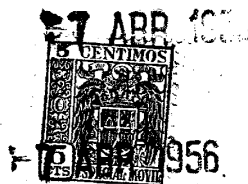


226787

P - 14.186

VEZ/BEL  
328/55 It



226787

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KONINKLIJKE INDUSTRIEEL E MAATSCHAPPIJ VOORHEEN  
NOURY & VAN DER LANDE N.V., entidad holandesa, establecida  
en 13, Brink, Deventer, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIMEROS DE  
SALES ORGANICAS DE ALUMINIO DE ACIDOS ORGANICOS"

-----

El invento se refiere a la preparación  
de nuevas sales básicas polímeras de aluminio de ácidos  
orgánicos de fórmula general



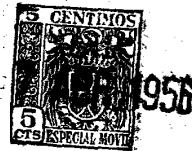


226787

en que X representa un radical de ácido orgánico y n es un número entero.

Estos nuevos polímeros no han sido hasta ahora descritos en la bibliografía. Unicamente en Annali di Chimica 41, 807-813 (1953) G. Illari describe un benzoato básico de aluminio de fórmula  $O_2Al-OCOC_6H_5$ , que fué obtenido por reacción de un cloruro de aluminio básico de fórmula  $Al(OH)Cl_2$  primeramente con fenol y después con ácido benzoico y descomponiendo térmicamente por calefacción a 300°C el hidroxifenoxi-benzoato de aluminio ( $C_6H_5OOCAl(OH)OC_6H_5$ ) formado, con lo que el último producto se descompone en fenol y benzoato básico de aluminio. No se mencionaba si el compuesto, que es un polvo ligeramente coloreado de rosa, se polimerizó. De cualquier modo, el proceso tal como lo describe G. Illari es muy engorroso y el  $Al(OH)Cl_2$  difícil de obtener, con lo cual una preparación técnica no es posible por este camino.

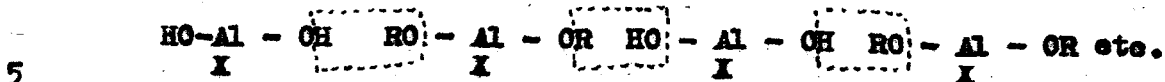
De acuerdo con el invento, se proporciona un proceso general sencillo para la preparación de polímeros de sales básicas de aluminio de ácidos orgánicos de fórmula  $[O-Al-X]_n$ , procedimiento que está basado en la reacción de sales básicas de aluminio de fórmula  $(HO)_2Al-X$  con sales de dialcoxi-aluminio  $(RO)_2Al-X'$ , donde X y X' representan radicales ácidos orgánicos iguales o diferentes y R es un grupo alquilo o arilo. La reacción tiene lugar preferentemente en un disolvente orgánico inerte, como xileno o petróleo, a temperatura elevada, de 100-105°C por ejemplo, a cuya temperatura se separa una molécula de alcohol (1 mol



226787

de alcohol por átomo de aluminio).

La formación del polímero puede representarse como sigue:



en la cual por conveniencia X y X' se supone que son idénticos.

En principio, la fórmula se aproxima a

10  $\left[ \text{O} = \text{Al}-\text{X} \right]_n$ , en la que un grupo -OH y un grupo -OR respectivamente se unen a los extremos, a menos que haya tenido lugar ciclización. Debido al elevado valor supuesto para n, aproximadamente 50-100, no es posible saber si solo están presentes un grupo -OH y -OR. Aunque X y X', en sentido amplio, son radicales ácidos orgánicos, se obtienen productos particularmente interesantes con ácidos grasos, -con los inferiores así como con los superiores como el ácido palmítico, 25 ácido esteárico, ácido oleico-, con ácidos naftánicos y con ácidos resínicos, o con mezclas de ellos, por ejemplo "tall-oil". Por consideraciones prácticas es preferible emplear para R un grupo alquilo inferior, como el etilo, propilo, 20 isopropilo, butilo o amilo, aunque las reacciones tienen lugar también con grupos alquilo superiores o grupos arilo.

Las sales de dialcoxi-aluminio se obtienen por reacción de un trialcoholato de aluminio con un mol de un 25 ácido orgánico, de preferencia en un disolvente orgánico



226787<sup>7</sup> ABR. 1956

inerte como el xileno y fracciones de petróleo; durante la reacción se libera un mol de alcohol. Para los ácidos grasos la formación de soluciones como estas de sales dialcoxi-alumínicas ha sido descrita en la bibliografía.

5                   El procedimiento del invento se lleva a cabo, por ejemplo, añadiendo con agitación sal básica de aluminio, de fórmula  $(HO)_2Al-X$ , a una solución de sal de dialcoxi-alu-  
minio en xileno, habiéndose calentado previamente esta solu-  
ción a unos  $90^{\circ}C$ . La sal básica de aluminio se añade como tal  
10 o disuelta también en xileno. En general, la reacción se com-  
pleta incrementando gradualmente la temperatura hasta apro-  
ximadamente  $140^{\circ}C$ . El alcohol inferior liberado puede sepa-  
rarse por destilación.

15                   Un método apropiado para obtener sales básicas de aluminio puras de fórmula  $(OH)_2Al-X$  es tratar una solu-  
ción de sales de dialcoxi-aluminio con dos moles de agua por  
mol de sal dialcoxi-alumínica, a temperatura elevada, libe-  
rándose dos moles de alcohol. Estos últimos pueden recuperar-  
se.



25                   También es posible formar la sal básica de aluminio  $(OH)_2Al-X$  como producto intermedio. La reacción se  
lleva a cabo a temperatura elevada añadiendo agua, diluida o  
no con alcohol, y en la relación molar 1:1, a una sal de  
dialcoxi-aluminio en un disolvente inerte. La mitad de esta

226787



sal se convierte entonces en compuestos básicos de aluminio  $(OH)_2Al-X$ , que reacciona según se indicó anteriormente con la otra mitad de la sal de dialcoxi-aluminio.

5 Las sales básicas de aluminio polímeras pueden obtenerse, una vez completa la reacción, separando por destilación el disolvente (al final en vacío). El alcohol liberado se recupera y puede convertirse de nuevo en alcoholato de aluminio. En el procedimiento presente no se aplican, como regla general, temperaturas especialmente elevadas; la mayoría de las veces bastará temperaturas finales de aproximadamente 140-150°C

10 Las sales básicas de aluminio polímeras son en su mayor parte productos resinosos, tenaces, sin embargo algunas veces también son sólidos. Como regla general se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos como el benceno, tolueno, xileno y fracciones de petróleo. Las soluciones formadas son en general líquidos fluidos no gelatinosos.

15 Puesto que los productos finales pueden aplicarse frecuentemente en solución, es preferible, cuando es posible, no aislarlos sino elaborarlos en solución. En muchos casos, soluciones al 50% puede ser todavía empleadas. Los ácidos di- o policarboxílicos así como los ácidos carboxílicos aromáticos producen generalmente polímeros sólidos, solo débilmente solubles.

25 Las sales básicas de aluminio polímeras son valiosas materias primas. Son posibles muchas aplicaciones, particularmente en la industria de pinturas y barnices y



226787

en la preparación de grasas. Sus propiedades favorable se basan en su reactividad con respecto a compuestos con -OH, como el agua, alcoholes, compuestos enólicos, glicoles, glicerina, ácidos, etc.

5 EJEMPLO I

Una mezcla de 110,4 g de ácido oleico (0,4 moles) en 440 cm<sup>3</sup> de aceite mineral aromático seco ("white spirits") calentada a 85°C, se añadió con agitación a una solución de 81,6 g de isopropilato de aluminio (0,4 moles) en 480 cm<sup>3</sup> de aceite mineral aromático ("White spirits"), ha-  
biendo calentado previamente esta solución a 85°C. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 95°C, después de lo cual se añadieron 134 g de di-hidroxi-oleato de aluminio pulverizado (0,4 moles) a la solución obtenida de di-iso-  
propoxi-oleato de aluminio. La mezcla de reacción se agitó  
ahora durante tres horas a 95°C, calentando después a 140°C, con lo que la mayor parte del isopropanol se separó por destilación. La solución se hirvió entonces a reflujo durante una hora. Después de destilar el disolvente (al final en vacío) se obtuvieron 257 g de polímero, en forma de una masa plástica transparente. Por fraccionamiento del disolvente destilado se recuperaron 68,4 g (1,14 moles) de isopropanol, esto es, el 95% de la cantidad teórica esperada.

El contenido en aluminio del polímero obtenido fué 8,40%. El valor teórico, teniendo en cuenta el peso



22787

molecular 276 del ácido oleico empleado, es 8,48% para  $\square_0 = Al-\square_n$ . Una determinación del peso molecular del producto, obtenida por el método crioscópico en beneceno, dió un valor medio de aproximadamente 15.000.

5                    9,124 g del compuesto se hidrolizaron por ebullición durante 6 horas con una mezcla de un gramo de agua y 50 g de acetona. Se obtuvieron 9,448 g de oleato de di-hidroxi-aluminio en forma de polvo blanco. El polímero es fácilmente soluble en hidrocarburos y solo debilmente  
10 soluble en acetona y dioxano, con lo que puede precipitarse de soluciones en hidrocarburos como una masa plástica.

#### E J E M P L O 2

15                    Una solución de 67 g de ácido estearico (0,25 moles) en 225 cm<sup>3</sup> de xileno seco, que había sido calentada a 85° C, se añadió con agitación a una solución de 51 g de isopropilato de aluminio (0,25 moles) en 225  
20 cm<sup>3</sup> de xileno seco, habiéndose calentado previamente esta última solución a 85° C. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 95° C., después de lo cual se añadió una mezcla de 4,5 g de agua (0,25 moles) y 10 cm<sup>3</sup> de isopropanol a la mitad de la solución así obtenida de di-isopropoxi-  
25                    estearato de aluminio. La mezcla de reacción, que contiene 0,125 moles de di-hidroxi-estearato de aluminio, se agitó a continuación durante 1 hora a 95° C., añadiendo entonces la otra mitad de la solución de di-isopropoxi-estearato de aluminio.



226787

El producto obtenido era una grasa clara excelente.

EJEMPLO 3

Una solución de 107 g de ácido estearico (0,4 moles) en 220 cm<sup>3</sup> de xileno seco, que había sido calentada a 85°C, se añadió con agitación a una solución de 98,4 g de sec-butilato de aluminio (0,4 moles) en 240 cm<sup>3</sup> de xileno seco, habiendo calentado también previamente la última solución a 85°C. La mezcla reaccionante se agitó durante una hora a 95°C, después de lo cual se añadió a la solución de di-sec butoxi-estearato de aluminio así obtenida, una solución de 131 g de di-hidrox-estearato de aluminio (0,4 moles) en 520 cm<sup>3</sup> de xileno seco. La mezcla de reacción se agitó ahora durante 3 horas a 95°C. El disolvente se separó entonces por destilación, hasta que la solución tenía una temperatura de 140°C. Se hirvió a reflujo durante una hora y el disolvente se separó por destilación, y el resto en vacío. Se obtuvieron 251 g de polímero, que tenía las mismas propiedades que en el ejemplo 2. El contenido en aluminio fué 8,67% (teóricamente 8,74%).

EJEMPLO 4

Una solución de 267 g de ácido estearico (1 mol) en 550 cm<sup>3</sup> de xileno seco, calentada a 85°C, se



226787

añadió con agitación a una solución de 204 g de isopropi-  
lato de aluminio (1 mol) en 600 cm<sup>3</sup> de xileno seco, ha-  
biéndose calentado previamente la última solución a 85°C.  
La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 95°C,  
5 después de lo cual se añadió una mezcla de 18 g de agua  
(1 mol) y 18 cm<sup>3</sup> de isopropanol a la solución de di-iso-  
propoxi-estearato aluminico formada.

La masa viscosa de reacción así obtenida  
se hirvió con agitación y reflujo durante una hora, dis-  
minuyendo gradualmente la viscosidad de la solución. A  
10 continuación, la solución se calentó en un condensador  
descendente, hasta que tenía una temperatura de 140°C.  
La mayor parte del isopropanol destiló.

Después que la solución había hervido a  
15 reflujo durante una hora, el disolvente se separó por  
destilación, y el restante en vacío. Se obtuvieron 311 g  
de un polímero, que tenía las mismas propiedades que el  
del ejemplo 2. El contenido en aluminio fue 8,65% (teó-  
rico 8,74%).

20 Del destilado puede recuperarse el 94%  
de la cantidad teórica de isopropanol.

#### EJEMPLO 5

Se empleó el mismo método que se describió  
en el ejemplo 4. Se pudieron obtener 323 g de oleato po-  
25 límero, a partir de 204 g de isopropilato de aluminio (1 mol).



226787

276 g de ácido oleico (1 mol) y 18 g de agua (1 mol), presentando el polímero las mismas propiedades que el del ejemplo 1.

#### EJEMPLO 6

5 Una mezcla de 102 g de isopropilato de aluminio (0,5 moles), 131 g de ácido esteárico (0,5 moles) y 155 g de aceite mineral con base nafténica y una viscosidad de 49,69<sup>g</sup> E a 20<sup>o</sup>C, se calentaron con agitación durante una hora a 95<sup>o</sup>, después de lo cual se añadieron de una vez 9 g de agua diluidos con 20 g de isopropanol. La temperatura se mantuvo durante otra hora a 95<sup>o</sup> C. La masa casi sólida no se modificó. La temperatura se elevó entonces a 150<sup>o</sup>C. El isopropanol se separó por destilado y el resto se separó en vacío. El producto de reacción  
10 era un líquido espeso a elevada temperatura; a temperatura ambiente presentaba consistencia de manteca. Su peso  
15 fué 315 g.

Esta mezcla de estearato polímero y una cantidad igual de aceite mineral era una materia prima  
20 adecuada para la preparación de una grasa, que puede obtenerse por calefacción de un aceite mineral con algunas unidades por ciento de la mezcla, al mismo tiempo que se añade ácido esteárico.

La grasa obtenida tenía las mismas propiedades que la obtenida por un camino análogo con el estearato polímero del ejemplo 2.  
25



226787

EJEMPLO 7

Una solución de 88,5 g de ácido nafténico, índice de acidez 158,7 (0,25 moles) en 170 g de xileno seco, se añaden con agitación a 90°C a una solución de 51 g de isopropilato de aluminio (0,25 moles) en 170 g de xileno seco.

La mezcla reaccionante se calentó durante una hora a aproximadamente 95°C, después de lo cual se añadió una mezcla de 4,5 g de agua y 20 g de isopropanol a la mitad de la solución obtenida. La calefacción a aproximadamente 95°C se continuó durante otra hora, añadiendo después la otra mitad de solución de naftenato de diisopropoxi-aluminio. Se continuó ahora la calefacción a aproximadamente 95°C durante media hora. Se separó entonces el disolvente por destilación; al principio destiló la mayor parte del isopropanol. El residuo de xileno se separó en vacío a 150°C.

El naftenato polímero obtenido, 99 g, formó una masa transparente y tenaz, pardo-claro, con un contenido en aluminio del 6,80% (teóricamente 6,82%). Se disolvió en 99 g de aceite mineral ("white spirit").

EJEMPLO 8

Una solución de 77,5 g de "tall-oil" destilado (30% de ácidos resínicos) con un índice de acidez

226787



de 181 (0,25 moles) en 175 g de xileno seco, se añadió a 85<sup>g</sup> con agitación a una solución de 51 g de isopropilato de aluminio (0,25 moles) en 175 g de xileno seco.

5 La mezcla de reacción se calentó a 90<sup>o</sup> durante una hora, después de lo cual se añadió una mezcla de 4,5 g de agua y 20 g de isopropanol, elevando la temperatura a 95<sup>o</sup> y manteniéndola a 95<sup>o</sup> durante una hora.

El disolvente se separó entonces por destilación; al principio destiló la mayor parte del isopropanol.

10 El resto de xileno se separó en vacío a 150<sup>o</sup>C.

Se obtuvieron 90 g de "tallato" polimero en forma de una masa transparente y tenaz pardo-clara, fácilmente soluble en hidrocarburos. El contenido en aluminio fué 7,39% (teórico 7,50%).

15 EJEMPLO 9

Del mismo modo que se describió en el ejemplo 7, se preparó una solución de 0,25 moles de naftenato de diisopropoxi-aluminio en 340 g de xileno seco. Se mezcló a 90<sup>o</sup> con una solución de 0,25 moles de estearato de 20 dihidroxi-aluminio en 390 g de xileno seco, que fué preparada según se indicó anteriormente en el ejemplo 2.

La mezcla se calentó durante media hora a 95<sup>o</sup>C, después de lo cual el disolvente se separó por destilación. El resto de xileno se separó en vacío a 150<sup>o</sup>C.

25 Se obtuvieron 180 g de estearato-naftenato



1956

226787

polímero, como una masa tenaz ligeramente parda. Se disolvió en 180 g de "white spirit".

#### EJEMPLO 10

Una solución de 30,5 g de ácido benzoico  
5 (0,25 moles) en 250 cm<sup>3</sup> de xileno seco, calentada a 95°C,  
se añadió con agitación a una solución de 51 g de isopropi-  
lato de aluminio (0,25 moles) en 225 cm<sup>3</sup> de xileno seco,  
habiendo calentado previamente esta solución a 85°C. La  
mezcla se agitó durante una hora a 95°C, después de lo cual  
10 se añadió una mezcla de 4,5 g de agua (0,25 moles) y 10  
cm<sup>3</sup> de isopropanol a la mitad de la solución de diisopropoxi-  
benzoato aluminio así obtenida. Al principio la masa era  
muy espesa, sin embargo, después de calentada durante al-  
gún tiempo a 95°C se hizo de nuevo un líquido fluido. Es-  
ta solución, que contiene 0,125 moles de dihidroxi-benzoa-  
15 to de aluminio, se agitó durante una hora a 95°C. La otra  
mitad de solución de diisopropoxi-benzoato de aluminio se  
añadió a continuación. Después de agitar durante media  
hora a 95°C, la mezcla de reacción se calentó, en condensa-  
20 dor descendente, hasta que su temperatura fue de 140°C,  
destilando isopropanol-xileno. Después de que el líquido,  
que contiene un precipitado, hubo hervido a reflujo du-  
rante una hora, el disolvente se separó por destilación;  
el resto, en vacío. Se obtuvieron 42 g de un polímero  
25 sólido, blanco, sólo débilmente soluble en hidrocarburos.



226787

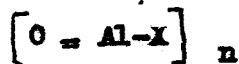
El contenido en aluminio fué 16,40% (téoricamente 16,46%).

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 18 de Febrero de 1955, bajo el número 194.934, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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 siguientes:

1º. - Un procedimiento para la preparación de sales básicas polímeras de aluminio de ácidos orgánicos, de fórmula



en la que X representa un radical de ácido orgánico y n es un número entero, que comprende hacer reaccionar sales básicas de aluminio de la fórmula  $(HO)_2Al-X$  con sales de dialcoxi-aluminio  $(RO)_2Al-X'$ , en las que X y X' son el mismo o



226787

diferentes radicales de ácidos orgánicos, y R representa un radical alquilo o arilo.

2º. - El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal básica de aluminio de la fórmula  $(HO)_2Al-X$  se forma como producto intermedio una sal de dialcoxi-aluminio  $(RO)_2Al-X$  y agua.

3º. - El procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la reacción tiene lugar en un disolvente inerte.

4º. - El procedimiento de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que el radical de ácido orgánico es un grupo ácido graso.

5º. - El procedimiento de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que el radical de ácido orgánico es un grupo ácido nafténico.

6º. - El procedimiento de las reivindicaciones 1, 2 y 3 en el que el radical de ácido orgánico es un grupo del "tall-oil".

7º. - Un procedimiento para la preparación de polímeros de sales orgánicas de aluminio de ácidos orgánicos.

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

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

Madrid, 7 ABR. 1956

P. A.  
Alberto de Euzkadi  
Por Poder