador de cationes granulado, en forma ácida, mientras se agitaba, con lo cual el anhídrido carbónico pudo escapar sin espumación perturbadora. A

continuación se separó por filtración el cambiador de iones y se hizo pasar la solución acuosa de los ácidos estereopolicarboxílicos, para la conversión completa en la forma ácida, por una columna fresca cambiadora de cationes. El eluato se evaporó en vacío hasta sequedad. El rendimiento total de los ácidos estereopolicarboxílicos obtenidos de este modo corresponde a la composición analítica de la mezcla reaccional.

10. La composición analítica de los ácidos estereopolicarboxílicos obtenidos se determinó, después de esterificar los ácidos con diazometano para formar los ésteres metílicos, por cromatografía gaseosa de estos ésteres metílicos. De las fracciones individuales puras obtenidas por destilación o por cromatografía gaseosa se averiguaron los datos analíticos acostumbrados.

15. En las tablas de los ejemplos que siguen, los diversos símbolos o siglas tiene el significado siguiente:

Pres. in = Presión inicial de anhídrido carbónico en atmósferas absolutas, medida a 50° C.

20. Pres . f = Presión final de anhídrido carbónico a la temperatura de reacción de que se trate

Tem. = Temperatura de reacción en °C, medida en el espacio gaseoso

25. Comp. T.Ac % = Composición del total de ácidos carboxílicos de la mezcla reaccional, %

DG = Acido diglicólico

OMT = Acido carboximetiltartrónico
(ácido 2-oxa-1,1,3-propan-tricarboxílico)

DT = Acido ditartrónico

(ácido 2-oxa-1,1,3,3-propantetracarboxílico)

- DOE = Acido dodeciloxiacético
MS + N = Acido malónico + productos secundarios
DOM = Acido dodeciloximalónico
5. A-b-G = ácido etilen-bis-glicólico
ADEM = Acido etandioxi-1-acético-2-malónico
A-b-t = Acido etilen-bis-tartrónico
M-d-G = Acido metil-diglicólico
OBTC = Acido 2-oxabutan-1,1,3-tricarboxílico
10. N = Productos secundarios

Ejemplos 1 a 11 (Colector de vidrio) y 12 a 18

Preparación: 21,0 g de sal potásica del ácido diglicólico
(0,1 mol)

15. 78,0 g de carbonato potásico anhidro
(0,56 moles)
8,0 g de ácido silícico finamente dividido
o respectivamente sin este aditivo y
1,0 g de catalizador o respectivamente
sin catalizador.

20. La duración del calentamiento hasta la temperatura de reacción está indicada en horas junto con la temperatura respectiva.

Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla I que sigue:

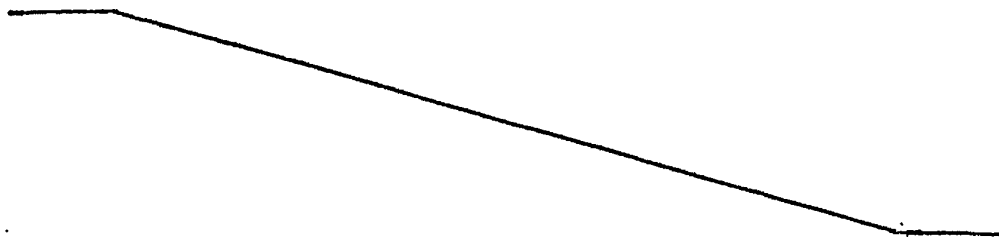


TABLA I

Ej.	Pre- sión ini- cial	Pre- sión final	Temp. °C Dura ción h	Catalizador	Aditivo	Comp. T. Ac %
1	300	900	200 3	Fe en polvo 1 g	ácido silícico 8 g	100 de DG
2	250	790	250 3	"	"	96,3 de DG; 3,7 de CMT
3	245	740	260 3	"	"	54,3 de DG; 36,4 de CMT; 2,4 de DT; 6,9 de MS+N
4	230	780	270 3	"	"	15,0 de DG; 53,1 de CMT; 19,2 de DT; 12,7 de MS+N
5	230	800	275 3	"	"	10,3 de DG; 50,0 de CMT; 19,7 de DT; 20,0 de MS+N
6	220	735	280 3	"	"	6,8 de DG; 39,8 de CMT; 9,4 de DT; 44,0 de MS+N
7	220	910	290 3	"	"	23, de DG; 17,1 de DMT; 6,7 de DT; 53,2 de MS+N
8	230	1050	300 3	"	"	39,2 de DG; 5,3 de CMT; 8,1 de DT; 47,4 de MS+N
9	85	240	275 3	"	"	33,9 de DG; 55,4 de CMT; 6,5 de DT; 4,2 de MS+N
10	100	345	275 3	"	"	18,6 de DG; 54,8 de CMT; 13,6 de DT; 13,0 de MS+N
11	230	800	275 3	Zn en polvo 1 g	"	12,9 de DG; 44,4 de CMT; 10,6 de DT; 32,1 de MS+N
12	250	1050	265 3	Fe en polvo 1 g	"	58,3 de DG; 28,6 de CMT; 10,2 de DT; 2,9 de MS+N
13	240	750	270 3	"	"	40,4 de DG; 44,0 de CMT; 2,4 de DT; 13,2 de MS+N
14	240	800	270 3	sin	"	11,5 de DG; 46,9 de CMT; 12,6 de DT; 29,0 de MS+N
15	250	1020	270 3	Fe en polvo 1 g	sin	9,0 de DG; 46,5 de CMT; 19,1 de DT; 25,4 de MS+N
16	240	850	270 3	Cu en polvo 1 g	8 g	43,9 de DG; 35,2 de CMT; 20,9 de MS+N

TABLA I (Cont.)

Ej.	Pre- sión ini- cial	Pre- sión final	Temp. °C Dura ción h	Catalizador	Aditivo	Comp. T. Ac %
17	240	850	270 3	par Cu-Zn 1 g	ácido si- lícico 6 g	15,9 de DG; 43,9 de CMT; 4,2 de DT; 29,0 de MS+N
18	240	880	270 3	CaO 1 g	4 g	18,7 de DG; 49,6 de CMT; 3,2 de DT; 22,2 de MS+N

EJEMPLO 19

5. Preparación: 21,0 g de sal potásica del ácido diglicó-
lico (0,1 mol)
60,0 g de carbonato sódico anhidro
(0,56 moles)
8,0 g de Aerosil y
1,0 g de hierro en polvo.

El resultado del ensayo se expone en la Tabla II.

EJEMPLO 20

10. Preparación: 17,8 g de sal sódica del ácido diglicó-
lico (0,1 mol)
60,0 g de carbonato sódico anhidro
(0,56 moles)
8,0 g de Aerosil y
15. 1,0 g de hierro en polvo.

El resultado del ensayo se expone en la Tabla II
que sigue:



TABLA II

Ej.	Presión inicial	Presión final	Temp. °C Duración h	Comp. T. Ac %
5.	19	250	270 3	65,6 de DG; 33,1 de CMT; 0,8 de DT; 0,5 de MS+N
	20	240	270 3	90,4 de DG; 9,6 de CMT

EJEMPLO 21

10. Preparación: 19,8 g de sal potásica del ácido etilen-
-bis-glicólico (0,078 moles)
86,0 g de carbonato potásico anhídrido
(0,62 moles)
8,0 g de Aerosil y
15. 1,0 g de hierro en polvo.

	Presión inicial	Presión final	Temp. °C Duración h	Comp. T. Ac %
20.	240	1050	270 3	11,9 de AbG; 35,0 de ADEM; 52,9 de AbT; 0,2 de N

EJEMPLO 22

25. Preparación: 22,4 g de sal potásica del ácido metil-
-diglicólico (ácido carboximetil-
-láctico) (0,1 mol)
82,9 g de carbonato potásico anhídrido
(0,6 moles)
8,0 g de Aerosil y
1,0 g de hierro en polvo

	<u>Presión inicial</u>	<u>Presión final</u>	<u>Temp. °C</u> <u>Duración h</u>	<u>Comp. T. Ac %</u>
c 5.	240	800	270 3	29,5 de M-d-G, 52,3 de OBTC, 18,2 de N

EJEMPLOS 23 y 24

Preparación: 14,1 g de sal potásica del ácido dodecil-oxi-acético (0,05 moles)
10,5 g de carbonato potásico anhidro (0,075 moles) y
2,0 g de Aerosil.

	<u>Ejem plo</u>	<u>Presión inicial</u>	<u>Presión final</u>	<u>Temp. °C</u> <u>Duración h</u>	<u>Comp. T. Ac %</u>
15.	23	260	830	290 3	84,9 de DOE; 14,8 de DOM 0,3 de N
	24	270	1040	270	73,8 de DOE; 26,0 de DOM

EJEMPLO 25

Preparación: 21,0 g de sal dipotásica del ácido diglicólico (0,1 mol) y
20,9 g de carbonato potásico anhidro.

	<u>Presión inicial</u>	<u>Presión final</u>	<u>Temp. °C</u> <u>Duración h</u>	<u>Comp. T. Ac %</u>
25.	270	1050	270 3	26,2 de DG; 50,3 de CMT 14,0 de DT; 9,5 de MS+N

EJEMPLO 26

Preparación: 21,0 g de sal dispotásica del ácido diglicólico (0,1 mol)

12,0 g de hidrocbonato potásico
(0,12 moles) y
4,0 g de Aerosil.

- Primeramente se calienta la mezcla a 270°C duran-
5. te dos horas. Luego se suelta el anhídrido carbónico exis-
tente en la autoclave y se le reemplaza por anhídrido car-
bónico fresco hasta una presión de 150 atmósferas absolu-
tas a 255°C. Por último, se vuelve a calentar la mezcla a
270°C, durante una hora.

10. =====

Presión inicial	Presión final	Temp. °C Duración h	Comp. T. Ac %
270 (50°C)	980	270 ; 2	59,3 de DG; 36,1 de CMT
150 (260°C)	190	270 ; 1	3,8 de DT; 0,8 de N

=====

15.

EJEMPLO 27

Preparación: 21,0 g de sal dipotásica del ácido digli-
cólico (0,1 mol)
30,0 g de hidrocbonato potásico
(0,3 moles) y
20. 4,0 g de Aerosil.

Se calienta la mezcla a 270°C por un total de
3 horas, reemplazando al cabo de dos horas, igual que en
el Ejemplo 26, el anhídrido carbónico primitivo por anhi-
25. drido carbónico fresco.

=====

Presión inicial	Presión final	Temp. °C Duración h	Comp: T. Ac %
270 (50°C)	880	270 ; 2	48,5 de DG; 45,8 de CMT
150 (260°C)	190	270 ; 1	5,1 de DT; 0,6 de M

=====

EJEMPLO 28

Preparación: 21,0 g de sal dipotásica del ácido diglicólico (0,1 mol)
8,3 g de hidróxido potásico al 88%
(0,15 moles) y
5,0 g de Aerosil.

5.

Igual que en el Ejemplo 26, después de dos horas a 270°C se reemplaza el anhídrido carbónico existente en la autoclave por anhídrido carbónico fresco.

10.

Presión inicial	Presión final	Temp. °C	Duración h	Comp. T. Ac %
270 (50°C)	1030	270 ; 2	67,1 de DG; 31,2 de CMT	
150 (255°C)	190	270 ; 1	1,2 de DG; 0,5 de N	

15.

EJEMPLO 19

Preparación: 17,8 g de sal disódica del ácido diglicólico (0,1 mol)
8,3 g de carbonato potásico anhidro y
4,0 g de Aerosil.

20.

La prueba se efectúa como en el Ejemplo 26.

Presión inicial	Presión final	Temp. °C	Duración h	Comp. T. Ac %
270 (50°C)	950	270 ; 2	83,3 de DG; 15,0 de CMT	
150 (260°C)	170	270 ; 1	2,7 de N	

25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivin-

ciones.

1.- Procedimiento para la preparación de ácidos estereopolicarboxílicos, caracterizado por hacerse reaccionar con anhídrido carbónico ácidos estereocarboxílicos de la fórmula general

5.



en la que

10. R representa un radical alquílico de 1 a 22 átomos de carbono, que puede ser de cadena lineal o ramificada y estar substituído por grupos de hidroxilo o carboxilo o interrumpido por átomos de oxígeno y

R' representa hidrógeno o un radical alquílico inferior de 1 a 4 átomos de carbono,

15. en forma de sus sales alcalinas, a temperaturas de 200 a 350°C y preferentemente de 250 a 300°C, bajo presión (preferentemente superior a 200 atmósferas absolutas) en presencia de carbonatos alcalinos, hidrocarbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos y eventualmente de catalizadores de metal pesado, así como de diluentes indiferentes, y convertirse eventualmente de manera conocida en el ácido libre la sal alcalina formada del ácido estereopolicarboxílico.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los ácidos estereocarboxílicos de partida se emplean en forma de sus sales potásicas.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de carbonato potásico.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado en que la reacción se efectúa con exclusión de cantidades apreciables de agua y de oxígeno.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de hierro en polvo, como catalizador.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de zinc en polvo, como catalizador.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la cantidad del catalizador es de 0 a 15% en peso, y preferentemente de 0,5 a 5% en peso, respecto a la mezcla reaccional.

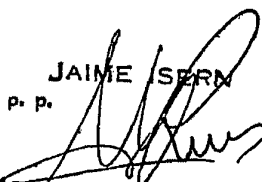
8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por actuarse en presencia de diluentes sólidos o líquidos.

9.- Procedimiento para la preparación de ácidos estereopolicarboxílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 OCT. 1974

P.a.

JAIME SERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA