

224984

P - 13722

224984

72 NOV 7 05 49



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

en

E S P A Ñ A

a nombre de FIRMA CHEMISCHE FABRIK DÜREN G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Düren/Rheinland, Alemania

1er. CERTIFICADO DE ADICION

por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 220.200" expedida el 26 de Febrero de 1955, que recae sobre: "Un procedimiento para la obtención de carbinoles".

en la Patente principal número 220.200 se ha propuesto ya fabricar carbinoles con longitudes de cadena de C₆ hacia arriba, preferiblemente C₁₁ hacia arriba por



224984

hidrogenación catalítica de ácidos grasos correspondientes, sus ésteres, especialmente glicéridos y/o anhídridos, usando acilatos de cobre, empleando como catalizador cobre finamente dividido, especialmente cobre coloidal y realizando la

5 hidrogenación en presencia de coloides protectores, que impidan la aglomeración del cobre coloidal durante la reacción. Adecuadamente, en este procedimiento, polvo de cobre o compuestos de cobre solubles en ácidos grasos, como óxidos, hidróxidos, carbonatos o sales de cobre orgánicas, se disuelven en ácidos grasos, preferentemente al calor, por ejemplo,

10 a unos 100-140°C y, por calentamiento de la solución, por ejemplo, a 150° o más, en presencia de hidrógeno, el cobre es separado en forma coloidal especialmente activa.

La formación y la conservación del estado coloidal del cobre es de importancia decisiva para el grado de

15 la hidrogenación y para la economía del procedimiento. Para este fin, la hidrogenación se realiza en presencia de coloides protectores, en calidad de los cuales se han propuesto en la Patente principal esterinas, fosfatos, sustancias

20 proteínicas, mucilagos y otras sustancias concomitantes de los aceites naturales, grasas o ácidos grasos. En la hidrogenación de grasas impuras o aceites impuros estos coloides protectores están ya contenidos en las materias primas. Si las materias primas por su naturaleza son pobres en estos

25 coloides protectores o han quedado empobrecidas o exentas de ellos por procedimientos de depuración, deben añadirse coloides propiamente dichos antes de la hidrogenación.



224984

En el caso de diversas materias primas se obtienen entonces resultados satisfactorios. La solución de cobre orgánico coloidal de negro obtenida (órganosol) que contiene en su mayor parte partículas de cobre de magnitud de 10^{-5} hasta 10^{-7} , es estable. El cobre sedimenta muy lentamente y no puede ser separado con una centrífuga de mano ordinaria. La solución atraviesa también el papel de filtro ordinario. En general, tampoco aparece ninguna separación de cobre metálico en el horno, que podría provocar una perturbación del funcionamiento del mismo. Los carbinoles líquidos obtenidos en la hidrogenación contienen en cambio toda la cantidad de cobre, que fué introducida en forma de acilato de cobre o de cobre coloidal, y por ello están coloreados de negro. Solo con largo reposo a temperaturas a las cuales permanece líquido el material hidrogenado, por ejemplo, después de 5-6 horas, el cobre se separa en forma metálica.

Pero existen materias primas, en especial materias primas impuras, en las cuales no se consiguen estos resultados favorables. Así, en los ácidos grasos de destilación y en determinados ácidos grasos de refinación, hubo de comprobarse que los carbinoles solo extraían una parte del cobre introducido. La parte de cobre restante se había separado como depósito en la pared o en la solera del reactor y en las tuberías. También al hidrogenar ácidos grasos de disociación a partir de aceites y grasas de primera calidad, la pared de los auto-claves se recubrió a veces con una



224 984

capa de cobre coherente muy delgada. Hasta un 25% del cobre
introducido resulta en una forma bien filtrable a través de
un filtro plegado. En el caso de ácidos grasos de disociación
y aceites y grasas de peor calidad y de grasas de animales
5 muertos, la parte filtrable de cobre es mayor y el precipi-
tado de cobre sobre la pared es más grueso. Solo en el caso
de ácidos grasos de refinación disociados posteriormente y
libertados de restos de ácidos minerales, la dispersión de
cobre ha demostrado ser estable de un modo regular.

10 La falta de uniformidad de los resultados
descritos es perturbadora para el procedimiento de la Patente
principal. El procedimiento, en su consumo de grasa, de-
pende de las fluctuaciones de la situación de los mercados,
presupone una serie de amplios ensayos para su ejecución
15 práctica y el control de su realización es difícil. Pero
cualquier separación de cobre significa una pérdida consi-
derable tanto para la hidrogenación como también para la
economía del proceso.

20 Se ha encontrado ahora que, en el procedi-
miento de la Patente principal, con independencia de las
materias primas empleadas, pueden evitarse por completo las
separaciones de cobre, conservando la posibilidad de adap-
tar el consumo de grasa a las fluctuaciones del mercado,
si como coloides protectores en la hidrogenación se emplean
25 resinas de condensación y/o de polimerización sintéticas de
elevado peso molecular que sean solubles en ácidos grasos
calientes, sus ésteres o sus anhídridos. Estos coloides pro-
tectores ejercen sobre la dispersión de cobre una acción



224984

estabilizadora tan fuerte que, incluso empleando ácidos grasos de la peor calidad, se suprimen las separaciones de cobre depositadas en las paredes del reactor y en las tuberías.

5 Como coloides protectores apropiados se emplean según el invento:

Polimerizados y polimerizados mixtos de estiroles, compuestos vinílicos, por ejemplo, ésteres vinílicos, especialmente con ácidos grasos superiores o ésteres vinílicos de compuestos acrílicos, especialmente ésteres del ácido acrílico o metacrílico con alcoholes grasos superiores, de la caprolactama y otras amidas, o del óxido de etileno o de la imida de etileno; o resinas de condensación, como resinas alquídicas, fenoplastos, aminoplastos y resinas de poliuretano. con éxito especial se puede emplear por ejemplo un polimerizado mixto de estírol y anhídrido del ácido maleico en una relación molar de 1:1, con un peso molecular medio de aproximadamente 15.000-20.000. Este polimerizado mixto podría ser un anhídrido del poli-1,2-dicarbóxi-4-fenilbutano, que es casi insoluble en ácidos grasos y, por tanto, se esterifica ventajosamente con los alcoholes producidos a partir de los ácidos grasos por hidrogenación. Por lo demás, las sustancias que actúan como coloides protectores no influyen desfavorablemente sobre el olor y las propiedades de color de los alcoholes que se forman y en la hidrogenación y destilación subsiguientes no forman productos volátiles, por los cuales puedan ser impurificados los alcoholes. La acción estabilizadora es especialmente importante si las sustancias que actúan como coloides proteo-

10

15

20

25



224984

tores muestren un grado de polimerización lo más alto posible que puede ir hasta el límite de una solubilidad todavía suficiente en ácidos grasos calientes.

5 Los coloides protectores de acuerdo con el invento solo precisan añadirse en cantidades extraordinariamente pequeñas, por ejemplo entre 0,1 a 1%, siendo posibles adiciones mayores.

10 En general es adecuado añadir cantidades pequeñas de hierro o manganeso, por ejemplo, algunas unidades por ciento del contenido del cobre. Estos metales pueden añadirse, por ejemplo, como polvo de hierro puro o al cobre utilizado.

15 Para una realización económica del procedimiento es esencial que las sustancias sintéticas según el invento se puedan separar con facilidad de las materias concomitantes naturales de las grasas y aceites empleados como material de partida, y emplearse reiteradamente. El polimerizado mixto empleado preferiblemente, de estírol y anhídrido de ácido maleico en su forma esterificada se convierte en la
20 hidrogenación en el diol aún cuando más lentamente que los ácidos grasos en los correspondientes alcoholes grasos. El éster y sus productos de hidrogenación hasta el diol quedan en el residuo al destilar los alcoholes obtenidos y pueden cargarse de nuevo. El diol del polimerizado mixto tiene las
25 mismas propiedades estabilizadoras que el éster del polimerizado mixto y puede disolverse fácil y completamente sin inconvenientes en los ácidos grasos calientes. Al traba-



224984

5 jar ácidos grasos no destilados, las sustancias concomitan-
tes de las grasas naturales que quedan en el residuo de des-
tilación se enriquecen después de cierto número de pasadas.
De ellas se puede poner en libertad el estabilizador por
destilación en capa delgada al alto vacío o por extracción
con disolventes selectivos.

10 Con objeto de poder realizar económicamente
el procedimiento según el invento, especialmente en forma
continua, es esencial una buena separación del cobre desde
el producto de la hidrogenación. Es evidente que cuando me-
jor haya sido estabilizado el cobre coloidal, tanto más di-
fícil será su separación. Puede realizarse en diversas for-
mas.

15 Por ejemplo, los alcoholes pueden dejarse
reposar durante 24 horas o más a temperaturas superiores a
su punto de fusión o someterse brevemente a la acción de
agua y vapor de agua y centrifugar a gran número de revolu-
ciones la dispersión rota de esta forma. El cobre puede se-
pararse por filtración sobre filtro de esponja, hecho de
20 amianto o de minerales de acción similar. A este respecto la
masa filtrante no debe contener ninguna sustancia nociva pa-
ra la hidrogenación con el fin de que el cobre pueda ser em-
pleado repetidamente. Finalmente, la dispersión de cobre
puede coagularse también en un campo de ultrasonidos de fre-
25 cuencia adecuada, separándose a continuación el cobre en la
forma usual.



224984

El cobre separado se disuelve de nuevo en el ácido grasoso y, como el estabilizador, se mueve en ciclo. Para la disolución del cobre de retorno es conveniente emplear agitadores horizontales equipados con un árbol horizontal provisto de batidores, montado excéntricamente y que gira con rapidez. Los ensayos han demostrado que entonces, en oposición a los dispositivos con árbol agitador vertical, se evita con más seguridad el depósito del polvo metálico pesado y con ello el proceso de disolución se realiza en una fracción del tiempo que de otro modo sería necesario.

Al emplear un filtro de esponja para la separación del cobre, las partes insolubles del filtro se retiran del ácido grasoso cuproso por medidas convenientes, se desacidifican y en su caso se emplean de nuevo.

El procedimiento es apropiado tanto para una forma de trabajo discontinua, lo mismo que para una semi-continua o también continua. La forma discontinua es especialmente sencilla ya que en ella, es la absorción de hidrógeno que se realiza se ve el progreso y el final del proceso. En la forma de trabajo semi-continua se expone el material de partida, que se encuentra bajo temperatura y presión de reacción, con mantenimiento constante de la presión, a una circulación vigorosa de hidrógeno a través de un tiempo previamente averiguado, y luego se distiende. Montado en serie o sucesión varias unidades de esta clase, que pueden agruparse para formar un sistema de intercalación totalmente automática, puede conseguirse una continuidad del proceso. Pero el ser-



224984

vicio continuo puede lograrse también por el hecho de que el material de reacción se deja gotear ventajosamente sobre inserciones en un reactor en forma de torre, hacia abajo, en contracorriente al hidrógeno ascendente.

5 EJEMPLO I

A partir de sebo de ternera bruto de baja calidad con olor nauseabundo y coloración muy oscura y con las características siguientes:

10 Índice de ácido 64,5 Índice de saponificación 296 Índice de yodo 54,4

se obtuvo por disociación con agua a 275°C bajo presión un ácido graso con las siguientes características:

Índice ácido 182 Índice de yodo 55,7
Índice de saponificación 200

15 Aspecto: desde muy oscuro hasta negro.

El ácido graso fué tratado en un agitador horizontal con polvo de cobre a 130°C durante varias horas. En este tiempo absorbió 2,5% de su peso de cobre. Luego se añadió 0,5% del diéster del polimerizado mixto de estírol y anhídrido de ácido maleico con alcoholes de sebo como solución al 20% en alcohol de sebo en exceso. En un auto-clave de 2 litros con agitador magnético hecho de acero V2A, se hidrogenaron cada vez 700 grs. del líquido de reacción a 290-300°C y a una presión media de 31 atmósferas. La absorción de hidrógeno quedó terminada en 20-30 minutos. Los alcoholes de sebo obtenidos actúan normalmente y, después de filtración en fino, muestran un color tan claro que en capa delgada pa-

20
25



224984

recen incoloros. En el auto-clave no aparecen depósitos de
 cobre, el líquido de reacción negro muy oscuro corre sin de-
 jar residuos a través de un filtro plegado de laboratorio or-
 dinario. Los alcoholes obtenidos poseían las siguientes ca-
 5 racterísticas analíticas.

| | Indice de ácido | Indice de saponificación |
|----|-----------------|--------------------------|
| | 1,7 | 3,5 |
| | 0 | 4,5 |
| | 1 | 2,5 |
| | 2 | 5 |
| 10 | 1,5 | 5 |
| | 0 | 4,5 |
| | 0,5 | 2,5 |
| | 2 | 4,5 |
| | 1,5 | 3 |
| 15 | 2 | 3 |

El auto-clave fué vaciado entre las distintas
 cargas en posición oblicua, sobrando una limpieza intermedia.
 Los índices de OH controlados se apartan en una unidad de los
 calculados teóricamente. Cargas de ensayo de la misma composi-
 20 ción que fueron hidrogenadas sin adición de estabilizador, per-
 manecieron a índice de saponificación entre 20 y 60; en ningún
 caso quedó intacta la dispersión de cobre y, en parte, hasta
 tuvo lugar una precipitación total.

EJEMPLO II

25 Un ácido graso denominado por el fabricante



224984

ácido graso de refinación de nueces de palma, con las características siguientes:

Índice ácido 228

Índice de yodo 15,2

Índice de saponificación 252

- 5 Color: muy oscuro hasta negro, contiene por almacenaje en un recipiente guarnecido de chapa de plomo 10 mgrs. de plomo por kgr. de ácido graso. Los siguientes ensayos fueron realizados en autoclaves de dos litros de acero V2A con agitador magnético a una temperatura de ensayo de 295°C, una presión media de 310 atmósferas y una cantidad de carga de 700
- 10 grs. Primero se trabajó con un catalizador de Cu-Cro, que se obtuvo cuidadosamente según "Org. Syntheses" 19-33. Con 7% de catalizador se obtuvo en un tiempo de reacción de 20 minutos un alcohol con un índice de ácido cero e índice de
- 15 saponificación de 1. El ácido graso de refinación que contiene plomo da con la misma cantidad de catalizador, con recepción lenta de hidrógeno en 80 minutos un alcohol con un índice de ácido de 7 y un índice de saponificación de 40, aunque, después de terminada la reacción, el agitador magnético se hizo correr todavía durante 2 y media horas rápidamente bajo presión y temperatura.
- 20

El ácido graso fué hidrogenado ahora con polvo de cobre hasta un contenido de 2,2% e hidrógeno sin adición de estabilizador.

| | | | | |
|----|---------|-----------------|----|--------------------------|
| 25 | Carga 1 | Índice de ácido | 12 | Índice de saponificación |
| | 2 | | 10 | 65 |
| | | | | 66 |



224984

| | | | |
|---|---|-----|-----|
| | 3 | 10 | 71 |
| | 4 | 15 | 73 |
| | 5 | 9,5 | 71 |
| | 6 | 9,5 | 72 |
| 5 | 7 | 139 | 220 |

En todos estos ensayos precipitó el cobre, y en la carga séptima el envenenamiento del horno había progresado tanto que la hidrogenación se interrumpió prematuramente.

10 Tampoco se consiguieron resultados mejores con un contenido de cobre aumentado a 3%.

| | | | |
|-------|---|---------------------|-----------------------------|
| Carga | 1 | Índice de ácido 9,5 | Índice de saponificación 59 |
| | 2 | 9 | 68 |
| | 3 | 10 | 72 |
| | 4 | 12 | 70 |

15 Ensayos en gran escala realizados con cargas de 400 kgrs. en un autoclave de 1.000 litros en las mismas condiciones, pero con corriente de hidrógeno de barboteo, y retirada simultánea del agua de la reacción, dieron mejores resultados, pero mostraron siempre un relajamiento de la reacción. Al
20 abrir el horno, después de 10 ensayos estaba toda la cámara de horno ocupada por el líquido llena de polvo de cobre rojo en parte sólido y en parte fofo.

Características del producto:

| | | | | |
|----|-----------------|---|--------------------------|----|
| | Índice de ácido | 1 | Índice de saponificación | 4 |
| 25 | | 2 | | 10 |



224984

| | | |
|---|----|-----|
| | 3 | 12 |
| | 5 | 20 |
| | 4 | 15 |
| | 3 | 12 |
| 5 | 8 | 40 |
| | 6 | 45 |
| | 10 | 105 |

10 Casi toda la cantidad de cobre introducida se había depositado en el autoclave. A partir de la cuarta carga los tiempos de hidrogenación aumentaron y, finalmente, rebasaron un periodo de 5 horas.

15 Frente a estos ensayos se añadió ahora el ácido graso que contenía 2,4% de cobre con 0,5% de diéster de alcohol de coco un polimerizado mixto de estírol y anhídrido maleico y se hidrogenó en las mismas condiciones en el autoclave de dos litros.

Ni en el autoclave ni en las tuberías tuvo lugar separación del cobre en 40 ensayos realizados.

EJEMPLO 3

20 Un ácido graso de refinación de algodón de color oscuro profundo, que contenía 2,5% de cobre, y las características:

- Índice de ácido 116,5
- Índice de yodo 96.
- Índice de saponificación 195,5



12 NOV.

224984

Fue hidrogenado con diel obtenido de los residuos de destilación, como estabilizador, y luego en condiciones conocidas. Como valor medio de seis ensayos se obtuvo un índice de ácido 1 y un índice de saponificación de 2,5. Todas las cargas
 5 estaban coloreadas en negro oscuro por cobre coloidal, y no aparecieron separaciones. Por filtración final pudo obtenerse del ácido graso muy oscuro, incluso sin destilación, un alcohol bruto que solamente en capa más gruesa estaba coloreado de amarillo claro.

10

EJEMPLO 4

El ácido graso empleado en el ejemplo 1 fue hidrogenado en las condiciones y disposición de ensayos del ejemplo 1. En lugar del estabilizador allí empleado se añadió, sin embargo, medio por ciento de éter poli-octadecilvinílico en forma de masa cerosa. La reacción tuvo un curso suave y sin separación de cobre en el autoclave. Los alcoholes
 15 obtenidos tenían las características siguientes:

20

| | |
|-------------------|------------------------------|
| índice de ácido 2 | índice de saponificación 4,2 |
| 0,8 | 3,5 |
| 0,6 | 2,2 |
| 1,5 | 1,8 |
| 0,7 | 5,6 |
| 1,0 | 2,6 |



224984

EJEMPLO 5

Se procedió como en el ejemplo 1, pero, en calidad de estabilizador, se añadió un éster del alcohol polivinílico, el palmitato polivinílico, en cantidad de 0,5%.
5 También aquí tuvo lugar un curso suave de la reacción sin separación de cobre.

Los alcoholes obtenidos tenían las características siguientes:

| | índice de ácido 0,6 | índice de saponificación 6 |
|----|---------------------|----------------------------|
| 10 | 0,6 | 2,4 |
| | 0,7 | 1,8 |
| | 1,2 | 3,1 |
| | 1,0 | 1,0 |
| | 0 | 2,0 |

15 EJEMPLO 6

El material de partida, el método operativo y la instalación fueron los mismos que en el ejemplo 1. Como estabilizador se empleó un polimerizado mixto de alfa-metil estírol y aceite de linaza soplado. Después de filtración
20 del ácido graso cuproso y que contenía el estabilizador se encontró 0,6% de polimerizado mixto en el ácido graso. La reacción tuvo un curso normal, sin separación de cobre.
Características de los alcoholes obtenidos:



224984

| | | | | |
|---|-----------------|-----|--------------------------|-----|
| | índice de ácido | 2,1 | índice de saponificación | 2,3 |
| | | 0 | | 4 |
| | | 0,5 | | 1,5 |
| | | 1 | | 1,8 |
| 5 | | 0 | | 0,5 |
| | | 1,5 | | 4,5 |

EJEMPLO 7

Las sustancias de partida y la disposición del ensayo fueron los mismos que en el Ejemplo 1. Como estabilizador se añadió 0,6% de acrilato de poliestilo. Una pequeña cantidad de sustancia insoluble en ácido graso fué retirada por filtración. La reacción como en los ejemplos anteriores tuvo un curso suave en este caso y sin separación de cobre.

| | | | | |
|----|-----------------|-----|--------------------------|-----|
| 15 | índice de ácido | 0,5 | índice de saponificación | 3,3 |
| | | 0 | | 2,8 |
| | | 0,5 | | 4,2 |
| | | 1 | | 1,5 |
| | | 0 | | 0,5 |
| 20 | | 1,5 | | 5,2 |

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 14 de enero de 1955, bajo el número O 10578 IVd/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.



224984

-000- N O T A -000-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

5 1º. - Un procedimiento para la fabricación de carbinos con longitudes de cadena de C_6 , preferiblemente C_{11} hacia arriba, por hidrogenación catalítica de ácidos grasos correspondientes, sus ésteres, especialmente glicéridos y/o sus anhídridos, empleando acilatos de cobre, en
10 el cual, como catalizador, se emplea cobre coloidal y la hidrogenación se realiza en presencia de coloides protectores que evitan una aglomeración del cobre coloidal durante la reacción, caracterizado porque como coloides protectores se emplean resinas de polimerización y/o de condensación
15 sintéticas, de alto peso molecular, que son solubles en ácidos grasos calientes.

 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque como coloide protector se emplea un polimerizado mixto de estírol y anhídrido maleico,
20 con preferencia en forma esterificada.



224984

3^a. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 y 2, caracterizadas porque los coloides protectores se emplean en cantidades de 0,1 a 1% del material de hidrogenación.

5 4^a. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 a 3, caracterizadas porque se añaden pequeñas cantidades de hierro o manganeso, además del cobre, al material de partida a hidrogenar.

10 5^a. - Mejoras según se reivindica en los puntos 1 a 4, caracterizadas porque el cobre se separa del producto después de largo reposo o tratamiento con agua o vapor de agua, por centrifugación de la dispersión rota a elevado número de revoluciones.

15 6^a. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 a 4, caracterizadas porque el cobre se separa del producto por filtración sobre filtro de esponja de amianto o sustancias similares.

20 7^a. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 a 4, caracterizadas porque el cobre se coagula desde el producto por tratamiento de la dispersión en un campo de ultrasonidos y a continuación se separa por filtración.

25 8^a. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 a 7, caracterizadas porque la disolución del cobre nuevo y/o del repetidamente empleado, se lleva a cabo en agitadores con arbol horizontal, que adecuadamente marcha rápida y excéntricamente y está provisto de brazos batidores.



224 984

9ª. e Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal número 220.200.

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

5

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

Madrid, 2 NOV. 1953

P. A.

~~_____~~
[Handwritten signature]