

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO	(12) A 1
	(21) 454.900	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	8-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.682
S. 75/48

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
74148	9-1-76	Luxemburgo

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COGG	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE EPOXIDOS"

(71) SOLICITANTE (S)
INTEROX

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)
André LECLOUX, Michel KOHLER y Paul DANTINNE

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de epóxidos por epoxidación de olefinas o de ciclo-olefinas sustituidas o no por medio de -- compuestos peroxidados.

5 La fabricación de epóxidos se hace habitualmente con la intervención de un perácido que se hace reaccionar con la olefina que ha de epoxidarse. Los perácidos tales -- como los ácidos peracético y perbórmico se utilizan a menu-- do para este fin.

10 Se ha propuesto recientemente utilizar en esta -- fabricación perácidos polímeros muy particulares (J. Appl. Pol. Science, 1975, 19, p. 1649-1662). Estas resinas se -- preparan por reacción de polímeros que llevan funciones -- carboxílicas con peróxido de hidrógeno en medio ácido. La resina peroxidada obtenida se lava por medio de metanol -- hasta la eliminación completa del ácido y del peróxido de hidrógeno no consumido por la reacción antes de ser utili-- zada en la etapa de epoxidación. Según este procedimiento se puede prever igualmente un lavado por medio del disol--
15
20 vente utilizado para la reacción de epoxidación: dioxano, etanol, isopropanol o terc-butanol.

Las resinas peroxidadas se han utilizado hasta -- el momento para oxidar olefinas cíclicas, olefinas susti-- tuidas por grupos aromáticos u olefinas de cadena larga.

25 Un inconveniente de su utilización según el pro-- cedimiento conocido es la formación de subproductos, esen-- cialmente glicoles, en cantidades importantes. En la epoxi-- dación de olefinas ligeras, esta formación de subproductos es tan importante que no se obtiene casi epóxido. Tal es --
30 el caso por ejemplo para el propileno.

1 La Sociedad solicitante ha encontrado ahora un --
procedimiento para la epoxidación de olefinas que no pre--
senta este inconveniente.

5 El presente invento se refiere pues a un procedi-
miento para la fabricación de epóxidos por reacción de ole-
finas con resinas carboxílicas peroxidadas en el cual las
resinas peroxidadas se lavan con un disolvente que contie-
ne agua antes de ponerse en contacto con las olefinas.

10 El disolvente utilizado es preferiblemente agua
pura. Sin embargo se pueden utilizar igualmente mezclas de
agua con uno o varios disolventes polares miscibles con el
agua e inertes frente a la resina peroxidada en las condi-
ciones de trabajo, tales como principalmente los éteres cí-
clicos o alifáticos y los ésteres. Como éteres cíclicos se
15 utilizan en general éteres que contienen de 5 a 6 átomos --
en el ciclo, en los que de 1 a 3 átomos son átomos de oxí-
geno y en el que los átomos de carbono pueden estar even-
tualmente sustituidos por grupos alcoholos que contienen de
1 a 3 átomos de carbono. Los éteres alifáticos contienen --
20 en general de 2 a 12 y preferiblemente de 4 a 10 átomos de
carbono y de 1 a 3 átomos de oxígeno. Los ésteres contienen
en general de 2 a 12 átomos de carbono. Las mezclas agua --
-dioxano y agua-tetrahidrofurano interesan mucho. En las --
mezclas de agua con uno o varios disolventes polares, el --
25 contenido en agua puede ser variable; sin embargo lo más --
frecuente es al menos 40% en peso de la mezcla.

30 La cantidad de disolvente utilizada para el lava-
do puede variar en límites muy amplios y no es crítica. ---
Sin embargo se tendrá cuidado en utilizar suficiente para
que el disolvente que procede del lavado no contenga más --

1 que poco de productos que estaban adsorbidos en la resina
peroxidada, tales como disolventes, reactivos o subproduc-
tos que provienen de su fabricación. El disolvente exceden-
te puede eliminarse a continuación por cualquier procedi-
5 miento conocido en sí, tal como filtración, filtración con
succión, etc.. Pueden convenir igualmente otros procedi-
mientos. La resina puede secarse a continuación por cual-
quier procedimiento conocido en sí, tal como la evapora-
ción bajo vacío, el secado en lecho fluido, etc.. Pueden -
10 igualmente convenir otros procedimientos. En general, se
puede utilizar una resina peroxidada que contiene todavía
una cierta cantidad de disolvente adsorbido y se prefiere
no secar demasiado fuerte la resina. En efecto, aunque la
selectividad de la reacción no depende de la cantidad de -
15 disolvente, según el invento, adsorbida sobre la resina pe-
roxidada, se observa sin embargo que la velocidad de epoxi-
dación aumenta cuando la cantidad de disolvente adsorbida
aumenta. Consecuentemente, con el fin de hacer óptima la -
economía del procedimiento, se prefiere utilizar resinas -
20 peroxidadas que contienen todavía al menos 0,1% en peso de
disolvente. Prácticamente, se utilizan directamente las re-
sinas peroxidadas que contienen una cantidad de disolvente
adsorbida próxima a la cantidad máxima absorbible obtenida
después del lavado y separación somera del disolvente por
25 filtración y/o filtración con succión.

La temperatura del lavado puede ser cualquiera;
entendiéndose bien que está comprendida entre la temperatu-
ra de congelación del disolvente y la temperatura de des-
composición de la resina peroxidada. Habitualmente se uti-
30 lizan temperaturas comprendidas entre 0 y 80°C.

1 La operación de lavado puede realizarse de cual-
quier manera conocida en sí. Se puede disponer la resina -
peroxidada sobre un filtro y lavarla por medio del disol-
vente; igualmente se puede disponer la resina en una colum
5 na por la que corre el disolvente. Entendiéndose bien que
pueden convenir igualmente otros procedimientos.

El lavado por medio del disolvente según el in--
vento preferiblemente se efectúa inmediatamente sobre la --
resina peroxidada obtenida por peroxidación de una resina
10 que contiene grupos carboxílicos. Sin embargo se puede --
efectuar igualmente el lavado por medio del disolvente se-
gún el invento de una resina peroxidada preparada de ante-
mano y almacenada. Esta segunda posibilidad sin embargo es
menos favorable porque necesita el almacenamiento de un --
15 producto susceptible de descomponerse con riesgo de explo-
sión si está seco, o susceptible de perder el oxígeno acti-
vo.

Las resinas peroxidadas utilizadas en el procedi-
miento según el invento se obtienen por cualquier procedi-
20 miento conocido en sí. En general, se hace reaccionar una
resina que contiene grupos carboxílicos con una solución --
de peróxido de hidrógeno a temperaturas variables inferio-
res a la temperatura de descomposición de la resina peroxi-
dada. Estas temperaturas están comprendidas en general en-
25 tre 0 y 80°C y preferiblemente entre 10 y 60°C. La reacción
tiene lugar preferiblemente en presencia de un catalizador
ácido.

Pueden utilizarse diversos tipos de solución de
peróxido de hidrógeno. En general se utilizan soluciones --
30 de peróxido de hidrógeno en agua.

1 Las concentraciones de la solución acuosa en
agua oxigenada son variables. A menudo se utiliza un medio
reaccionante que contiene de 5 a 65% en peso de peróxido
de hidrógeno. Las cualidades de agua oxigenada utilizadas
5 con este fin tienen más corrientemente un contenido de pe-
róxido de hidrógeno comprendido entre 20 y 85% en peso. La
cantidad de peróxido de hidrógeno aplicada depende del nú-
mero de funciones carboxílicas presentes en la resina. En
general se aplican cantidades de peróxido de hidrógeno --
10 iguales o superiores a las cantidades necesarias para pero-
xidizar todas las funciones carboxílicas de la resina. Se --
puede utilizar un exceso de peróxido de hidrógeno, puesto
que el peróxido de hidrógeno no consumido pueda ser recir-
culado al procedimiento. Igualmente se puede utilizar el -
15 peróxido de hidrógeno en cantidades próximas a la estequio-
métrica.

La acidez del medio de peroxidación se asegura -
por la presencia de un ácido fuerte, tal como por ejemplo
el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico y
20 los ácidos sulfónicos como el ácido para-toluensulfónico,
el ácido metanosulfónico o el ácido bencilsulfónico. Ade-
más pueden convenir igualmente otros ácidos fuertes, que -
no modifiquen de otro modo la resina. La concentración en
ácido del medio de reacción es variable. Sin embargo, se -
25 tendrá cuidado en no utilizar concentraciones muy elevadas
de forma que se evite eventualmente la degradación de las
resinas que se puede observar con ciertos ácidos. Las con-
centraciones demasios débiles, sin ser molestas, presen-
tan sin embargo el inconveniente de dar a las resinas en -
30 tiempos bastantes largos un débil contenido de oxígeno ac-

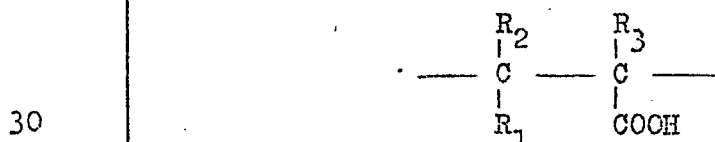
1 tivo. Habitualmente la normalidad del ácido del medio reac-
cionante está comprendida entre 0,5 y 20.

5 La etapa de peroxidación de la resina puede te-
ner lugar en aparatos de tipos muy diferentes bien conoci-
dos por sí mismos. Se puede disponer la resina en una co-
luna en la que se hace correr continuamente una solución
ácida de peróxido de hidrógeno. Igualmente se puede intro-
ducir sucesivamente en la columna en donde está dispuesta
la resina, una solución de ácido y a continuación una solu-
10 ción de peróxido de hidrógeno. Otro procedimiento consiste
en poner la resina en suspensión en la solución ácida de -
peróxido de hidrógeno en una cuba provista de agitadores.
Otros tipos de aparatos pueden igualmente convenir. Se pue-
de trabajar en forma continua o discontinua.

15 Las resinas empleadas para la fabricación de re-
sinas peroxidadas utilizadas en el procedimiento según el
invento son resinas que contienen funciones carboxílicas -
-COOH.

20 Preferiblemente se utilizan resinas carboxílicas
que en estado peroxidado no se disuelven en el disolvente
de lavado. Se entiende por ello que al menos el 95% de la
resina carboxílica peroxidada no se disuelve en el curso -
de la etapa de lavado en las condiciones de lavado.

25 Pueden utilizarse para este fin diversos tipos -
de polímeros. Ejemplos de polímeros que pueden convenir --
particularmente bien son los que contienen principalmente
unidades monómeras de fórmula



1 idénticas o diferentes, en las que R_1 y R_3 representan un
átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo
lo, un grupo carboxílico, un grupo arilo sustituido o no --
por un halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoholo --
5 que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo alcoholi
lo sustituido o no por un halógeno, un grupo hidroxilo o --
un grupo carboxílico y que contiene de 1 a 5 átomos de car
bono, R_1 y R_3 pueden ser idénticos o diferentes y en donde
 R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo --
10 sustituido o no por un halógeno, un grupo hidroxilo o un --
grupo carboxílico y que contiene de 1 a 5 átomos de carbo
no.

Las resinas utilizadas en la fabricación de resi
nas peroxidadas que convienen para la realización del pro
cedimiento según el invento pueden ser homopolímeros, copo
15 límeros o polímeros injertados que contienen unidades monó
meras tales como las definidas anteriormente. Entre los co
polímeros utilizables, además de los que contienen diferen
tes unidades monómeras tales como las definidas anterior--
20 mente, figuran los que contienen igualmente unidades monó
meras de tipo vinílico sustituidas por grupos aromáticos --
tales como los derivados del estireno y de sus compuestos
como el estirensulfonato de sodio, el divinilbenceno y el
alfa-metilestireno por ejemplo, o unidades monómeras de ti
25 po vinílico sustituidas por grupos hidroxilos, hidroxialco
hilos, formilos, nitrilos, acetoxi, acetoximetilos, carba
moilo, N,N-dialcoholcarbamoilos o 2-oxo-pirrolidin-1-ilo.
Entre los polímeros injertados utilizables figuran princi
palmente los polímeros vinílicos injertados por unidades --
30 monómeras tales como las definidas anteriormente.

1 Entre estas resinas, las que más interesan son -
los homopolímeros, copolímeros y polímeros injertados, de
los ácidos acrílico y metacrílico así como los polímeros -
5 hidrocarboxilados tales como los polímeros descritos en la
solicitud de patente alemana 1 094 940 presentada el 1 de
febrero de 1969 a nombre de DEGUSSA, los ácidos poli-alfa
-hidroxiacrílicos sustituidos o no y sus copolímeros, pu--
diendo todos estos derivados utilizarse eventualmente en -
su forma lactonizada. Los polímeros, copolímeros y políme-
10 ros reticulados que contienen unidades monómeras derivadas
de los ácidos acrílico y metacrílico, no solubles en el me
dio de peroxidación, se han revelado muy interesantes de -
utilizar. Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico
con olefinas también interesan. Estos productos están des--
15 critos principalmente en la Encyclopedia of Polymer of - -
Science and Technology de H. Mark y col., vol. 7, p. 690 y
siguientes, Interscience 1967.

Pueden interesar igualmente otros derivados que
contienen grupos carboxílicos. En general se utilizan polí
20 meros de los cuales al menos el 1% y preferiblemente el --
20% de las unidades monómeras contengan una función carbo-
xílica. El número de funciones carboxílicas presentes en -
la resina, sin embargo, no es crítico.

El grado de polimerización de las resinas carbo-
25 xílicas que han de peroxidarse es muy variable; puede es--
tar comprendido entre 1.000 y 1.000.000. Sin embargo se --
tendrá cuidado que el peso molecular de la resina sea sufi
ciente para que la resina, una vez peroxidada, no sea o --
sea poco soluble en el disolvente de lavado.

30 Las resinas utilizadas para la fabricación de re

1 sinas peroxidadas tienen a menudo una polaridad inferior a la del disolvente utilizado para la reacción de epoxidación. Estos disolventes se definen a continuación.

5 Las resinas peroxidadas, una vez lavadas según el procedimiento del invento, se hacen reaccionar con la olefina según cualquier procedimiento conocido en sí,

10 Las olefinas que pueden epoxidarse según el procedimiento que es el objeto del presente invento se eligen entre las olefinas lineales o cíclicas, sustituidas o no. Estas olefinas contienen en general de 2 a 20 átomos de carbono; pueden contener uno o varios enlaces dobles. Pueden estar sustituidas por diversas funciones tales como por ejemplo grupos hidroxilos, alcoxilos, alcoholos, cicloalcoholos o arilos, o por átomos de halógeno. El procedimiento interesa particularmente para la epoxidación de olefinas de C_3-C_8 , como por ejemplo propileno, cloruro de alilo, alcohol alílico, butenos 1 y 2, butadieno, 2-buteno -1,4-diol, vinilciclohexeno y el estireno.

15 La reacción de epoxidación se realiza poniendo en contacto la olefina gaseosa o líquida con la resina peroxidada en presencia o en ausencia de un disolvente. Cuando la olefina se presenta en forma gaseosa en las condiciones de reacción se utiliza un disolvente de forma que mejore la transferencia de la olefina hacia la resina. Cuando la olefina es líquida, se puede realizar la reacción en ausencia en un disolvente. Sin embargo se utiliza más a menudo un disolvente para la epoxidación. Este disolvente de epoxidación se elige entre los disolventes que no solubilizan sustancialmente la resina peroxidada. Por el contrario deben solubilizar, al menos parcialmente, la olefina que ha

20

25

30

1 de epoxidarse. Además debe ser inerte en las condiciones --
de epoxidación frente a la resina peroxidada y la olefina.
Los disolventes polares se han revelado particularmente --
5 adecuados para la etapa de epoxidación. En general se uti-
liza un disolvente cuya polaridad sea igual o superior a --
la de la resina.

Disolventes particularmente adecuados para la --
epoxidación son los éteres alifáticos o cíclicos tales co-
mo la monoglima, la diglima, el metoxietano, el dimetoxie-
10 tano, el dioxano, el tetrahidrofurano o el trioxano por --
ejemplo los ésteres tales como acetato de metilo, los epó-
xidos tales como los productos de la reacción propiamente
dicho, agua y sus mezclas. Otros disolventes pueden sin em-
bargo interesar igualmente. El agua mezclada con el dioxa-
15 no o el tetrahidrofurano o con tetrahidrofurano interesa --
muy particularmente.

La temperatura a la que tiene lugar la epoxida-
ción no sobrepasa la temperatura de descomposición de la --
resina peroxidada. Habitualmente está comprendida entre 0
20 y 80°C y preferiblemente entre 10 y 70°C. Las presiones de
epoxidación pueden ser iguales, inferiores o superiores a
la presión atmosférica. Muy frecuentemente están compendi-
das entre 0,8 y 30 kg/cm². Cuando las olefinas son gaseo-
sas a la temperatura de reacción, se utilizan sin embargo
25 preferiblemente presiones superiores a la presión atmosfé-
rica, en general comprendidas entre 2 y 30 kg/cm² de forma
que se aumente la concentración de la olefina en el disol-
vente. Pueden utilizarse sin embargo presiones superiores
cuando la solubilidad de la olefina en el disolvente es --
30 débil.

1 La cantidad de olefina utilizada puede ser igual inferior o superior a la cantidad estequiométrica que co--
rresponde al contenido en oxígeno activo de la resina pero--
xidada. Por razones económicas se prefiere sin embargo uti--
5 lizar un exceso, a veces muy importante, de olefina de for--
ma que se agote la resina peroxidada en oxígeno activo. La
olefina no transformada se recircula a la etapa de epoxida--
ción.

10 La duración de la reacción puede variar en lími--
tes bastante amplios. Depende principalmente del contenido
en disolvente de lavado de la resina peroxidada, de la con--
centración en olefina de la solución, de la temperatura, -
del tipo de disolvente, del índice de agotamiento de la re--
sina deseada y de la presión de reacción cuando la olefina
15 es gaseosa. A menudo está comprendida entre 0,01 y 20 ho--
ras. Sin embargo pueden interesar igualmente tiempos supe--
riores o inferiores.

La reacción de epoxidación puede realizarse en --
cualquier aparato conocido en sí. La resina peroxidada pue--
20 de utilizarse en suspensión en el disolvente de epoxidación
en una cuba. Igualmente puede estar dispuesta en una colum--
na en la que se vierte la solución de olefina en el disol--
vente de epoxidación. Igualmente pueden interesar otros apa--
ratos. Se puede trabajar de forma continua o discontinua.

25 El epóxido obtenido puede recuperarse a continua--
ción de cualquier manera conocida en sí. Así se puede some--
ter la mezcla reaccionante a una serie de fraccionamientos,
por ejemplo por destilación de forma que se separe el epóxi--
do que constituye el producto de la reacción y recuperar la
30 olefina no transformada y el disolvente de epoxidación que

1 se puede recircular al reactor de epoxidación.

5 Un procedimiento particularmente adecuado para fabricar los epóxidos según el procedimiento del invento, consiste en disponer la resina no peroxidada en una columna y en hacer correr sucesivamente sobre esta resina la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, el disolvente de lavado y al final la olefina (eventualmente en solución en el disolvente de epoxidación) y a continuación volver a comenzar el ciclo después de un lavado eventual de la resina agotada.

10 Otro procedimiento particularmente adecuado para fabricar los epóxidos según el procedimiento del invento - consiste en disponer la resina no peroxidada en una columna y hacer correr sucesivamente sobre esta resina, una solución de ácido, una solución de peróxido de hidrógeno, el disolvente del lavado que contiene agua, la olefina (eventualmente en solución en el disolvente de epoxidación) y una solución de ácido diluido y a continuación volver a comenzar el ciclo.

20 El procedimiento según el invento puede realizarse se ventajosamente según el esquema operatorio representado en la figura anexa que representa un procedimiento cíclico de la realización del invento en cinco etapas. Las cinco etapas tienen lugar en un mismo reactor en el que está dispuesta la resina sobre la que se hacen pasar sucesivamente los diversos reactivos y agentes de lavado en el orden indicado a continuación. Una vez que ha terminado el ciclo - se vuelve a comenzar en la etapa I. La vía ficticia R muestra el orden de sucesión de las etapas al que se somete la resina. En la etapa I, que es la etapa de acidificación, -

25

30

1 la resina se lava por medio de una solución acuosa de áci-
do concentrado tal como por ejemplo del ácido sulfúrico. -
La solución concentrada se introduce por la vía 1 en el --
reactor y se recoge a la salida del reactor por la vía 2 --
5 una solución acuosa de ácido diluido. Esta última se envía
a un aparato de reconcentración del ácido 3 del que sale -
por la vía 4 el agua y por la vía 1 una solución concentra-
da en ácido que se recircula a la etapa I.

10 En la etapa II, que es la etapa de peroxidación,
la resina que se mantiene siempre en el reactor, se pone en
contacto con una solución de peróxido de hidrógeno que se
introduce por la vía 5 de forma que se asegure la peroxida-
ción de la resina carboxílica en resina percarboxílica. La
solución recogida a la salida de la etapa de peroxidación
15 por la vía 6 puede enviarse por la vía 7 a la etapa de re-
concentración 3 del ácido. Si la solución recogida en 6 --
contiene todavía mucho peróxido de hidrógeno puede recircu-
larse por la vía 8 a la vía 5 de introducción del peróxido
del hidrógeno en la etapa de peroxidación.

20 En la etapa III, que es la etapa de lavado según
el invento, la resina percarboxílica se lava según el pro-
cedimiento del invento por agua sola o mezclada con otros
disolventes adecuados. El disolvente a base de agua se in-
troduce por la vía 9 y se recoge a la salida de la etapa -
25 III por la vía 10 una solución diluida que contiene el áci-
do diluido.

30 En la etapa IV, que es la etapa de oxidación, la
olefina que ha de epoxidarse se introduce por la vía 23 en
un mezclador 15 que es alimentado por el disolvente de la
reacción de epoxidación por la vía 14. La mezcla obtenida

1 se envía por la vía 11 a la etapa IV. La solución recogida
en la salida de la etapa IV por la vía 12 contiene el epó-
xido deseado, así como el disolvente de reacción, agua re-
5 sidual de lavado de la etapa III y eventualmente la olefi-
na no transformada. Esta solución se envía en 13, en donde
se separa por la vía 16 el epóxido que se recoge en 18, --
por la vía 17 el agua residual del lavado y por la vía 14
el disolvente de reacción que contiene eventualmente la --
olefina no transformada.

10 En la etapa V, que es la etapa de lavado des- --
pués de la epoxidación, la resina se lava por medio de la
solución diluida del ácido recogida en 10 de forma que se
elimina el propileno y el disolvente de epoxidación resi--
15 duales absorbidos sobre la resina. La solución recogida en
la salida de la etapa V por la vía 19 y que contiene el --
ácido diluido y el propileno residual se separa en 20 para
dar por una parte una solución acuosa del ácido que se en-
vía por la vía 21 en 3 en donde tiene lugar la concentra--
ción del ácido y por otra parte una fracción que contiene
20 propileno y el disolvente de epoxidación residuales que se
envían por la vía 22 a la etapa de separación del epóxido
13.

Los epóxidos obtenidos según el procedimiento del
invento son productos intermedios importantes en la sínte-
25 sis de productos orgánicos y principalmente para la fabri-
cación de resinas termoendurecibles. Así es como el óxido
de propileno se utiliza para preparar polioles, que se em-
plean en la fabricación de poliuretanos.

30 Con el fin de ilustrar el invento, sin querer --
por otra parte limitar el alcance, se dan a continuación --

1 ejemplos de realización del procedimiento. Los aparatos y
los modos operatorios descritos más adelante pueden susti-
tuirse por equivalentes bien conocidos para los expertos -
en la técnica.

5

EJEMPLO 1

Este ejemplo tiene por objeto mostrar los notables
resultados obtenidos durante la epoxidación de propileno -
según el procedimiento del invento. Los ensayos 7 a 11 se
10 han realizado según el procedimiento del invento, mientras
que los ensayos 1R a 6R se han realizado como comparación.

El procedimiento operatorio es el siguiente:

1. Peroxidación

15 Se coloca en un matraz Erlenmeyer una resina de
tipo carboxílico de marca DUOLITE de calidades CC3 (políme-
ro poliacrílico) o C464 (polímero policarboxílico) comer--
cializada por Dia-prosim. El matraz Erlenmeyer se sumerge
en un baño termostatizado y se introduce una solución oxi-
dante que contiene, por 100 volúmenes de agua oxigenada al
20 70% estabilizada, 20 volúmenes de una solución acuosa de -
ácido sulfúrico al 96%.

La suspensión así obtenida se agita enérgicamente
con la ayuda de un agitador de paletas, de vidrio pyrex de
forma que se mantenga la resina en suspensión.

25

2. Lavado de la resina peroxidada

El Erlenmeyer se retira del baño y su contenido
se vierte en un crisol de placa fritada. La resina se lava
vertiendo una cantidad de disolvente de lavado suficiente
para poder agitar fácil pero brevemente la resina antes de
30 que el disolvente corra a través de la placa fritada. La -

1 operación se repite de 15 a 20 veces hasta la desaparición casi total del carácter ácido y oxidante del filtrado. En ciertos casos se ha realizado un lavado subsiguiente con ayuda de un disolvente diferente.

5 La resina se seca eventualmente a continuación bajo vacío.

El contenido en oxígeno activo de la resina peroxidada se mide por el ensayo siguiente. Se toman 0,15 g de resina seca que se hace reaccionar con un exceso de yoduro de potasio en presencia de 2 ml de ácido sulfúrico 0,1N. --
10 Para acelerar la dosificación se trabaja en presencia de molibdato amónico. El yodo liberado se dosifica con ayuda de tiosulfato 0,1N, observándose el viraje con ayuda de --
VITEX.

15 3. Epoxidación

En ausencia de aire, se introduce en una botella de acero de 75 ml la resina peroxidada obtenida antes hasta tener 20 miliátomos-gramos de oxígeno activo, 20 ml de dioxano destilado sobre sodio y 8,4 g de propileno.

20 La botella se cierra, se coloca en un soporte y se sumerge en un baño termostatzado en el que se agita -- continuamente. La presión en la botella es superior a la presión atmosférica. La duración del ensayo se contará a -- partir del momento de la inmersión.

25 Al final del ensayo, se recoge el contenido de la botella. La resina se filtra, lava y eventualmente se seca. El contenido en oxígeno activo residual de la resina se mide como se ha indicado antes.

30 El epóxido se dosifica por cromatografía en fase vapor por medio de aparatos equipados de detectores por --

1 conductividad térmica por filamento. Han sido utilizadas -
dos columnas en acero inoxidable de 2,16 mm de diámetro in-
terior con rellenos diferentes. La primera de 8 mm de lon-
gitud está rellena de CHROMOSORB G 80/100 mallas impregna-
5 da de 5% de CARBOWAX y permite separar las sustancias de 3
átomos de carbono. En este caso, la temperatura de la co-
lumna es de 92°C, la temperatura de inyección es de 180°C
y el caudal de eluente (He) es de 15 ml/minutos. La segun-
da columna de 2 metros de longitud está rellena de CHROMO-
10 SORB 101 80/100 mallas no impregnada y permite separar los
productos pesados. En este caso, la temperatura se programa
de 30 a 220°C, la temperatura de inyección es de 150°C
y el caudal de eluente (He) es de 10 ml/minuto.

Una dosificación potenciométrica con retorno per-
15 mite confirmar los contenidos de epóxido obtenidos por cro-
matografía. Esta dosificación se efectúa valorando por me-
dio de nitrato de plata el cloruro excedente en la hidro-
cloración del epóxido por un exceso conocido de cloruro de
hidrógeno.

20 Por otra parte, se ha verificado que la resina -
peroxidada no pierde oxígeno activo en forma de oxígeno mo-
lecular en las condiciones de la reacción.

El examen cromatográfico permite determinar la -
selectividad del epóxido; ésta se define como la cantidad
25 de epóxido formado con relación a la cantidad total de pro-
ductos formados por la reacción de epoxidación. Los resul-
tados obtenidos se recogen en la Tabla I siguiente. Estos
resultados se confirman por la dosificación potenciométrica
unida a las dosificaciones del oxígeno activo al princi-
30 pio y al final de la reacción.

TABLA I - Epoxidación de propileno

Número del ensayo	1R	2R	3R	4R	5R	6R	7	8	9	10	11
Resina	CC3	CC3	CC3	CC3	CC3	C464	C464	C464	C464	C464	CC3
<u>Peroxidación</u>											
Reactivos											
Resina húmeda	12,06	12,06	12,01	16,97	16,97	41,03	41,03	30,03	100,06	100,06	34,98
Peso de materia seca	7,2	7,2	7,1	10,1	10,1	19,2	19,2	14,11	47,03	47,03	20,53
Solución oxidante	85	85	85	120	120	250	250	182	607	607	247
Temperatura	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Duración	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1	1
<u>Lavado después de la peroxidación</u>											
Lavado A	dioxano	dioxano	CH ₃ OH	CH ₃ OH	dioxano	CH ₃ OH pu ro	agua *	agua *	agua *	agua *	agua *
Disolvente	22	22	< -10	< -10	22	< -10	(2 1)	(2 1)	(2 1)	(2 1)	(2 1)
Temperatura	nada	nada	nada	nada	nada	nada	22	22	22	22	22
Lavado B				dioxano (50 ml)		CH ₃ OH pu ro	nada	nada	nada	nada	nada
Disolvente				22		22					
Temperatura											
<u>Secado después de la peroxidación</u>											
Temperatura	nada	nada	22	22	22	22	22	nada	nada	nada	nada
Duración			1	20	20	20	20				

* agua desmineralizada

TABLA I - Epoxidación de propileno (continuación)

Número del ensayo	1R	2R	3R	4R	5R	6R	7	8	9	10	11
Resina	CC3	CC3	CC3	CC3	CC3	G464	G464	G464	C464	G464	CG3
Contenido en oxígeno activo de la resina después de la peroxidación, lavado y secado eventual	6,65	6,65	9,4	4,55	4,55	4,95	3,55	2,9	2,7	3,43	
Contenido en materia seca							100	46,8	47	59	
Epoxidación											
Propileno	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,45
Dioxano	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Temperatura	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Duración	1	16	2,5	5	5	26	28,5	1	2	4	2
Lavado después de la epoxidación											
Lavado C											
Disolvente	dioxano	dioxano	CH ₃ OH	CH ₃ OH	dioxano	CH ₃ OH	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Temperatura	22	22	<-10	<-10	22	<-10	<-10	22	22	22	22
Lavado D	nada	nada	nada	nada	nada	nada	nada	nada	nada	nada	nada
Disolvente				dioxano							
Temperatura				no (50ml)	22						
Secado después de la epoxidación											
Temperatura	nada	nada	22	22	22	22	22	nada	nada	nada	22
Duración			1	20	20	20	20				20

TABLA I - Epoxidación de propileno (continuación)

Número del ensayo	1R	2R	3R	4R	5R	6R	7	8	9	10	11
Resina	CC3	CC3	CC3	CC3	CC3	C464	C464	C464	C464	C464	CC3
Contenido en oxígeno activo de la resina después de la epoxidación, lavado y secado	0,3	<0,05	0,35	0,4	0,35	0,3	0,1	0,88	0,295	0,45	0,305
Selectividad	~ 0	~ 0	~ 10	~ 15	~ 0	~ 0	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100

mili
at.g/g
de pro
ducto
seco

%

1

El ejemplo de los resultados dados en la tabla I anterior muestra que un lavado con agua según el invento permite obtener un excelente índice de transformación del oxígeno activo fijado sobre la resina en epóxido, mientras que, durante el lavado con metanol o dioxano, se obtienen rendimientos extremadamente bajos. En este último caso, se obtiene un gran número de subproductos tales como propanodiol, cetona, propanal, propanol, ...

5

10

La comparación del ensayo 11 con los ensayos 7, 8, 9 y 10 muestra que la naturaleza de la resina no tiene influencia sobre la selectividad.

EJEMPLO 2

15

El ejemplo 2 está destinado a demostrar la evolución de la formación del epoxipropano. Las condiciones de la reacción son las del ensayo 7 recogido en la Tabla I. - Se han tomado diversas muestras durante el tiempo y se han analizado de forma que se determine la evolución de la concentración de epóxido durante el tiempo. Se ha medido el grado de avance (cantidad de epoxipropano formado con relación al valor teórico máximo). La selectividad es de aproximadamente 100%. Los resultados se recogen en la Tabla II siguiente.

20

TABLA II

25

Tiempo (h)	Grado de avance (%)
2,5	0
3,5	1
6	12
20,5	92

30

1 Los resultados presentados en la Tabla II mues--
tran que incluso cuando la resina peroxidada ha sido seca--
da se obtienen, a pesar de un tiempo de reacción muy lar--
go, un contenido en epóxido elevado.

5 Por otra parte, la comparación de los resultados
del ensayo 7 presentados en la Tabla II con los obtenidos
en los ensayos 8, 9 y 10 recogidos en la Tabla I muestra --
que la velocidad de reacción es tanto más grande cuando --
más elevado es el contenido en agua de la resina.

10 EJEMPLO 3

El ensayo 12 siguiente se ha realizado para de--
mostrar los notables resultados obtenidos durante la fabri--
cación de epiclorhidrina según el invento.

15 Se ha utilizado una resina peroxidada tal como --
la utilizada para los ensayos 9 y 10.

Contiene 2,25 mili-átomos-gramo de oxígeno acti--
vo por gramo de materia seca y 67% de materia seca.

20 Se toma una cantidad de resina peroxidada que co
rresponda a 20 mili-átomos-gramo de oxígeno que se introdu
cen en una botella de acero de 75 ml al mismo tiempo que --
20 ml de dioxano destilado sobre sodio y 15,6 g de cloruro
de alilo con más del 97%. La temperatura se mantiene a --
45°C. Después de 6 horas y media de reacción el contenido
25 en epiclorhidrina es igual al 75% del contenido máximo --
teórico. No se ha detectado ningún subproducto.

EJEMPLO 4

30 Se ha realizado el ensayo 13 siguiente para de--
mostrar los notables resultados obtenidos durante la fabri

1 cación de glicidol según el invento.

Ha sido utilizada una resina peroxidada tal como la utilizada para los ensayos 9 y 10. Contiene 4,0 mili --
-átomos-gramo de oxígeno activo por gramo de materia seca
5 y 49% de materia seca.

Se toma una cantidad de resina peroxidada que co
rresponde a 20 mili-átomos-gramo de oxígeno activo que se
introduce en un matraz de fondo redondo provisto de un agi
tador de vidrio pyrex, al mismo tiempo que 20 ml de agua -
10 desmineralizada y 2,32 g de alcohol alílico con más del --
95%. La temperatura se mantiene a 45°C. Después de 1 hora
45 minutos de reacción el contenido en glicidol es igual -
al 46% del contenido máximo teórico. No se detectó ningún
subproducto.

15

EJEMPLO 5

El ensayo 14 ha sido realizado para demostrar los
notables resultados obtenidos durante la fabricación de --
1,2-epxibutano según el invento.

20 Ha sido empleada una resina peroxidada tal como
la utilizada para los ensayos 9 y 10. Contiene 2,7 mili-áto
mos-gramo de oxígeno activo por gramo de materia seca y --
aproximadamente 50% de materia seca.

25 Se toma una cantidad de resina peroxidada que co
rresponde a 20 mili-átomos-gramo de oxígeno activo que se
introduce en una botella de acero de 75 ml al mismo tiempo
que 20 ml de dioxano destilado sobre sodio y 9,76 g de bu
teno-1. La temperatura se mantiene a 45°C. Después de 5 ho
ras y media de reacción el contenido en epoxibutano está -
30 próximo al contenido máximo teórico. No se detecta ningún

1 subproducto.

EJEMPLO 6

5 Se ha realizado el ensayo 15 para demostrar los notables resultados obtenidos durante la fabricación de - 1,2,3,4-diepoxibutano según el invento.

10 Ha sido empleada una resina peroxidada tal como la utilizada para los ensayos 9 y 10. Contiene 2,69 mili-átomos-gramo de oxígeno activo por gramo de materia húme da y 92,7% de materia seca. Se empapa la resina así lava da con dioxano durante 15 horas y se observa que no ha -- perdido oxígeno activo.

15 Se toma una cantidad de resina peroxidada que -- corresponde a 20 mili-átomos-gramo de oxígeno activo que se introduce en una botella de acero de 75 ml al mismo -- tiempo que 27 ml de dioxano destilado sobre sodio y 8,5 g de butadieno. La temperatura se mantiene a 45°C. Después de 1 hora de reacción el contenido en diepoxibutano es -- igual al 92% del contenido máximo teórico.

EJEMPLO 7

20 El ejemplo siguiente tiene por objeto demostrar los notables resultados obtenidos durante la epoxidación de propileno según el procedimiento del invento.

El proceso operatorio es el siguiente:

Peroxidación

25 Todos los ensayos se han realizado con una resi na de tipo carboxílico de marca DUOLITE de calidad C 464 (polímero policarboxílico) previamente regenerada por la vado con una solución de ácido clorhídrico 3N, secado a - 1.000°C y rehumidificación con agua desmineralizada.

30 Se colocan en un matraz Erlenmeyer la resina así

1 tratada, se sumerge el matraz Erlenmeyer en un baño termos-
tatizado mantenido a 40°C y allí se introduce una solución
oxidante que contiene ácido sulfúrico, peróxido de hidróge-
no y agua.

5 La suspensión así obtenida se agita enérgicamen-
te durante 60 minutos con ayuda de un agitador de paletas,
de vidrio pyrex, de forma que se mantenga la resina en sus-
pensión.

Lavado de la resina peroxidada

10 La resina se filtra con succión y se lava con --
agua como se indicó en el ejemplo 1.

En todos los casos la resina se ha lavado a 22°C
por medio de una cantidad total de agua igual a aproximada-
mente 2 litros.

15 Epoxidación

En ausencia de aire, se introducen en una bote--
lla de acero, la resina peroxidada obtenida anteriormente,
el tetrahidrofurano, el propileno y la cantidad de agua --
complementaria para obtener la cantidad prevista.

20 La botella se cierra, se coloca en un soporte y
se sumerge en un baño termostático. Después de un perío-
do de termostatación de un cuarto de hora la botella se
agita de forma continua. La duración del ensayo se contará
a partir del principio de la agitación.

25 Al final del ensayo, se recoge el contenido de --
la botella. La resina se filtra y lava. El contenido de --
oxígeno activo residual de la resina se mide como se indi-
ca en el ejemplo 1. El epóxido se dosifica por potenciome-
tría de retorno.

30 Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla

III siguiente.

TABLA III Epoxidación del propileno

Número del ensayo		16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Peroxidación Reactivos peso de la resina seca solución oxidante H ₂ O ₂ (100%) H ₂ SO ₄ (100%) agua		4	4	6	6	6	6	6	6	6	6
Contenido de oxígeno activo de la resina después de pe- roxidación y lavado		9,1	9,1	9,1	3,9	9,1	9,1	9,1	9,1	3,9	
Epoxidación Volumen del reactor Reactivos y disolventes propileno agua total dióxano tetrahidrofurano temperatura duración		4,9	4,9	4,6	1,3	4,6	4,6	4,6	4,6	1,3	
Rendimiento en epóxido con relación al oxígeno no activo consumido		75	75	75	75	75	75	150	150	75	
		6	6	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	19,66	
		10,8	10,8	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85	
		0,465	0,465	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
		40	40	50	50	20	20	50	50	20	
		60	60	15	15	15	30	30	15	15	
		98	86	69	74	72	99	93	100	69	

1 EJEMPLO 8

El ensayo 25 ha sido realizado para demostrar los notables resultados obtenidos durante la fabricación de 4-1,2-epoxietil-ciclohexeno-1.

5 Se utiliza una resina C 464 peroxidada según el invento preparada como en el ejemplo 7 (ensayos 16 a 18 y 20 a 23) y contiene 4,88 mili-átomos-gramo de oxígeno activo por gramo de resina seca y 49% de materia seca.

10 Se toma una cantidad de resina peroxidada correspondiente a 48 mili-átomos-gramo de oxígeno activo que se introduce en un matraz de fondo redondo de vidrio pyrex -- provisto de un ajustador al mismo tiempo que 18 g de agua, 51 g de dioxano y 10 g de 4-vinilciclohexeno-1.

15 La temperatura se mantiene a 45°C. Después de 1 hora de reacción se obtiene el epóxido deseado a razón del 90% con relación a la cantidad total de epóxidos formados en mezcla con menos del 2% de 4-vinil-1,2-epoxiciclohexano, estando constituido el resto por 4-1,2-epoxietil-1,2-epoxiciclohexano.

20

EJEMPLO 9

El ensayo 26 se ha realizado para demostrar los notables resultados obtenidos durante la fabricación de 2,3-epoxibutanodiol-1,4 según el invento.

25 Se utiliza una resina C 464 peroxidada preparada como en el ejemplo 7 (ensayos 16 a 18 y 20 a 23) y que contienen 5,05 mili-átomos-gramo de oxígeno activo por gramo de resina seca y 41% de materia seca.

30 Se toma una cantidad de resina que corresponde a 44,5 mili-átomos-gramo de oxígeno activo que se introduce

1 en un matraz de fondo redondo de vidrio pyrex provisto de un agitador al mismo tiempo que 52,1 g de dioxano y 10,3 g de buteno-2-diol-1,4.

5 La temperatura se mantiene a 45°C. Después de 20 minutos se obtiene el epóxido empleado con un rendimiento con relación al oxígeno activo consumido del 100%.

EJEMPLO 10

10 El ensayo 27 se ha realizado para poner de manifiesto los notables resultados obtenidos durante la fabricación de 1,2-epoxietilbenceno según el invento.

15 Se utiliza una resina C 464 peroxidada preparada como en el ejemplo 7 (ensayos 16 a 18 y 20 a 23) y que contiene 4,9 mili-átomos-gramos de oxígeno activo por gramo de materia seca y 42% de materia seca.

20 Se toma una cantidad de resina correspondiente a 38 mili-átomos-gramos de oxígeno activo que se introduce en un matraz de fondo redondo de vidrio pyrex provisto de un agitador al tiempo que 57 g de dioxano y 8,3 de estireno.

La temperatura se mantiene a 20°C. Después de 5 horas y media se obtiene el epóxido deseado con un rendimiento con relación al oxígeno activo consumido de 60%.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Procedimiento para la fabricación de epóxidos

1 por reacción de olefinas con resinas carboxílicas peroxidadas, caracterizado porque las resinas peroxidadas se lavan con un disolvente que contiene agua antes de ponerse en contacto con las olefinas.

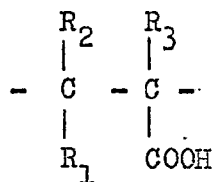
5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, - caracterizado porque el disolvente de lavado está constituido por agua pura.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, - caracterizado porque el disolvente de lavado es una mezcla de un disolvente polar con agua que contiene al menos 40% en peso de agua.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la temperatura de lavado está comprendida entre 0 y 80°C.

15 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la resina carboxílica peroxidada se obtiene por reacción de una resina carboxílica con una solución de peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, - caracterizado porque la resina carboxílica contiene unidades monómeras de fórmula



25 idénticas o diferentes, en donde R_1 y R_3 representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxílico, un grupo arilo sustituido o no por un halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcohilo

30

1 que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo alco--
hilo sustituido o no por un halógeno, un grupo hidroxilo o
un grupo carboxílico que contiene de 1 a 5 átomos de carbo
5 no, pudiendo R_1 y R_3 ser idénticos o diferentes y en el --
que R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohi-
lo sustituido o no por un halógeno, un grupo hidroxilo o --
un grupo carboxílico y conteniendo de 1 a 5 átomos de car-
bono.

10 7ª.-Procedimiento según la reivindicación 6ª, ca-
racterizado porque la resina carboxílica se elige entre --
los polímeros, copolímeros y polímeros injertados de áci--
dos acrílico y metacrílico y los polímeros y copolímeros --
hidrocarboxilados.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, --
caracterizado porque la resina carboxílica es un polímero
del ácido acrílico.

9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las --
reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de óxi
do de propileno por reacción de propileno.

20 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de epi
clorhidrina por reacción de cloruro de alilo.

25 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de gli-
cidol por reacción del alcohol alílico.

12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de óxi
do de buteno por reacción de buteno.

30 13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de die

1 poxibutano por reacción de butadieno.

14ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de epoxietilciclohexeno por reacción por vinilciclohexeno.

5 15ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de -- 2,3-epoxibutanodiol-1,4 por reacción del buteno-2-diol-1,4.

10 16ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, aplicado a la fabricación de epoxietilbenceno por reacción del estireno.

15 17ª.- Procedimiento para la fabricación de epóxidos según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque comporta las etapas siguientes: 1 - se lava una resina carboxílica por medio de una solución -
20 ácida de forma que se obtenga una resina carboxílica acidificada; 2 - se hace pasar sobre la resina carboxílica acidificada obtenida en 1, una solución de peróxido de hidrógeno de forma que se obtenga la resina carboxílica peroxidada; 3 - se lava la resina carboxílica peroxidada obtenida en 2 con un disolvente que contiene agua de forma que -
25 se obtenga una resina carboxílica peroxidada y lavada; 4 - se hace pasar sobre la resina carboxílica peroxidada y lavada obtenida en 3 la olefina que ha de epoxidarse de forma que se obtenga el epóxido deseado y la resina carboxílica agotada; 5 - se lava la resina carboxílica agotada obtenida en 4 por medio de una solución de ácido diluido de manera que se recupere la resina carboxílica que se puede recircular a 1.

30 18ª.- Procedimiento para la fabricación de epóxidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

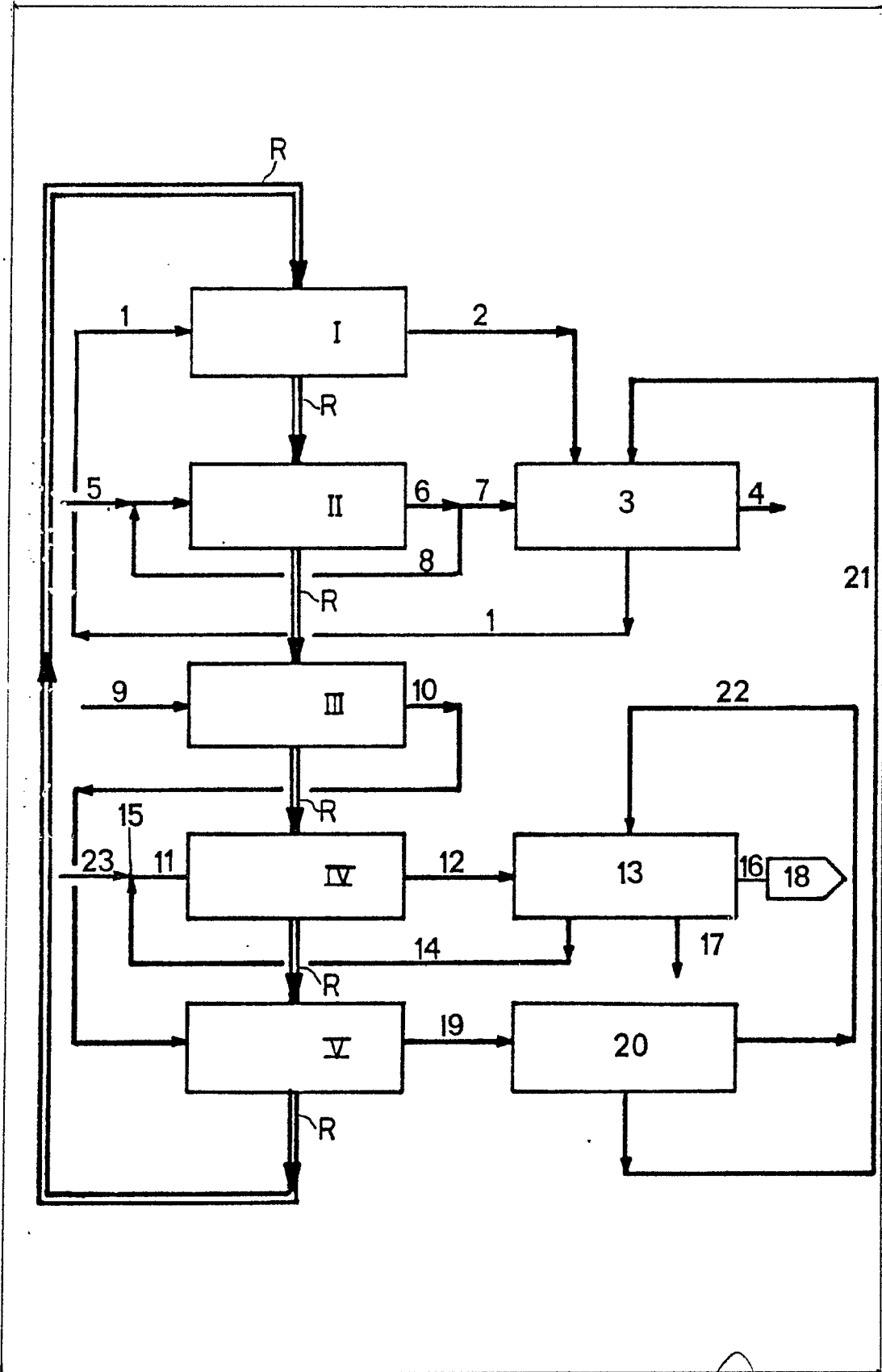
Madrid, 13.ENE.1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



F.C.M.



Fernando de Elizaburu
Por Poder