

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 483.366	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	14-8-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

20 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 35 881.8	16 de agosto de 1.978	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02D 303/16, C02D 301/14	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE GLICIDILO DE ACIDOS POLICARBOXILICOS CICLOALIFATICOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Gebhard Rauleder, Dr. Helmut Waldmann, Dr. Ludwig Bottenbruch, Dr. Hans-Joachim Traenckner, Dr. Hermann Seifert, Dr. Wolfgang Swodenk.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos a partir de ésteres polialílicos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos.

5 Los ésteres de glicidilo de los ácidos policarboxílicos cicloalifáticos se emplean, por ejemplo, como productos de partida para la preparación de lacas y materiales sintéticos, como estabilizadores, para la obtención de resinas de colada, para la fabricación de aislantes a la intemperie  
10 como plastificantes y como aglutinantes, (véanse, por ejemplo, publicación alemana DAS 1.082.263 y patente US 2.870.170).

Ya es conocido que los ésteres de glicidilo de los ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos y sales de ácidos carboxílicos se pueden obtener por reacción  
15 con epihalogenohidrina (véanse, por ejemplo, publicaciones alemanas DAS 1.165.030, DOS 1.643.777, patente US 2.448.602 y publicación alemana DOS 2.023.148). Una desventaja fundamental de estos procedimientos consiste en que se forman aguas residuales salíferas contaminadores del medio ambiente.

20 En la patente británica 735.001 se describe la obtención de ésteres de glicidilo por reacción de glicido con cloruros de ácido policarboxílico. Este procedimiento tiene la gran desventaja de que los productos de partida son inestables y muy reactivos, por lo que en la preparación, en el almacenamiento y en el empleo de éstos compuestos se precisa de  
25 una máxima precaución (véase publicación alemana DOS 2.032.148, página 1, línea 6).

Una posibilidad de transformar las olefinas en epóxidos evitando estas desventajas consiste en la aplicación de la "reacción de Prileschajew" (véase N. Prileschajew,  
30

Ber.dtsch. chem. Ges. 42, 4811, (1909)). En esta reacción se trata de un ataque electrófilo de un ácido percarboxílico sobre una olefina (véase K.D. Bingham, G.D. Meakins, G. H. Whitham, Chem. Commun. 1966, páginas 445 y 446). Por esta razón disminuye la reactividad de la olefina según decae la nucleofilia de doble enlace. Por lo tanto los sustituyentes electronegativos dificultan la epoxidación (véase S.N.Lewis en R.L. Augustin, "Oxidation" Vol. I, página 227, línea 9-13, Marcel Dekker, New York (1969)).

Las agrupaciones atraedoras de electrones, tales como por ejemplo carboxilo, carbonilo, etc, evitan enormemente la velocidad de reacción (véase H.Batzer y E.Nikles, Chimia, Vol.16, página 62 (1962)). En especial no se pueden por lo tanto epoxidar los ésteres alílicos sin más con los ácidos percarboxílicos (véase la publicación alemana DOS 2.023.148). Debido a la reducida reactividad de su enlace doble se necesitan altas temperaturas y largos tiempos de reacción, lo que da motivo a la formación de productos secundarios indeseados, tales como derivados de dihidroxi y de hidroxiaciloxi de los productos de partida (véase S.N.Lewis en R.L. Augustin. "Oxidation" Vol. 1, página 233, línea 6-11, Marcel Dekker, New York (1969)).

En la patente británica 862.588 se propone epoxidar el éster dialílico del ácido tereftálico con peróxido de hidrógeno al 50% en presencia de un intercambiador de cationes que contiene ácido acético adsorbido (véase página 2 línea 15). El empleo de un intercambiador de cationes como catalizador tiene sin embargo la desventaja de que éste es atacado por la mezcla de reacción por lo que su empleo repetido solo es limitadamente posible, (véase publicación alemana

DAS 1.082.263, página 1, línea 40).

En la publicación alemana DAS 1.082.263 se describe en el ejemplo 9, página 8, línea 40, la epoxidación de éster dialílico del ácido tereftálico con ácido peracético preparado "in situ", en presencia de óxido de aluminio. Para una aplicación industrial representa sin embargo la gran cantidad de catalizador ácido en la mezcla de reacción (70 g de óxido de aluminio por 1 mol de éster dialílico de ácido tereftálico) una desventaja especial. El catalizador se ha de separar de la mezcla de reacción una vez terminada la reacción, purificar y regenerar, quedando así muy limitada la frecuencia de su empleo de nuevo.

En otras dos patentes (patente US 3.155.638 y patente francesa 1.394.195) se propone emplear ácido monoperoftálico para la epoxidación de ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturados. Una desventaja de este método es sin embargo, la costosa recuperación industrial del ácido ftálico de la mezcla de reacción. Así, en la patente US 3.155.638, en el ejemplo 11, páginas 8 y 9, se separa por filtración el ácido ftálico precipitado después de la reacción del éster dialílico del ácido ftálico con el anhídrido del ácido ftálico y el peróxido de hidrógeno. El resto que queda en el filtrado se ha de recuperar mediante repetidos lavados con agua y lejía sódica y, a continuación, se han de volver a acidificar éstos de nuevo para recuperar el ácido ftálico contenido en las fases acuosas, lo que conduce a la formación de residuos saliferos indeseados.

Tampoco el empleo del ácido m-cloroperbenzói-  
co es adecuado en una aplicación industrial para la epoxidación del éster alílico de ácidos policarboxílicos, tal y como

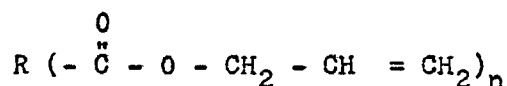
se ha propuesto en la literatura ( véase S.R.Sandler y F.R. Berg, J. Chem. y Eng. Data, Vol. 11, páginas 447 y 448 (1966)), ya que las condiciones de reacción propuestas de 3 hasta 5°C hace necesario el empleo de costosas salmueras de refrigeración y los tiempos de reacción indicados de tres días no son industrialmente aceptables. A pesar de estas condiciones de reacción costosas se obtiene, por ejemplo, el diglicidiltereftalato solo en un rendimiento del 28%, (véase página 448, línea 13).

En la patente US 2.761.870 se describe en los ejemplos 1 hasta 5 y 8 la epoxidación de ésteres crotilidos de ácidos carboxílicos con ácido peracético al 45%. También aquí resultan extraordinariamente costosas para una aplicación industrial pues la mezcla de reacción ha de reposar durante dos días a 0° hasta 25°C, (empleo de salmuera de refrigeración, largo tiempo de reacción). Después de la reacción se retira el ácido acético de la mezcla de reacción por lavado con lejía sódica al 20%. Si se quiere recuperar el ácido acético se han de volver a acidificar la fase acuosa, lo que conduce a la formación de residuos salíferos contaminadores de medio ambiente.

En los mencionados procedimientos para la obtención de oxiranos por reacción de las correspondientes olefinas con ácidos percarboxílicos no se indica la posibilidad de su empleo para la obtención de ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, que se caracterizan porque ésteres alílicos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos de fórmula

general



donde R significa un resto cicloalifático, que puede estar sustituido, y n representa 2, 3 ó 4, se hacen reaccionar con un ácido percarboxílico conteniendo 3 hasta 4 átomos de carbono, en presencia de disolventes orgánicos a una temperatura de 30 hasta 100°C.

En la fórmula indicada significa R preferentemente un anillo cicloalifático con 5 hasta 12 átomos de carbono. Con especial preferencia significa R un anillo cicloalifático con 6 átomos de carbono. El anillo cicloalifático R puede estar sustituido, por ejemplo, por grupos alquilo, arilo, alcoxi y/o halógeno, pudiendo contener los grupos que llevan carbono, por ejemplo, 1 hasta 10 átomos de carbono. Sustituyentes preferentes son los grupos metilo, etilo y metoxi.

En la fórmula indicada n representa preferentemente 2.

En detalle sean mencionados como ejemplos de los ésteres polialillicos cicloalifáticos los ésteres polialillicos del ácido hexahidroftálico, del ácido hexahidroisoftálico, del ácido hexahidrotereftálico, del ácido 3-metilhexahidroftálico, del ácido 3,5-dimetil-hexahidroftálico, del ácido 3-metoxi-hexahidroftálico y de los ácidos bencenotri- y -tetracarboxílicos hidrogenados.

Especialmente adecuados para la reacción con los ácidos percarboxílicos, según el procedimiento de la presente invención, son los ésteres dialillicos del ácido 3-metoxihexahidroftálico, del ácido hexahidroftálico, del ácido hexahidroisoftálico y del ácido hexahidrotereftálico. Muy

especialmente adecuados son los ésteres dialílicos del ácido hexahidroftálico, del ácido hexahidroisoftálico y del ácido hexahidrotereftálico.

5 Los ésteres alílicos de los ácidos policarboxílicos cicloalifáticos utilizables según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener en forma en sí conocida, por ejemplo, por esterificación de los correspondientes anhídridos de ácido con alcohol alílico.

10 Como disolventes orgánicos se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención los más distintos hidrocarburos insustituídos y sustituidos que, bajo las condiciones de reacción, sean líquidos y no incurran en reacciones secundarias indeseadas o solo en una medida muy subordinada.

15 Como hidrocarburos se pueden emplear, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como hexano, heptano, octano, 2-etil-hexano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclopentano y éter de petróleo, además, los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, nitro-  
20 benceno, tolueno, etilbenceno, cumol, diisopropilbenceno, xileno y clorobenceno, además, los hidrocarburos oxigenados tales como dietiléter, diisopropiléter, dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo,  
25 propionato de etilo, propionato de propilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, butirato de butilo, benzoato de metilo y benzoato de etilo, además, los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, 1-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropro-  
30

pano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 2,3-dicloropropano, 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropano, cloruro butílico, 1,2-diclorobutano, 1,4-diclorobutano, 2,3-diclorobutano, 1,3-diclorobutano, 1,2,3,4-tetraclorobutano, cloruro terc.-butílico, cloruro amílico, 1,2-dicloropentano, 1,5-dicloropentano, 1,2,3,4-tetracloropentano, cloruro ciclopentílico, cloruro 1,2-diclorociclopentílico, cloruro hexílico, 1,2-diclorohexano, 1,6-diclorohexano, 1,2,3,4-tetraclorohexano, 1,2,5,6-tetraclorohexano, cloruro ciclohexílico, clorobenceno, cloruro heptílico, 1,2-dicloroheptano, 1,2,3,4-tetracloroheptano, cloruro cicloheptílico, cloruro octílico, 1,2-diclorooctano, 1,2,3,4-tetraclorooctano y cloruro ciclooctílico.

Disolventes preferentes son de los hidrocarburos clorados el cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono y 1,2-dicloropropano, de los hidrocarburos aromáticos el benceno, nitrobenceno, tolueno y clorobenceno, de los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos el 2-etil-hexano, ciclohexano y metilciclopentano y de los hidrocarburos oxigenados el tetrahidrofurano, el propionato de etilo y el benzoato de etilo.

Disolventes especialmente preferentes son de los hidrocarburos clorados el 1,2-dicloropropano y tetraclorocarbono, de los hidrocarburos aromáticos el benceno y clorobenceno, de los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos el ciclohexano y de los hidrocarburos oxigenados el propionato de etilo y el benzoato de etilo.

También se pueden emplear mezclas de disolventes de los distintos disolventes orgánicos arriba mencionados.

Acidos percarboxilicos utilizables según la presente invención son el ácido perpropiónico, ácido perbutírico y el ácido perisobutírico. Con preferencia se emplea el ácido perpropiónico y el ácido perisobutírico. Especialmente preferente es el ácido perpropiónico. Estos ácidos percarboxilicos, disueltos en uno de los disolventes orgánicos, se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 2.262.970, haciendo reaccionar el peróxido de hidrógeno acuoso con el correspondiente ácido carboxílico en presencia del ácido sulfúrico y extrayendo a continuación el ácido percarboxílico formado de la mezcla de reacción con un disolvente orgánico. En caso dado se puede seguir purificando más aún la solución de ácido percarboxílico obtenida en el disolvente orgánico, especialmente para reducir el contenido en agua, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. Por lo general se emplean los ácidos percarboxilicos en forma de una solución en un disolvente orgánico. Tales soluciones de ácido percarboxílico pueden contener, por ejemplo, un 10 hasta 30% en peso del correspondiente ácido percarboxílico, referido a la solución. Los ésteres de alilo se pueden emplear como tales o, asimismo, disueltos en uno o varios de los disolventes anteriormente mencionados, pudiéndose emplear soluciones arbitrariamente concentradas de los ésteres alílicos. Preferentemente se emplean los ésteres alílicos como tales y los disolventes orgánicos se agregan solo en forma de la solución de ácido percarboxílico.

La proporción molar entre el ácido percarboxílico empleado y el éster polialílico utilizado puede oscilar entre amplios márgenes. Por ejemplo, esta proporción molar puede ascender a 0,1:1 hasta 10:1. Con preferencia se emplea

una proporción molar de 0,15:1 hasta 7:1. Muy especialmente ventajoso es emplear una proporción molar de 0,2 hasta 5 moles de perácido por mol de éster polialílico.

5 El contenido en agua del ácido percarboxílico empleado deberá ser por lo general lo más reducido posible. Cantidades de agua hasta un 10% en peso en la solución de ácido percarboxílico no son por lo general molestas. Es adecuada, por ejemplo, una solución de ácido percarboxílico con un contenido en agua de hasta un 2% en peso. Con preferen-  
10 cia se emplea una solución de ácido percarboxílico que contenga menos de un 1% en peso de agua. Especialmente preferente es un contenido de agua inferior a un 0,1% en peso.

15 El contenido en peróxido de hidrógeno del ácido percarboxílico empleado en uno de los disolventes orgánicos arriba mencionados deberá ser, por lo general, lo más reducido posible. Este puede ascender hasta un 1% en peso, referido a la solución de ácido percarboxílico. Ventajosamente se trabaja con un contenido inferior a un 0,5% en peso. Especialmente  
20 ventajoso es realizar la reacción con una solución de ácido percarboxílico que tenga un contenido en peróxido de hidrógeno inferior a un 0,2% en peso.

El contenido de ácido mineral del ácido percarboxílico empleado deberá ser lo más reducido posible. Es ventajoso realizar la reacción con una solución de ácido  
25 percarboxílico que tenga un contenido en ácido mineral inferior a 50 ppm. Especialmente ventajoso es un contenido en ácido mineral inferior a 10 ppm.

El procedimiento de la presente invención se realiza en el margen de temperaturas de 30-100°C. Con preferen-  
30 cia se trabaja a 40-80°C, con especial preferencia a 50-

75°C. En casos especiales se puede también quedar por debajo o también superar estas temperaturas indicadas.

5 Además del modo de trabajo bajo condiciones isotérmicas, es decir, manteniendo una temperatura unitaria en toda la mezcla de reacción se puede realizar el procedimiento de la presente invención también bajo desarrollo de un así llamado gradiente de temperaturas que por lo general aumenta según progresa la reacción. Pero también se puede llevar la reacción de manera que con el progreso de la reacción se desarrolle un gradiente de temperatura decayente.

10 El procedimiento de la presente invención se puede realizar bajo las más distintas presiones. Por lo general se trabaja a presión normal. El procedimiento se puede realizar, sin embargo, también bajo depresión o sobrepresión.

15 La realización del procedimiento de la presente invención se puede efectuar en forma discontinua o continua en los dispositivos usuales para esta clase de reacciones, tales como calderas provistas de agitador, reactores de ebullición, reactores de tubos, reactores de serpentín o reactores de lazada.

20 Como materiales para los aparatos de reacción para la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, vidrio, aceros nobles y material esmaltado.

25 Los iones de metal pesado en la mezcla de reacción catalizan la descomposición del ácido percarboxílico. Por esta razón se le agrega a la solución de ácido percarboxílico por lo general sustancias que pueden inactivar los iones de metal pesado por la formación de complejos. Sustancias de esta clase conocidas son, por ejemplo, el ácido glucónico, el

30

ácido etilendiamintetraacético, el silicato sódico, el pirofosfato sódico, el hexametáfosfato sódico, el dimetilpirofosfato disódico o  $\text{Na}_2 (2\text{-etil-hexil})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  (véase publicación alemana DAS 1.056.596, columna 4, línea 60 y siguientes).

5 El calor de reacción se puede evacuar por refrigeradores internos o externos. Para la evacuación del calor de reacción se puede realizar la reacción también bajo reflujo (por ejemplo en reactores de ebullición).

10 El éster alílico y el ácido percarboxílico se pueden reunir en forma arbitraria. Por ejemplo se pueden introducir los dos componentes simultánea o consecutivamente en secuencia arbitraria en el recipiente de reacción. Trabajando en forma discontinua se presentará preferentemente el éster alílico y después se agregará la solución  
15 de ácido percarboxílico. La temperatura de reacción se puede ajustar aquí antes o después de la adición del ácido percarboxílico. Pero también se pueden introducir ambos componentes a temperatura ambiente simultáneamente en el recipiente de reacción y después ajustar la temperatura de reacción.

20 Trabajando en forma continua se pueden alimentar al reactor los dos componentes conjunta o separadamente. Al emplear varios reactores, que pueden estar conectados, por ejemplo consecutivamente en forma de cascada, puede ser ventajoso introducir el éster alílico solo en el primero de los  
25 reactores. Pero también se puede repartir la adición del éster alílico entre varios reactores.

Además puede ser ventajoso adoptar en forma de cargas la cantidad de ácido percarboxílico necesaria para alcanzar el producto final deseado (éster polialílico mono,  
30 parcial o totalmente epoxilado). Aquí puede ser ventajoso, si

5 el producto final deseado ha de ser éster polialílico parcial o bien totalmente epoxilado, separar el éster polialílico monoepoxilado o bien parcialmente epoxilado de la mezcla de reacción y someterle a una nueva reacción con ácido percarboxílico hasta el producto final deseado. Al agregar el ácido percarboxílico en forma de cargas también puede ser ventajoso retirar, después de la adición con las distintas cargas, el ácido carboxílico formado del ácido percarboxílico fuera de la mezcla de reacción, por ejemplo, por extracción con agua o por destilación. Las mezclas de reacción obtenidas después de la realización del procedimiento de la presente invención contienen por lo general el disolvente orgánico empleado, el ácido carboxílico que se forma del ácido percarboxílico y el éster polialílico epoxilado, pudiendo en caso dado estar presentes en la mezcla de reacción ésteres polialílicos parcialmente epoxilados, monoepoxilados y sin reaccionar, así como, en caso dado, reducidas cantidades de productos secundarios de alto punto de ebullición.

15 La elaboración de la mezcla de reacción obtenida se puede realizar, por ejemplo, por destilación. Aquí se puede proceder separando por destilación los distintos componentes en la secuencia de sus puntos de ebullición. Aquí es ventajoso realizar la destilación en vacío y empleando evaporadores que permitan tiempos de residencia cortos y una evaporación con reducida solicitud térmica de la mezcla de reacción. Bajo circunstancias puede ser ventajoso agregarle a la mezcla de reacción, antes de la elaboración destilativa un aditivo adecuado que hierva entre el ácido carboxílico y el componente siguiente de punto de ebullición más alto de la mezcla de reacción. De esta manera se logra una separación total

del ácido carboxílico con temperatura relativamente bajas en el pie de la columna, lo que puede ser ventajoso con respecto a la minimización de la formación de productos secundarios del ácido carboxílico y de los componentes epoxidantes de la mezcla de reacción.

Bajo circunstancias puede ser también ventajoso retirar de la mezcla de reacción, antes de la elaboración destilativa el ácido carboxílico por extracción, por ejemplo, con agua. De la solución de ácido carboxílico acuosa así obtenida se puede recuperar de nuevo el ácido carboxílico por extracción con un disolvente adecuado y, en caso dado, emplear para la obtención de ácido percarboxílico en un disolvente orgánico.

Además, bajo circunstancias, puede ser ventajoso separar la mezcla de reacción, en caso dado, después de la separación del ácido carboxílico, mediante adición de disolventes orgánicos a base de las distintas solubilidades de los componentes. Puede ser ventajoso agregarle a la mezcla de reacción, antes o durante la elaboración, especialmente en la elaboración destilativa, estabilizadores que eviten la formación de productos de alto punto de ebullición y polímeros.

El procedimiento de la presente invención tiene una serie de ventajas. Con este procedimiento resulta por primera vez posible obtener según la así llamada reacción de Prileschajew en escala industrial ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y evitar así las desventajas del procedimiento de epihalogenohidrina.

En comparación con las aplicaciones anteriormente citadas de la reacción según Prileschajew consiste una ventaja especial del procedimiento de la presente invención

en que el ácido carboxílico que se forma de los ácidos percarboxílicos se puede retirar de la mezcla de reacción mediante aquellas medidas bajo las cuales no se presentan aguas residuales salíferas que contaminen el medio ambiente. No es necesario el empleo de un catalizador, tal como por ejemplo de un intercambiador de iones u óxido de aluminio durante la reacción. Según el procedimiento de la presente invención es posible obtener industrialmente ésteres polialílicos tanto monoepoxidados, parcialmente epoxidados y/o totalmente epoxidados de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos con alta pureza.

Los ejemplos a continuación explican la invención sin por ello limitarla. Todas las indicaciones de porcentajes se refieren, siempre que no se indique lo contrario, a porcentajes en peso.

#### EJEMPLO 1.-

En un matraz de vidrio de doble pared y tres cuellos de 100 cc de capacidad, dotado de agitador magnético, termómetro interior, embudo goteador y refrigerador de reflujo se introducen 25,36 g de hexahidroftalato de dialilo (0,1 mol) y con el termostato se ajusta a 50°C. Después se gotean 8,4 g de una solución al 21,41% de ácido perpropiónico en benceno (0,0519 moles) que tiene un contenido en agua inferior a un 0,1%, un contenido en peróxido de hidrógeno inferior a un 0,2% y un contenido en ácido mineral inferior a 10 ppm, tan rápidamente de manera que se mantenga la temperatura en 50°C. Terminado el goteado se sigue agitando a esta temperatura. En intervalos de tiempo se toman muestras de la mezcla de reacción y se determina el contenido en ese momento aún existente en ácido perpropiónico por titración, la formación del epóxido o bien la disminución de la olefina por cromatografía de gas

mediante pesado de un standard inerte.

Después de un período de reacción de 5 horas ascendió la transformación del perácido a un 97%. El rendimiento en epóxido, referido al éster dialílico sin reaccionar era superior a un 80% de la teoría. Se formaron hexahidroftalato de alilglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo en una proporción de aproximadamente 15:1.

EJEMPLO 2.-

35,4 g de hexahidroftalato de dialilo (0,14 moles) y 73,3 g de una solución al 20,53% de ácido perpropiónico en benceno (0,167 moles) con las especificaciones indicadas en el ejemplo 1 para agua, peróxido de hidrógeno y ácido mineral, se hicieron reaccionar a 60°C como descrito en el ejemplo 1. Después de un período de reacción de 4,5 horas ascendió la transformación del perácido a un 97,1%. El rendimiento en epóxido, referido al éster dialílico reaccionado, es superior a un 80% de la teoría. Se formaron hexahidroftalato de alilglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo en una proporción de aproximadamente 5:4.

Para la elaboración se lavó la mezcla de reacción, para retirar el ácido propiónico, varias veces con agua y se concentró en el evaporador rotativo. El residuo, compuesto esencialmente de hexahidroftalato de dialilo, hexahidroftalato de alilglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo se fraccionó a continuación. Bajo un vacío de 0,3 mbar se efectuó la separación de los componentes.

EJEMPLO 3.-

A 13,4 g (0,05 moles) de hexahidroftalato de alilglicidilo se gotearon a 60°C, como descrito en el ejemplo 1, 27,0 g de solución bencénica al 20% de ácido perpro-

piónico (0,04 moles) con las especificaciones para agua, peróxido de hidrógeno y ácido mineral indicadas en el ejemplo 1. Después de 6 horas ascendió la transformación a ácido perpropiónico a un 95%. El hexahidroftalato de diglicidilo se obtuvo en un rendimiento superior a un 80% (referido al éster de alilglicidilo reaccionado).

#### EJEMPLO 4.-

A 1260 g (5 moles) de hexahidroftalato de dialilo se agregaron bajo agitación a 60°C 2547,17 g de una solución bencénica al 21,2% de ácido perpropiónico (6 moles) con las especificaciones para agua, peróxido de hidrógeno y ácido mineral indicadas en el ejemplo 1. Después de un período de reacción de 6 horas ascendió la transformación del perácido a un 99,1% y el rendimiento en epóxido, referido al éster dialílico sin reaccionar, a más de un 80%.

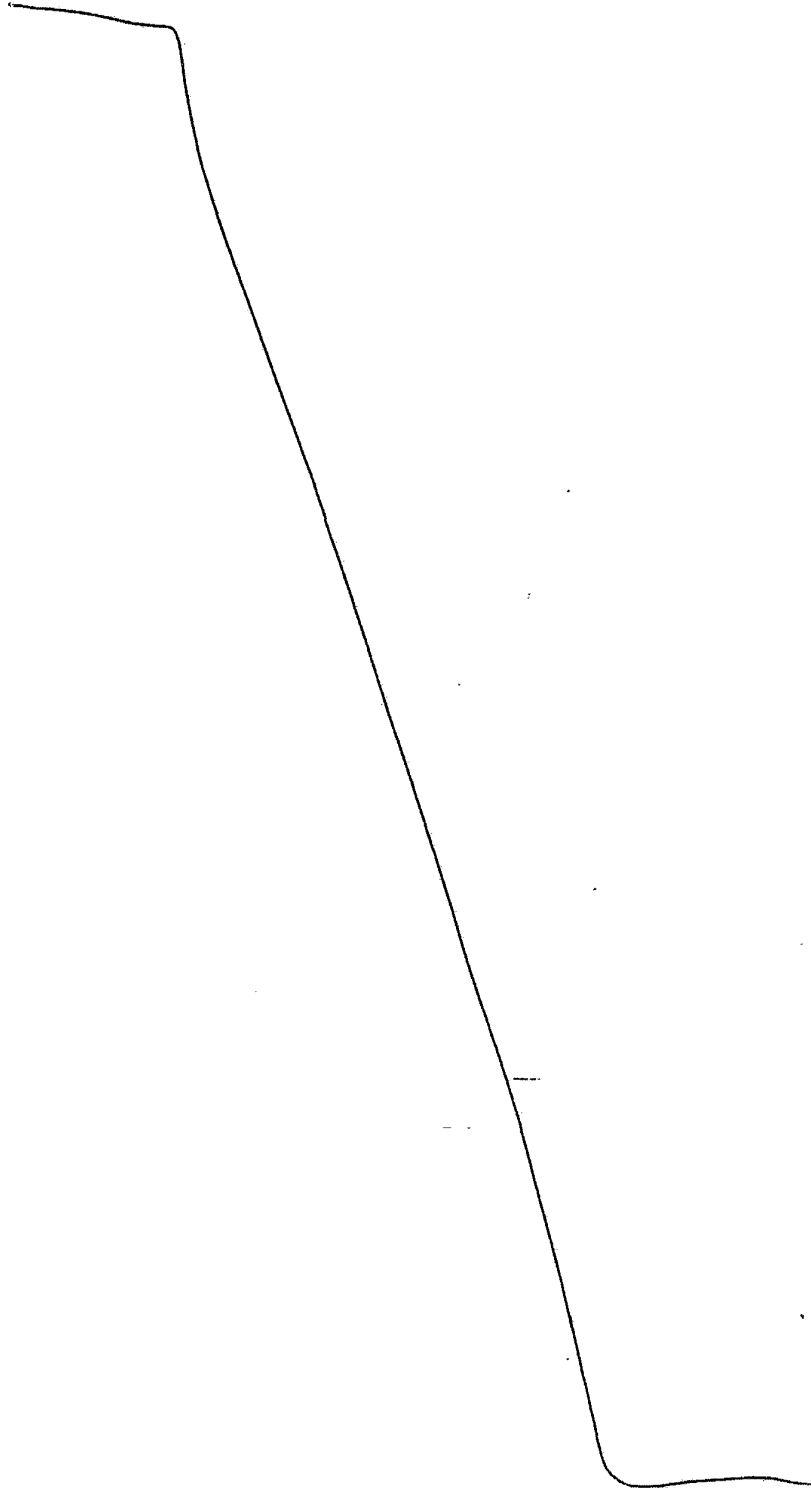
Después de agregar 800 g de benzoato de etilo se separaron en una columna de cuerpos de relleno accionada con un evaporador de flujo descendente, a una presión de 200 mbar, el benceno y el ácido propiónico como producto de cabeza; estos se separaron en una ulterior columna en los componentes puros.

La redestilación del producto del pie de la columna a 20 mbar dió el benzoato de etilo puro como producto de cabeza y un producto en el pie de la columna que se separó en los componentes como descrito en el ejemplo 2.

El hexahidroftalato de dialilo y el hexahidroftalato de alilglicidilo se reciclaron al reactor para su nueva reacción con el perácido.

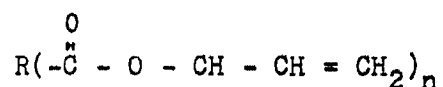
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, caracterizado porque ésteres alílicos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos de fórmula general



donde R significa un resto cicloalifático, que puede estar sustituido, y n representa 2, 3 ó 4, se hacen reaccionar con un ácido percarboxílico conteniendo 3 hasta 4 átomos de carbono, en presencia de disolventes orgánicos a una temperatura de 30 hasta 100°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea ácido perpropiónico.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de 1,2-dicloropropano, tetracloruro de carbono, benceno, clorobenceno, ciclohexano y/o propionato de etilo.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido percarboxílico se emplea en forma de una solución en un disolvente orgánico conteniendo la solución menos de un 10% en peso de agua, menos de un 1% en peso de peróxido de hidrógeno y menos de 50 ppm de ácido mineral.

*mce*

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean 0,1 hasta 10 moles de ácido percarboxílico por mol de éster de alilo.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ácido percarboxílico se agrega por tandas y, después de la adición de las distintas cargas, el ácido carboxílico, que se forma del ácido percarboxílico, se retira de la mezcla de reacción.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque antes de la elaboración destilativa se agrega un aditivo que hierve entre el ácido carboxílico y el componente siguiente de mayor ebullición de la mezcla de reacción.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque antes de elaboración destilativa de la mezcla de reacción se retira el ácido carboxílico.

20 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agregan antes o durante la elaboración destilativa estabilizadores que eviten la formación de constituyentes de punto de ebullición alto y de polímeros.

25 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la mezcla de reacción se separa mediante adición de disolventes adecuados a base de las distintas solubilidades de los componentes.

mte

11.- Procedimiento para la obtención de ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 OCT. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



mfe