Case 2427/E

182474

PATENTE
DE
INVENCIÓN 182474

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS OLEFINACARBOXILICOS", a favor de la razón social suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a la obtención de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos, si se tratan compuestos de la serie de los acetilenos con carbonilo de níquel o de cobalto, con adición de ácidos y de tales alcoholes que, en cadena de carbono abierta, presentan un engarce libre o, por lo menos, 2 grupos hidroxilo, o un átomo-C terciario o, cuyo peso molecular sea mayor que 75. De este modo se originan, de compuestos con la agrupación atómica -C≡C-, ésteres con la agrupación atómica $>C=C-C(=O)-OR$, en la cual significa -OR un radical del alcohol adicionado de la fórmula HOR, o mezclas de estos ésteres con ácido olefinacarboxílico libre. Con este procedimiento el acetileno suministra ésteres del ácido acrílico, o mezclas de ésteres de ácido acrílico y ácido acrílico libre.

Como compuesto de la serie de los acetilenos, entra en

182474

consideración como materia de partida, en primera línea, el mismo acetileno. Pero también, como materias de partida, se puede recurrir a los acetilenos substituídos, como acetileno de metilo, acetileno de etilo, acetileno de fenilo, acetileno de vinilo, acetileno de divinilo, acetileno de isopropenilo, 1-etinilo-ciclohexeno-(1), además igualmente a alquinoles o alquinodioles, como butino-(1)-ol-(4), penteno-(3)-ino-(1)--ol-(5), así como sus éteres, ésteres, o productos obtenibles por deshidratación, además a cetonas de la serie de los acetilenos, como hexeno-(3)-ino-(5)-ona-(2), además también a ésteres de ácido propiólico u otros ésteres de ácido acetilencarboxílico, como éster de ácido estearólico, éster de ácido dehidro-undecilénico, éster de ácido undecólico, éster de ácido behenólico. Entre los compuestos del acetileno que entran en consideración como materias de partida, se citan asimismo los quinoles que se derivan de las cetonas de esteroide, como la testoesterona o, además las que se derivan por acumulación de acetileno de las tetralonas.

Entre los alcoholes que según la invención sirven para ser empleados como materias de partida, se citan las siguientes: alcoholes alifáticos, no saturados, como alcohol alílico, alcohol propargílico, o alcohol oléico; alcoholes monovalentes, saturados, alifáticos, primarios o secundarios, con a lo menos 5 átomos-C, como alcoholes amílicos, alcoholes hexílicos, alcoholes octílicos, alcohol láurico, alcohol cetílico, alcohol octadecílico, alcohol mineral; alcoholes alifáticos con, por lo menos, un átomo-C terciario, como alcohol butílico terciario; alcoholes alifáticos polivalentes, como glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, además, los poliglicoles de peso molecular aún más elevado, accesibles por polimerización de

18 FEB

182474

óxido de etileno, además glicerina, poliglicerina, sorbita, alcohol polivinílico; alcoholes aromáticos, como alcohol bencílico, o tetrahidronaftilcarbinol; o alcoholes cicloalifáticos, como metilciclohexanol, decaloles, vg. beta-decaloles, además alcoholes terpénicos, como vg. terpineol; alcoholes heterocíclicos, como alcohol tetrahidrofurfúrico; compuestos de carbonilo, aptos para reaccionar en la forma enólica, como ésteres acetoacéticos, ésteres acetoacéticos alfa-mono-substituídos, acetilacetona, oxalacetona, éster oxalacético, éster cianacético. Además entran en cuenta los compuestos que presentan, aparte de a lo menos un grupo hidroxilo alcohólico, otras agrupaciones atómicas aún, pudiendo ser consideradas para las finalidades del presente invento como alcoholes substituídos. Entre éstos pueden citarse las siguientes combinaciones de hidroxilo: ácidos oxicarboxílicos, como ácido ricinólico, o el ácido oxiesteárico, obtenible por hidrogenación del ácido ricinólico; ésteres y amidas de ácidos oxicarboxílicos, como el éster octadecílico de ácido glicólico, éster metílico de ácido recinólico, éster octadecílico de ácido recinólico, aceite de ricino, éster cetílico de ácido 11-oxi-esteárico , amida de ácido 11-oxiesteárico; alcoholes polivalentes, parcialmente esterificados con ácidos carboxílicos, especialmente con ácidos grasos superiores, como éster de ácido beta-oxietil-láurico, éster de ácido beta-oxietil-esteárico, éster de ácido beta-oxietil-behénico, éster de ácido beta-oxietil-mineralúrgico, mono- y diglicéridos de ácidos grasos superiores, vg., del ácido esteárico, del ácido oleico, de ácido linólico o ácido linolénico, como monoglicérido de ácido graso linoléico o diglicérido de ácido graso linoleico, además ésteres a base de alcoholes polivalentes y ácidos

carboxílicos polivalentes, como ácido ftálico, que aún presenten grupos hidroxilo libres; oxialquilamidas de ácidos grasos superiores, como la beta-oxietil-amida de ácido esteárico; mono- o polisacáridos, como glucosa, sacarosa, celulosa, almidón, o sus derivados, particularmente los fácilmente solubles, como ésteres y éteres; además, oxialquilaminas o los éteres de la mismas con alcoholes polivalentes, vg., trietanolamina.

Como ácidos pueden utilizarse en el presente procedimiento, por ejemplo, ácidos de haluro de hidrógeno, especialmente ácido clorhídrico, además ácido fosfórico o ácido acético. Se emplean, ventajosamente, en disolución acuosa.

La transformación, según este procedimiento, puede efectuarse de modo que se lleve a cabo la mezcla de los componentes de reacción a temperatura interior o a temperatura aumentada, unos con otros, en caso dado en autoclave. Empleándose acetileno y carbonilo de níquel como materias de partida, puede efectuarse la transformación a temperatura interior o a temperatura moderadamente aumentada, vg., a 30-80º C. bajo presión atmosférica, es decir, presión de atmósferas, o bien bajo sobrepresión débil. Se puede introducir, vg., acetileno en una mezcla del alcohol y del ácido, adicionando a gotas, simultáneamente, el carbonilo de níquel. Resulta más conveniente aún, mezclar el alcohol, el ácido, y el carbonilo de níquel -eventualmente con adición de un disolvente- y sacudir con acetileno en un conjunto de aparatos de sacudir apropiado, bajo una débil sobrepresión. Los acetilenos substituídos de una aptitud de reacción más reducida, vg., los alquinoles, son transformados, de preferencia, a temperatura más elevada, vg., a 50-120º C., con los carbonilos metálicos, especialmente con el carbonilo de níquel,

182474

19 FEB

en cuya operación el empleo del carbonilo de níquel, fácilmente volátil, hace necesario trabajar en autoclave o recipiente de presión.

En el caso en que se deba trabajar bajo presión de atmósferas, se deben aplicar sobre 1 mol de compuesto de acetileno, a lo menos, 1/4 de mol de carbonilo de níquel o de cobalto, por lo menos ½ mol de un ácido monobásico y, a lo menos, 1 mol del alcohol. Al trabajar en autoclave y a temperatura elevada, vg., a 120-150º C., puede ser reducida la cantidad del carbonilo metálico, si bien tiene que estar presente monóxido de carbono en exceso. Resulta posible, incluso, hacer originarse los carbonilos metálicos en la transformación a temperatura aumentada y bajo presión, solamente durante la reacción, trabajando a este efecto en presencia de níquel metálico o cobalto, o sus sales, especialmente halogenuros, y con adición de monóxido de carbono excedente. En este caso no hacen falta sinó cantidades reducidas de níquel o cobalto, o de sus sales, puesto que estas adiciones surten efecto de catalizadores.

El presente procedimiento puede llevarse a cabo de manera discontinua, o bien continua.

Los productos del procedimiento consisten, conforme se ha dicho, preponderantemente de ésteres de ácidos carboxílicos, que presentan en posición-alfa-beta un engarce doble, eventualmente en mezcla con ácidos carboxílicos, de los cuales se derivan los ésteres. En caso de necesidad, pueden ser sometidos los ácidos olefinacarboxílicos libres, existentes en la mezcla reaccional, a una esterificación posterior. Esta puede tener lugar del modo usual, separándose por ejemplo el agua que está presente en la mezcla reaccional por destilación, calentando la mezcla que contiene el ácido olefinacarboxílico

182474

y el alcohol hasta que la esterificación queda terminada. Durante esta operación se puede separar el agua disociada durante la esterificación, de modo azeotrópico, o con alcohol de punto de ebullición más elevado, mediante evacuación.

Gracias al engarce doble, apto para reaccionar, los productos del procedimiento se prestan, vg., como productos intermedios, por ejemplo para la producción de polimerizados. Los ésteres de ácido acrílico, vg., obtenibles a partir de acetileno, polimerizan en el calor, particularmente, después de la adición de un agente acelerador de polimerización, como peróxido de benzoilo, obteniéndose en esta operación polimerizados cuyas propiedades dependen de la elección de las materias de partida. Tales ésteres de ácido acrílico polímeros pueden prestarse para la aplicación de capas sobre materiales textiles, o papel, además, como materias artificiales, aglutinantes, o como componentes de lacas, masas artificiales, y similares. Los ésteres de ácido acrílico, según el procedimiento, que presentan un radical alifático con, por lo menos, 16 átomos-C, pueden prestarse para la refinación, especialmente para el apresto y para el hidrofugado de materiales textiles, y precisamente, tanto en forma monómera, como polímera. A este efecto, se puede satinar los materiales textiles, vg., con soluciones de los ésteres polímeros en disolventes orgánicos, o bien con dispersiones acuosas de los mismos, y secarlos en el calor. Los ésteres de ácido acrílico monómeros, adecuados, particularmente tales que polimerizan fácilmente, no obtante, pueden asimismo ser aplicados sobre los materiales textiles, y ser polimerizados en presencia de una substancia que acelere la polimerización, sobre la fibra en el calor.

En los siguientes ejemplos, las partes significan partes

182474

en peso, mientras no se diga lo contrario; la relación entre parte en peso y parte en volumen es la misma que la existente entre kilogramo y litro.

EJEMPLO 1.

74 partes de aceite de ricino hidrogenado son disueltas en una mezcla de 135 partes de benzol y 115 partes de bencina, en el calor. La solución caliente es sacudida, después de mezclar con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199), y 10 partes de carbonilo de níquel, con acetileno, hasta que ya no es absorbido gas alguno. Al principio se produce un cambio de color hacia el pardo-oscuro, y en el curso de la reacción vuelve a aclararse el color, segregándose $NiCl_2$ sólido, mientras que se va manifestando un considerable calentamiento espontáneo.

Después del enfriamiento se separa, por filtración, del cloruro de níquel segregado, separando por destilación el disolvente bajo presión disminuída.

Se obtienen 80 partes del éster de ácido triacrílico del aceite de ricino hidrogenado, el cual resulta fácilmente soluble en la mayoría de los disolventes. Por calentamiento en baño maría, en presencia de cierta cantidad de peróxido de benzoílo (vg. un 0,1 %) es polimerizado el nuevo éster dentro de un tiempo breve (3-10 minutos), en cuya operación se va formando una masa triturable, a modo de asta.

EJEMPLO 2.

Una solución tibia de 73 partes de aceite de ricino en 230 partes de benzol, es mezclada con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado y 10 partes de carbonilo de níquel, y sacudida con acetileno de una manera similar al Ejemplo 1. Se separa, por filtración, del cloruro de níquel segregado, calentando aún

19 FEB

durante 2 horas hasta ebullición, bajo separación del agua reaccional, con ayuda de una de las disposiciones conocidas, después de lo cual se separa, por destilación, el benzol bajo presión disminuída.

Quedan remanentes 78 partes de éster de ácido triacrílico del aceite de ricino, en forma de un aceite fácilmente soluble en la mayoría de los disolventes. Por calentamiento en el baño maría, en presencia de cierta cantidad de peróxido de benzoílo (vg. un 0,1 %), se obtiene, en breve tiempo, un polimerizado sólido, a modo de asta.

EJEMPLO 3.

Se sacude con acetileno una solución que tiene un calor de 50-60ºC., de 164 partes de diglicérido de ácido esteárico técnico en 260 partes de benzol, bajo adición de 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel. Cuando ya no sea absorbido ningún gas, se termina trabajando con arreglo a las indicaciones del Ejemplo 2.

Se obtienen 159-160 partes de diglicérido acrilado que, una vez enfriado, representa una masa rígida. Funde, ligeramente, calentada en el baño maría, y resulta bien soluble en los disolventes usuales. A consecuencia de cierta cantidad de peróxido de benzoílo (vg. un 0,1 %) se va formando paulatinamente un aceite más viscoso, que se va transformando al ser calentado aún durante más tiempo (½ - 1 hora) en un producto mucilaginoso, ligeramente gelatinoso. A temperatura ordinaria es sólido este polimerizado, un poco más duro que el material de partida, si bien bastante difícilmente soluble en disolventes orgánicos.

182474

EJEMPLO 4.

115,4 partes de un diglicérido (peso molecular aproximadamente 493), obtenido por transformación de aceite de linaza técnico con glicerina, son disueltas en 175 partes de benzol, y después de adicionadas 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, se sacude la disolución caliente de 50-60º C., con acetileno, hasta que ya no es absorbido ningún gas.

Después de acabada la elaboración, según se describe en el Ejemplo 2, se obtienen 100 partes de un aceite fácilmente movible, el cual es convertido, por adición de cierta cantidad de peróxido de benzoilo, después de un calentamiento de 3/4-1 hora en el baño maría, en un polimerizado triturable, blando y quebradizo.

EJEMPLO 5.

42 partes de monoestearato de glicerina técnico, son disueltas en 135 partes de benzol con un calor de 50-60º C., mezcladas con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, y sacudidas con acetileno. Después de terminada la absorción de gas, se filtra y se calienta la solución reaccional durante dos horas, bajo reflujo, y separación del agua reaccional, a ebullición. Seguidamente se separa por destilación el disolvente con presión disminuída, por lo cual se obtienen 42,5 partes del producto acrilizado como residuo. El glicérido de ácido diacrílico del ácido monoesteárico formado de este modo, una vez enfriado, tiene forma de pomada, siendo fácilmente soluble en la mayoría de los disolventes. Calentado brevemente en el baño maría, después de adición de un poco de catalizador de polimerización (vg. 0,1 % de peróxido de benzoilo), el aceite fácilmente movible se va transformando

182474

en un polimerizado rígido, insoluble. Puede ser utilizado para hacer repelentes al agua materiales textiles.

EJEMPLO 6.

87 partes de ácido recinólico técnico, y 100 partes de una mezcla comercial a base de preponderantemente alcohol octadecílico y de una cantidad más reducida de alcohol cetílico son calentadas en presencia de 160 partes de benzol y 5,5 partes de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84) durante 6 horas a ebullición bajo reflujo, haciéndose al efecto retornar el producto de condensación, a través de un separador de agua, al recipiente de esterificación.

El producto de reacción es neutralizado con carbonato cálcico y poca solución de sosa, filtrado en caliente, y empleado ulteriormente para el acrilizado directamente.

La mitad de la solución del éster de ácido ricinólico, arriba preparado, que contiene aproximadamente 100 partes de éster, es calentada a 50-60º C., mezclada con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, y sacudida, al poco rato, con acetileno. Después de terminada la absorción de gas, se calienta el producto reaccional filtrado durante dos horas bajo reflujo, separando simultáneamente el agua disociada durante la esterificación, con ayuda de un separador de agua. Seguidamente se separa por destilación bajo presión disminuída, el disolvente. Como residuo quedan remanentes 82,9 partes del nuevo éster como aceite de un pardo claro.

Por calentamiento durante aproximadamente 2-3 horas en el baño maría, en presencia de reducidas cantidades de peróxido de benzoilo (vg. al 0,1 %), queda transformado el aceite fácilmente movible en un aceite muy viscoso, que resulta resinoso

182474

después del enfriamiento. El disolventes orgánicos, como benzol, etc., resulta aún bastante bien soluble el polimerizado.

EJEMPLO 7.

Una solución, de 40-50º C., de 80 partes de éster isopropílico de ácido ricinólico (Ptº eb. 5 mm., 195-206ºC.) en 135 partes de benzol es mezclada con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d 5 1,199), y 10 partes de carbonilo de níquel. La mezcla es sacudida con acetileno hasta que ya no es absorbido ningún gas. Después del enfriamiento se filtra y se continúa tratando según se describe en el Ejemplo 6.

El éster isopropílico de ácido ricinólico de ácido O-acrílico puede ser purificado por destilación en el alto vacío. Además de un residuo, que no puede destilarse, de producto polímero, se lo obtiene con un rendimiento de un 65 %. Ptº eb. 0,1 mm., 179-187ºC.

El polimerizado es, según la duración de la polimerización, un aceite viscoso, o una resina.

EJEMPLO 8.

100 partes de estearato sódico técnico son transformadas por calentamiento con 100 partes de clorhidrina de etileno y 83 partes de decalina, bajo adición de 10 partes de yoduro sódico, en el éster de ácido etileno-glicol-monoesteárico.

Recristalizado de metanol y poca acetona, éster acético o éter de petróleo, el éster posee el ptº de fusión 63,5-64ºC.

Si se sacude del modo descrito en el Ejemplo 1, una mezcla tibia de 77 partes de éster de ácido etilenoglicol-monoesteárico en 175 partes de benzol bajo adición de 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, hasta que ya no tiene lugar ninguna absorción de

18 FEB

182474

gas, se obtiene después de terminada la elaboración, con arreglo a las indicaciones en el Ejemplo 6, 83 partes de éster etilenoglicólico de ácido esteárico-acido acrílico.

El nuevo éster, una masa en forma de pomada, resulta bien soluble en la mayoría de los disolventes. Si se mezcla el éster licuado por calentamiento ligero, con poco peróxido de benzoilo (vg. un 0,1 %), se convierte después de un breve calentamiento (aproximadamente 6-8 minutos) en un aceite más viscoso que va formando, después de un calentamiento ulterior en el baño maría (3/4 - 1½ horas), una jalea (gelatina). Este polimerizado, enfriado, tiene aspecto de cera; en disolventes orgánicos resulta a un grado de polimerización elevado ya apenas soluble y se hincha solamente.

EJEMPLO 9.

92 partes de ácido mineralúrgico (SZ 146,4, VZ 175,2, EZ 28,8) son disueltas bajo calentamiento en 50 partes de alcohol y 175 partes de benzol, después de lo cual se adiciona a la disolución caliente bajo fuerte agitación una solución tibia de 9,6 partes de hidróxido sódico en 20 partes de agua y 50 partes de alcohol.

La mezcla que al poco rato se va poniendo rígida, es concentrada por evaporación a sequedad, finalmente en el vacío a 100º C.

100 partes de mineralato sódico son calentadas paulatinamente con 80 partes de clorhidrina de etileno en 130 partes de decalina, con adición de 10 partes de yoduro sódico y bajo agitación, a 120º C. Se agita durante 16 horas, a 120-125º C. La masa, que primero tiene consistencia de papilla, se va volviendo fluida bajo segregación de cloruro sódico. La mezcla reaccional, aún caliente, es filtrada, el residuo de cloruro

182474

sódico separado por lavado con decalina caliente, y las soluciones unidas liberadas por destilación de glicolclorhidrina excedente y disolvente. El aceite remanente se solidifica después del enfriamiento, formando una masa rígida. Rendimiento = 99-100 partes.

96 partes de éster monomineralúrgico de etilenoglicol, son disueltas bajo calentamiento en 265 partes de benzol y sacudidas después de la adición de 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, según se describe en el Ejemplo 1, con acetileno, hasta que ya no es absorbido ningún gas. Se separa por filtración, en caliente, del cloruro de níquel segregado, hirviendo tal como se indica en el Ejemplo 6, durante dos horas bajo reflujo. Seguidamente se separa, por destilación bajo presión disminuida, el disolvente.

Después del enfriamiento se obtienen 94 partes de una substancia a modo de cera. El éster glicólico de ácido mineralúrgico-ácido acrílico funde al ser moderadamente calentado en el baño maría, y es transformado fácilmente por adición de una reducida cantidad de peróxido de benzoilo (vg. un 0,1 %), en una masa polímera infusible que ya no es soluble en disolventes orgánicos.

EJEMPLO 10.

60,5 partes de la mezcla comercial a base de, preponderantemente, alcohol octadecílico y de una pequeña cantidad de alcohol cetílico (OHZ 217, VZ 0) son disueltas en 135 partes de benzol y adicionadas a la solución que tiene una temperatura de aproximadamente 60º C. 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel.

La mezcla tibia es sacudida con acetileno, como se indica

182474

en el Ejemplo 1, hasta que ya no es absorbido ningún gas. Después del enfriamiento, se separa por filtración el cloruro de níquel sólido segregado, calentando la disolución durante dos horas, bajo reflujo y separación del agua reaccional, por lo cual es esterificada, igualmente, el ácido acrílico libre que se está formando en cantidad reducida como producto secundario. Seguidamente se separa el disolvente por destilación bajo presión disminuída, después de lo cual el aceite remanente puede ser destilado en el alto vacío. Después de separado un pequeño primer jugo, destila el nuevo éster de ácido acrílico bajo 0,1 mm. a 145-169º C., representando después del enfriamiento una masa incolora. Rendimiento = 51 partes.

EJEMPLO 11.

Una solución de 50 partes de dietilenoglicol, ptº eb. 132-135º C. (13 mm) en 150 partes de benzol es mezclada con 36 partes de ácido clorhídrico concentrado (d= 1,199), y seguidamente con 20 partes de carbonilo de níquel. La mezcla es calentada a aproximadamente 40º C. y sacudida bajo reducida sobrepresión con acetileno. Después de un breve tiempo, se inicia la reacción, manifestándose bajo enérgica absorción de acetileno, coloración parda, y calentamiento espontáneo del líquido reaccional. Más adelante se va aclarando el color de la solución y se segrega cloruro de níquel verde.

Se mezcla con 30 partes de $CaCO_3$ (precipitado), dejando en reposo durante 10 horas. Seguidamente se filtra, pudiendo ser utilizada inmediatamente (vg. para fines de apresto) la solución remanente. El éster de ácido dietilenoglicol-monoacrílico polimeriza facilísimamente, pasándose en éllo en una resina quebradiza, dura.

182474

EJEMPLO 12.

70 partes de ácido ricinólico técnico, son disueltas en 135 partes de benzol que tiene una temperatura de 50-60º C., mezcladas con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 10 partes de carbonilo de níquel, sacudiendo en el acto con acetileno, hasta que ya no es absorbido gas alguno. El líquido reaccional enfriado es filtrado, después de lo cual se esterifica, igualmente, por ebullición de dos horas bajo reflujo con separador de agua, el ácido acrílico formado, como producto secundario.

Después de la separación por destilación del benzol bajo presión disminuída, se obtienen 77 partes de aceite de un color pardo-claro, que se transforma, por calentamiento en el baño maría en presencia de un catalizador de polimerización, paulatinamente, en un aceite más viscoso. El polimerizado es aún bastante soluble en disolventes orgánicos, como vg. benzol.

EJEMPLO 13.

20 partes de 2-metilo-3-butino-ol-(2) (dimetil-etinilo-carbinol) son mezcladas con una mezcla enfriada de 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199) y 24 partes de metanol, adicionando a éllo 10 partes de carbonilo de níquel. Esta mezcla es sacudida, durante 6 horas, en tubo cerrado mediante fusión, a una temperatura de 100º C. Después de este tiempo, la mezcla reacción queda dividida en dos capas.

Se recoge en éter, se trata la solución etérea con agua, secándola sobre sulfato sódico calcinado. Después de separado el éter por destilación, se fracciona el residuo en el vacío. La cantidad principal del producto reaccional (13,2 partes) pasa a 78-140º C (714 mm) como líquido incoloro. Queda remanente como residuo, una resina viscosa (7,7 partes), que evidentemente se

182474

ha formado por polimerización.

EJEMPLO 14.

a) Una solución de 34,7 partes de butanol terciario (1 mol) en 90 partes de benzol a 60ºC., es sacudida con acetileno bajo pequeña sobrepresión, después de mezclada con 36 partes de ácido clorhídrico (d = 1,199) y 20 partes de carbonilo de níquel (1 mol), hasta que ya no tiene lugar ninguna absorción de gas. El producto de reacción es filtrado, seguidamente, y el filtrado fraccionado mediante una columna a presión ordinaria. El éster destila a 125-126ºC., como líquido incoloro, bastante volátil, de olor picante, que provoca lágrimas. Por calentamiento con cierta cantidad de peróxido de benzoilo (vg. un 1 %) a 100º C., se transforma después de un breve tiempo en un polimerizado duro, incoloro, transparente.

b) Se introduce, a gotas, en una solución de 100 partes de butanol terciario, 29,3 partes de ácido acético glacial, y 0,5 partes de hidroquinona, bajo una sobrepresión de acetileno de aproximadamente 1/5 de atmósfera y bajo agitación, dentro de una hora, a una temperatura de 40-45º C., 30 partes de carbonilo de níquel.

Después de otra hora más y de una absorción de gas, de aproximadamente 20 partes en volumen de acetileno, queda terminada la reacción.

La mezcla reaccional es mezclada una vez más con 0,5 partes de hidroquinona, y sometida a la destilación con vapor de agua. Del producto de destilación es separada la capa superior de éster, sacudiendo ésta sucesivamente una vez con solución de bicarbonato n-sódico, seguidamente 4 veces, cada vez con más o menos 100 partes de agua, con lo cual se eliminan los componentes ácidos y el butanol terciario excedente. Después del secado

182474

mediante sulfato sódico en un lugar fresco, se obtienen 51,5 partes de éster bruto como líquido claro, ligeramente teñido de amarillo. Por fraccionamiento bajo presión disminuída, se obtienen 40 partes de acrilato de butilo terciario puro, claro como el agua: pto. eb. $_{64-70\ mm}$ 51-52,5º C.

c) Se incorporan, a gotas, en una mezcla de 100 partes de butanol terciario, 30 partes de ácido fosfórico al 70 %, y 0,5 partes de hidroquinona, de modo análogo como queda descrito en a), 30 partes de carbonilo de níquel. La duración de la adición a gotas es de 1½ horas. Después de un total de 6 horas queda terminada la reacción; entonces la absorción de acetileno importa, aproximadamente, 19 partes en volumen.

El éster bruto es separado de la mezcla reaccional, después de la adición de otras 0,5 partes de hidroquinona más, con vapor de agua, se separa el agua, y se sacude el éster tres veces con 50 partes de carbonato ln-sódico hidrogenado, y dos veces con cada vez aproximadamente 100 partes de agua. Después del secado, mediante sulfato sódico en un lugar fresco, se obtienen 40 partes de éster bruto como líquido casi incoloro.

El producto bruto suministra, por fraccionamiento bajo presión disminuída, 30,5 partes de acrilato de butilo terciario puro.

EJEMPLO 15.

Una solución de 50-60º C., de 30,5 partes de éster etílico de ácido acetoacético (1 mol) en 90 partes de benzol es sacudida, después de mezclar con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,199), y 10 partes de carbonilo de níquel con acetileno bajo reducida sobrepresión, hasta que ya no es absorbido ningún gas. La reacción transcurre algo más lenta que con alcoholes primarios. El producto de reacción es filtrado

182474

y el disolvente separado por destilación. El resíduo oleaginoso puede ser purificado por destilación en el vacío.

Por calentamiento del éster bruto con cierta cantidad de peróxido de benzoilo (vg. un 2 %) en el baño maría, se obtiene al cabo de 2-3 horas, un polimerizado viscoso, resinoso.

EJEMPLO 16.

a) 2 partes de éster etilenoglicólico de ácido acrílico-ácido mineralúrgico, descrito en el Ejemplo 9, son mezcladas bajo calentamiento y agitando de vez en cuando con 2 partes del éster glicérido de ácido acrílico-ácido diesteárico, descrito en el Ejemplo 3, y calentadas después de la adición de 0,04 partes de peróxido de benzoilo durante el tiempo suficiente, a 95-100º C., hasta que el aceite empieza a ponerse viscoso (aproximadamente 3-9 minutos).

Este polimerizado es disuelto inmediátamente en 40 partes de benzol, impregnando seguidamente el material fibroso, vg., un tejido de algodón, con esta solución. El producto remanente sobre la fibra, después de la evaporación del disolvente, es polimerizado posteriormente por calentamiento, durante una hora, del material tratado, con lo cual se produce un apresto repelente al agua, que no resulta perjudicado esencialmente por lavado con baños acuosos o por tratamiento con disolventes orgánicos. El tejido aprestado de este modo, acusa además un tacto liso y blando.

b) Una mezcla de 5 partes de éster etilenoglicólico de ácido acrílico-ácido esteárico, según el Ejemplo 8, y 5 partes de éster triacrílico del aceite de ricino hidrogenado según el Ejemplo 1, es mezclada bajo agitación y calentamiento en el baño de vapor con 0,1 parte de peróxido de benzoilo, el cual es adicionado convenientemente disuelto en un poco de benzol.

182474

Seguidamente se disuelve este aceite en el acto, en 100 partes de benzol, saturando con el mismo el material fibroso (vg. gabardinas de algodón o popelinas). Después de exprimir y de separar el disolvente por evaporación, se calienta el material fibroso durante una hora, a 120º C., con lo cual la substancia se polimeriza y se vuelve insoluble sobre la fibra.

El tejido tratado de este modo, posee un apresto repelente al agua, similar al material fibroso descrito en a).

EJEMPLO 17.

Una mezcla que tiene aproximadamente 40º C., de 90 partes de alcohol dodecílico (Pt² eb. 13 mm 142-147º), 36 partes de ácido clorhídrico concentrado (d= 1,199), y 20 partes de carbonilo de níquel, es sacudida con acetileno bajo reducida sobrepresión (1/5 de atm.), hasta que ya no es absorbido ningún gas. Después de transcurridas 1½ horas, queda terminada la reacción con una absorción de acetileno de 10-11 partes en volumen.

El producto de reacción es sacudido con agua, la solución acuosa conteniendo la sal de níquel es separada, y el éster bruto lavado repetidas veces con agua y disolución de bicarbonato n-sódico. Para la mejor separación, es recomendable adicionar, después del tratamiento con el líquido de lavado alcalino, éter de petróleo, cierta cantidad de solución de cloruro sódico concentrado, y una pequeñísima cantidad de ácido fosfórico.

El éster bruto se va presentando después del secado con sulfato sódico, y una vez separada una eventual adición de disolvente mediante destilación, bajo presión disminuída, en un rendimiento de 106,5 partes.

Para la purificación ulterior, se puede fraccionar en el alto vacío. El éster puro hierve bajo 0,07-0,15 mm a 121-138ºC.

182474

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 20.285, depositada en SUIZA en fecha 21 de Febrero de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos, caracterizado por el hecho de tratar combinaciones de la serie de los acetilenos con carbonilo de níquel o de cobalto, con adición de ácidos y tales alcoholes que presenten en cadena de carbono abierta un engarce libre, o por lo menos dos grupos hidroxilo, o un átomo-C terciario, o cuyo peso molecular sea más grande que 75.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de utilizar, como compuesto de la serie de los acetilenos, el acetileno.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de utilizar para la transformación, carbonilo de níquel.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, compuestos de hidroxilo alifáticos con, por lo menos, 8 átomos-C.

182474

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los alcoholes grasos con, a lo menos, 12 átomos-C.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los ácidos oxicarboxílicos alifáticos.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los compuestos hidroxi alifáticos, cuya cadena-C está interrumpida por, a lo menos, un heteroátomo.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los ésteres de ácidos oxicarboxílicos alifáticos.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª y 7ª-8ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcohol, el aceite de ricino.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª y 7ª-8ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcohol, el aceite de ricino hidrogenado.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª y 7ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los alcoholes polivalentes, parcialmente esterificados con ácidos grasos superiores.

12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, 7ª y 11ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los semiésteres del glicol con ácidos grasos superiores, conteniendo a lo menos 8 átomos-C.

13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, 7ª y 11ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los ésteres parciales de la glicerina con ácidos grasos, conteniendo, a lo menos, 8 átomos-C.

182474

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, 7ª, 11ª y 13ª, caracterizado por el hecho de emplear como alcoholes, los ésteres parciales de la glicerina con ácidos grasos no saturados, conteniendo por lo menos 8 átomos-C.

15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, 7ª, 11ª, 13ª y 14ª, caracterizado por el hecho de utilizar como alcoholes, los ésteres parciales de la glicerina con ácidos grasos no saturados, conteniendo a lo menos 18 átomos-C.

16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado por el hecho de utilizar como alcoholes, los alcoholes polivalentes alifáticos.

17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-16ª, caracterizado por el hecho de someter productos reaccionales que, además de los ésteres de ácidos alofinacarboxílicos, contienen considerables cantidades de ácidos olefinacarboxílicos no esterificados, a una esterificación posterior.

18ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos, caracterizado por el hecho de polimerizar los nuevos productos obtenibles con arreglo a las reivindicaciones 1ª-17ª, por calentamiento, o por tratamiento con aceleradores de la polimerización, o por medio de ambas medidas.

19ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos, según las reivindicaciones 1ª-18ª, en el que los productos obtenibles surten efecto para la refinación de materiales.

20ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos, según las reivindicaciones 1ª-18ª, en el que para la refinación, especialmente para el hidrofugado de materiales textiles, se tratan éstos con los nuevos ésteres de ácido acrílico, que presentan una cadena de carbono, no interrum-

182474

pida, de a lo menos 12 átomos-C.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado por el hecho de tratar los materiales textiles con ésteres polimeros de ácido acrilico que contienen una cadena-C no interrumpida, por lo menos de 18 átomos-C, y que están disueltos en disolventes orgánicos, secando en el calor.

22ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos olefinacarboxílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitres hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 de Febrero de 1948.

CIBA Société Anonyme.

p.a. JAIME ISERN

p. p.