

Int. Cl.:	C07C

439894

CONCEDIDA

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

28 OCT. 1976

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO GLICOLICO Y SUS POLIMEROS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido glicólico; en particular se refiere a un procedimiento útil para preparar ácido glicólico y sus polímeros a partir de formaldehído.

5. El ácido glicólico es un intermediario interesante para la síntesis de etilenglicol. Además se utiliza útilmente en la desincrustación y pulido de superficies metálicas debido a su poder acomplejante frente a los iones de muchos metales pesados.
10. Se utiliza también en algunas formulaciones de

detergentes sintéticos; además, el ácido glicólico se utiliza en la tintura de la lana y el nylon.

5. Se sabe ya como obtener el ácido glicólico de formaldehído mediante carbonilación en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas elevadas y altas presiones de CO (200 - 300°C; alrededor de 700 atmósferas).

10. Ahora se ha descubierto que es posible obtener elevados rendimientos de ácido glicólico llevando a cabo la carbonilación de formaldehído bajo condiciones de temperatura y presión menos severas, utilizando un particular medio de reacción y catalizadores apropiados.

15. El objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de ácido glicólico y sus polímeros a partir de formaldehído que consiste en hacer reaccionar formaldehído con monóxido de carbono en H_2SO_4 concentrado como medio reaccional, en presencia de catalizadores a base de compuestos de Cu (I) o de Ag, a una temperatura comprendida entre 0° y 90°C y a una presión comprendida entre 0,1 y 30 atmósferas.

20. Al término de la reacción puede obtenerse, además de ácido glicólico, sus polímeros.

Puede utilizarse formaldehído ya sea en solución acuosa concentrada o en forma de sus polímeros cíclicos o lineales (por ejemplo, trioxano, polioximetileno).

25. Los catalizadores utilizados en el procedimiento según este invento se preparan haciendo que el sistema, constituido por ácido sulfúrico y compuestos de Cu (I) o Ag, absorba CO.

Entre los compuestos de Cu (monovalente) se utiliza,

de preferencia, el óxido de cobre; entre los compuestos de Ag los preferidos son sulfato, acetato y carbonato de plata.

5. En lugar de los compuestos de Cu (I) es posible utilizar también compuestos de Cu (II) asociados a una cantidad equivalente de Cu metálico: por ejemplo cobre en polvo asociado con CuO.

10. La concentración de ácido sulfúrico en la masa reaccional está comprendida entre 50 y 100%; la relación molar entre formaldehído alimentado y H₂SO₄ alimentado puede ser 1:1.

La relación molar entre metal⁺/ácido sulfúrico no es crítica y puede variar sobre una gama muy amplia: por ejemplo de 0,001 a 0,1.

15. El procedimiento según este invento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C, estando comprendida la temperatura preferida entre 20° y 60°C, cuando se utilizan catalizadores a base de Cu y entre 20-80°C cuando se utilizan catalizadores a base de Ag.

20. La presión utilizada cuando se lleva a cabo el procedimiento no es un parámetro crítico; por lo general es baja, comprendida entre 0,1 y 30 atmósferas.

25. Según el presente invento se hace que el sistema, constituido por ácido sulfúrico concentrado y un compuesto de cobre o de plata, absorba, bajo agitación, monóxido de carbono. A continuación se alimenta formaldehído en forma de una solución acuosa concentrada o de su polímero cíclico o lineal junto con CO : la cantidad de monóxido de carbono alimentada corresponde, sustancialmente, a la cantidad estequiométrica necesaria para formar ácido glicólico.

Al término de la reacción se diluye la masa con agua; el producto polimérico, cuando existe, que tiene el peso molecular mas elevado se recupera mediante filtración.

5. Después de eliminar el ión sulfúrico se recupera el ácido glicólico junto con sus polimeros que tienen el peso molecular mas bajo mediante evaporación de las soluciones acuosas.

10. El procedimiento según el presente invento ofrece varias ventajas: la ventaja principal consiste en que la reacción puede llevarse a cabo bajo condiciones operativas particularmente blandas, de lo que resulta una reducción de los costos, de los problemas de corrosión, etc.

Los ejemplos siguientes se ofrecen para ilustrar con mayor detalle el presente invento industrial.

15. EJEMPLO 1.

20. Se introducen 111 cc de H_2SO_4 al 96% en peso en un matraz de vidrio Pyrex, 500 cc de capacidad, y equipado con termómetro, agitador, bureta para gas y tubos de alimentación; se sustituye el CO por aire y se termorregula la masa a 30°C; a continuación se adicionan 2,86 g de Cu_2O (0,02 moles).

25. Bajo intensa agitación se alimenta gradualmente CO de la bureta, a la presión del ambiente, a medida que prosigue la absorción. Se absorben 1070 Nml de CO en 35 minutos: luego se alimentan 40 cc de una solución acuosa de formaldehído al 38% (peso/volumen) a una velocidad de flujo de 12 cc/h. Al término de la alimentación de formaldehído se deja que prosiga la absorción de CO; se detiene al cabo de unas 13 horas (se absorben 10.850 Nml). Luego se vierte la masa

de la reacción en 500 cc de agua y hielo y se filtra la parte insoluble constituida por polímeros superiores que el ácido glicólico.

5. Después de la precipitación del ácido sulfúrico como sal de bario y eliminación de los cationes presentes en la solución mediante percolación sobre resina Dowex 50W, se recupera el ácido glicólico junto con sus polímeros inferiores mediante evaporación del agua.

10. Se obtienen en total 32,8 g de ácido glicólico (calculado como monómero), siendo el rendimiento de 85,4% calculado sobre el formaldehído alimentado.

EJEMPLO 2

15. Se opera como en el ejemplo 1, pero en lugar de óxido cuproso se utiliza 1,6 g de óxido cúprico (0,02 moles) y 1,3 g de cobre en polvo (0,0205 g átomos), obteniéndose así carbonilo de Cu mediante absorción de 1000 Nml de CO en 90'. A continuación se alimentan, durante dos horas y bajo agitación a 30°C, 11,9 g de trioxano (0,396 moles calculado como formaldehído) disueltos en 12 cc de ácido acético glacial.
20. La absorción de CO prosigue todavía durante una hora. Durante la fase de carbonilación del trioxano se absorben 3200 Nml de CO.

La masa reaccional se vierte en 500 cc de H₂O y hielo.

25. Operando de igual modo al del ejemplo 1 se obtienen 27 g de ácido glicólico calculado como monómero, (rendimiento = 89,7%).

EJEMPLO 3.

Se prepara carbonilo de Cu según el procedimiento

del ejemplo 1. Luego se alimentan, durante 100 minutos, 23,8 g de polioximetileno (título en formaldehído = 95%; 0,754 moles, calculado como formaldehído). La absorción de CO prosigue, en total, durante 12 horas; durante esta etapa se absorben 15.600 Nml de CO.

Operando según el ejemplo 1 se recuperan 50,5 g de ácido glicólico y sus polímeros, siendo el rendimiento igual al 88% de ácido glicólico calculado como monómero.

Los polímeros que tienen el peso molecular mas elevado constituyen alrededor del 12% del producto recuperado.

EJEMPLO 4.

Se opera inicialmente como se ilustra en el ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura es de 35°C y que, en lugar de óxido cuproso, se utilizan 6,24 g de Ag_2SO_4 (0,02 moles): de este modo se absorben, durante 5 minutos, 12. Nml de CO.

Luego se alimentan, durante 7 horas, 50 g de trióxano (1,67 moles calculado como formaldehído). Durante este periodo de tiempo se absorben 21.600 Nml de CO. A continuación se eleva la temperatura a 45°C y se mantiene durante 6 horas. Se absorben 4.820 Nml mas de CO. Por último se lleva la temperatura a 55°C y mantiene durante las últimas 8 horas del periodo reaccional : se absorben 3.360 Nml mas de CO.

Se vierte la masa reaccional en 500 cc de agua y hielo.

Se separa un producto sólido mediante centrifugación.

La solución restante, después de tratamiento con HCl, para producir la precipitación del ión de Ag^+ , y con

$\text{Ba}(\text{OH})_2$, para producir la precipitación de H_2SO_4 , se filtra sobre una columna de resina Dowex 50W y se evapora: de este modo se recuperan 73,5 g de ácido glicólico (calculado como monómero).

5. Se suspende el sólido centrifugado en H_2O y se trata también con HCl (se recupera el 70% del total de Ag) y $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Por último se evapora la solución resultante hasta sequedad, obteniéndose así 23 g de ácido glicólico (calculado como monómero).

10. En total se obtienen 96,5 g de ácido glicólico. El rendimiento es del 76% (calculado sobre el trioxano alimentado).

EJEMPLO 5.

15. Se lleva a cabo la prueba siguiente utilizando un equipo apropiado para efectuar una transferencia de masa mejorada, con respecto a las pruebas precedentes, con miras a obtener una mejor cinética.

20. A una solución de 25 g de Ag_2SO_4 en 165 cc de H_2SO_4 al 96%, después de absorción de 180 Nml de CO a 50°C, se adicionan, por partidas, 30 g de polioximetileno (contenido de formaldehído = 95%, 0,95 moles, calculado como formaldehído).

25. En unas 4 horas a 50°C se absorben 21.100 Nml de CO; al término de la reacción se vierte la masa en 500 cc de agua y hielo; el producto sólido se separa mediante centrifugación. La recuperación del ácido glicólico y sus polímeros se efectúa eliminando la mayor parte del ión sulfúrico como sulfato sódico decahidrato y las cantidades restantes como sulfato de bario.

El ácido glicólico recuperado asciende a 61 g cal-

culado como monómero, correspondiente a un rendimiento del 84,5% calculado sobre el polioximetileno alimentado.

EJEMPLO 6

5. En una autoclave Harstelloy con una capacidad de 500 cc, equipada con agitador y sistema de regulación térmica se alimentaron 200 cc de H_2SO_4 al 96% en peso, 0,62 g de Ag_2SO_4 y 20 atmósferas de CO. Después de agitar durante 30 minutos a 80°C se introdujo en dicha autoclave una solución
10. reción preparada de 30 g de polioximetileno (título de formaldehído = 95% - 0,95 moles calculado como formaldehído) en 150 cc de H_2SO_4 al 96% en peso.

Se produjo inmediatamente una fuerte absorción de CO, que terminó en unos 4 minutos, siendo el consumo de CO de 20.000 Nml.

15. El producto se separó de la masa reaccional según las modalidades descritas en el ejemplo 1. En el agregado se obtuvieron 66,5 g de ácido glicólico (calculado como monómero), correspondiente a un rendimiento del 92,0%.

= . =

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 25846 A/74 del 1 de Agosto de 1974.

25. 1. Procedimiento para la preparación de ácido glicólico y sus polímeros, a partir de formaldehído, caracterizado porque se hace reaccionar formaldehído con

5. monóxido de carbono en H_2SO_4 concentrado como medio reaccional, en presencia de catalizador a base de compuestos de Cu (I) o de Ag, a una temperatura comprendida entre $0^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$ y a una presión comprendida entre 0,1 y 30 atmósferas.
2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se alimenta formaldehído en forma de una solución acuosa concentrada.
3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se alimenta formaldehído en forma de un polímero cíclico o lineal de éste.
10. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de H_2SO_4 en el medio reaccional oscila entre 50 y 100%.
15. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura preferida oscila entre 20° y $60^{\circ}C$.
20. 6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura preferida oscila entre 20° y $80^{\circ}C$ con catalizador a base de Ag.
7. Procedimiento para la preparación de ácido glicólico y sus polímeros.
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas y es-

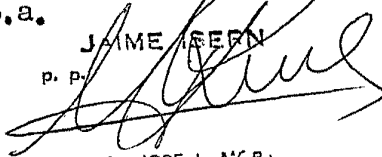
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Julio de 1975

p. a.

J. J. MESE

p. p.



Firmado: JOSE I. MCB