

229933

P - 14.834.-

S. 48.918.

REVISCHA I



229933

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, establecida en 1105 Coleman
Street, San José, California, Estados Unidos de Améri-
ca por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS
GRASOS SUPERIORES EPOXIDADOS".

El presente invento se refiere a esteres
vinílicos de ácidos grasos superiores epoxidados y par-
ticularmente el epoxiestearato de vinilo.

Es bien sabido que pueden prepararse resi-
nas por polimerización de ésteres vinílicos y que en la

5



preparación, particularmente de películas de los mismos, tales resinas pueden plastificarse mezclando la resina con ésteres ácidos grasos superiores epoxidados o de aceites vegetales naturales.

5 Uno de los objetos del presente invento es preparar, como nuevo compuesto, el opoxiestearato de vinilo, compuesto que posee utilidad como producto polimerizable por si solo y con los esteres vinílicos ordinarios, produciendo lo que puede llamarse una resina vinílica plastificada internamente.

10

El presente invento, por tanto, trata principalmente de nuevos productos que son esteres vinílicos de los ácidos grasos superiores epoxidados, es decir, aquellos ácido grasos que contienen 18 átomos de carbono en la molécula de ácido graso.

15

Los esteres de especial importancia son los esteres vinílicos, puesto que pueden copolimerizarse directamente con cloruro de vinilo y acetato de vinilo y producir un copolímero con los monómeros vinílicos ordinarios comerciales o productos parcialmente polimerizados.

20

Una de las ventajas de producir un copolímero del tipo que acaba de describirse es que la parte plastificante, es decir la parte de ácido graso epoxidado de la molécula, está unida químicamente el producto resultante puede decirse que está epoxidado internamente en contraste con las resinas en las que el plastificante está simplemente mezclado. El producto resultante no presenta ninguna exu-

25



dación del plastificante y por tanto no está expuesto a los defectos que aparecen normalmente cuando el plastificante exuda de la película de resina acabada.

5 Además, el producto resultante es un polímero epoxidico, conteniendo grupos ~~epoxi~~ que pueden hacerse reaccionar después o formar uniones transversales para dar nuevos materiales polímeros. Esto puede realizarse en la operación de manufacturas para sintetizar un nuevo polímero o en el momento de su aplicación, como en el moldeo o formación de una película.

10

La reacción de los peróxidos con los dobles enlaces es una reacción general. El oleato de vinilo presenta a una estructura con dos dobles enlaces, que incluyen un doble enlace vinílico activo. Por tanto, es sorprendente encontrar que hemos sido capaces de hacer reaccionar selectivamente con un peróxido el doble enlace en la cadena de ácido graso sin afectar el doble enlace vinílico reactivo. Lo que es todavía más sorprendente es que el producto resultante es un monómero. Los peróxidos se han empleado ampliamente para la polimerización de esteres vinílicos. En una reacción semejante los dobles enlaces vinílicos reaccionan unos con otros para dar un polímero. El propio ácido paracético ha sido descrito por Mark y otros como un excelente catalizador de polimerización de esteres vinílicos, por ejemplo, el acetato de vinilo. Por lo tanto, esencialmente hemos hecho reaccionar un ester vinílicos de un ácido graso no saturado con un reactivo que se conoce como activo en la polimerización de compuestos vinílicos, de tal mane-

15

20

25



4
ra que solamente reacciona la porción grasa de la molécula y se produce un nuevo monómero vinílico.

5 El producto resultante cuando se oxida el diá-
to de vinilo es el epoxiestearato de vinilo. La demost-
cación de que tenemos de nuevo compuesto, concretamente al
epoxiestearato de vinilo, es la siguiente: el compuesto
contiene oxígeno oxiránico, que se determino por el pro-
cedimiento normalizado para este grupo funcional (Swern y
colaboradores, Analytical Chemistry, 19, 414 (1947)). Se
demuestra que el producto es un ester vinílico por la con-
10 cordancia entre las frecuencias de absorción observadas
en el infrarrojo y las esperadas para el agrupamiento vi-
nilo $\text{CH}_2 = \text{OH}$ y para el agrupamiento ester vinílico $\text{RO} - \text{C}(=\text{O}) - \text{OCH} = \text{CH}_2$. Así se explican los grupos funcionales particu-
15 lares del epoxiestearato de vinilo. La reducción del pro-
ducto obtenido de acuerdo con este invento, esto es, del
epoxiestearato de vinilo, dió alcohol epoxi-estearílico.
El espectro de este producto de reducción se comparó con
el espectro de una muestra auténtica de alcohol epoxi-es-
tearílico, demostrándose con ello que se trataba del mismo
20 producto.

Otra prueba de la presencia de un agrupamiento
vinílico es su capacidad para homopolimerizar o copolime-
rizar el epoxiestearato de vinilo obtenido, con varios
catalizadores de polimerización.

25 Con el objeto de servir de aclaración, se des-
cribiré con alguna extensión la preparación de epoxiesteara-
to de vinilo, aunque pueden aplicarse los mismos prin-
cipios a la producción de otros esteres de epoxi-ácidos.

229933



Ejemplo I

Epoxidación de oleato de vinilo con ácido paracético
al 40%

5 Se disuelven 100 g de oleato de vinilo en 86
g de hexano normal, y 66 g de ácido paracético al 40%
(que contiene 2 g de acetato sódico como amortiguador y
50 mg de ácido dipicolínico como estabilizador) se añaden
10 lentamente al oleato de vinilo durante un periodo
de 30 a 45 minutos. La temperatura de la reacción se man-
tuvo de 20 a 25° y la reacción se continuó durante 9 horas,
al cabo de cuyo tiempo el consumo de ácido paracético o
bien había cesado, o era tan lento que indicaba que la reac-
ción había terminado. La mezcla de reacción se lavó enton-
15 ces con agua hasta liberarla del exceso de ácido y a con-
tinuación se separó el disolvente y trazas de agua en una
columna de destilación.

20 El oleato de vinilo original poseía un índice
de yodo (Hanus) de 160. El producto final poseía un índice
de yodo (Hanus) de 84 y contenía 4,1% de oxígeno epoxidico.
El rendimiento de producto epoxidado en forma de epoxieste-
rato de vinilo fué del 84%.

Ejemplo 2

25 Las cantidades de ingredientes fueron las mis-
mas que en el ejemplo I salvo que la temperatura de la reac-
ción se mantuvo a 25-30°C durante 4 horas y media. El pro-
ducto tenía un índice de yodo de 78,3 y un contenido epo-

229933



ídico de 4,3% con un rendimiento de 90,0% de epoxiestearato de vinilo.

Ejemplo 3

5 Las cantidades de ingredientes fueron las mismas que en el ejemplo 1, salvo que la temperatura de epoxidación se mantuvo de 35 a 40°C durante una hora y media. El producto tenía un índice de yodo de 84,4 y un contenido epoxídico de 4,5%, que indica un rendimiento en
10 producto epoxidado del 93,0%.

Ejemplo 4

Epoxidación de oleato de vinilo

15 En un matraz, provisto de termómetro, agitador, refrigerante de reflujo y embudo de llave, se colocan 200 g (0,65 moles) de oleato de vinilo. Se añaden con agitación, durante un periodo de una hora, 136 g (0,71 moles) de ácido paracético al 40%, en el que se han
20 disuelto 5 g de acetato sódico anhidro. La temperatura de la mezcla reaccionante se mantiene de 25 a 30°C durante la adición y la reacción se abandona después para que prosiga durante 1,15 horas a 30°C \pm 2°C. La mezcla de reacción se calentó entonces a 40°C durante una hora.

25 El producto se aisló y se lavó abundantemente con agua hasta liberarlo de ácido. Después de sacarlo sobre "Drierite", el epoxiestearato de vinilo se filtró. Se



obtuvo un total de 180 g de epoxiestearato de vinilo, que contenía 4,6% de oxígeno oxiránico.

También es posible preparar esterés alquénicos de epoxiácidos grasos mediante los procedimientos llamados de epoxidación in situ, esto es, un procedimiento en el que se añaden simultáneamente, para producir la reacción de epoxidación, un ácido graso inferior peróxido de hidrógeno y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.

10

Ejemplo 5

25,9 g de peróxido de hidrógeno al 50% se añaden lentamente, durante un periodo de una hora, a una mezcla de 100 g de oleato de vinilo, 9,6 g de ácido, 66 g de hexano normal y 1,4 g de ácido sulfúrico al 50%, manteniendo todo a una temperatura de 50 a 60° C. Una vez que la adición de peróxido de hidrógeno ha sido completa, se eleva la temperatura de la mezcla reaccionante y se mantiene de 60 a 70° C durante 4 horas. Al final de este periodo de reacción la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar que queda en la mezcla de reacción es solamente un 5% de la cantidad inicial añadida. La reacción se interrumpió, el producto final se lavó abundantemente con agua hasta que estuvo libre de ácido y el producto se liberó de disolvente. El producto tenía un índice de yodo (Hanus) de 85,9 y poseía 3,88% de oxígeno epoxidico. El rendimiento de producto epoxidado fué del 81%.

20



Los esteres alquenilicos de epoxiacidos grasos pueden polimerizarse por si mismos y con este objeto pueden calentarse en presencia de un catalizador de polimerización, como por ejemplo, un peróxido orgánico como el peróxido de benzoilo empleado generalmente, y en tales condiciones tiene lugar la formación de productos polimerizados con una pérdida muy escasa de oxígeno epoxídico.

Ejemplo 6

A 5 g del epoxiestearato de vinilo del ejemplo 3 se le añadió el 0,5% en peso (0,025 g) de peróxido de benzoilo y la mezcla se calentó en baño maría a 85-90°C. El polímero resultante era un sólido blando que daba un análisis de 4,0% de oxígeno epoxídico.

Ejemplo 7

Homopolimerización de epoxiestearato de vinilo

En un recipiente de presión de 900 cm³ se introdujeron 80 g de epoxiestearato de vinilo (4,3% de oxígeno oxiránico nº de yodo: 80) 300 g de solución de "ABrocol OT" al 1% y 0,44 g de peróxido de lauroilo. Una vez cerrado el recipiente se colocó en un baño de calefacción a 50° C ± 2°C y se agitó por volteo durante 48 horas.

Al final de este periodo, la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente y el polímero siruposo se separó de la fase acuosa. Para facilitar el manejo el

229933



polímero se disolvió en benceno, lavándolo entonces abundantemente con agua. Después de seco se separó una muestra para el análisis:

5

% de O epoxídico: 4,1
yodo: 32,2

10

La solución bencénica se vertió en metanol con lo cual se formó un precipitado. Después de decantar el disolvente, el polímero se redisolvió en benceno y la solución se añadió de nuevo a metanol. El proceso se repitió tres veces. Se obtuvo así un polímero sólido blando.

15

Los esteres alquénlicos de epoxiácidos grasos pueden copolimerizarse con los esteres vinílicos empleados comercialmente, como por ejemplo cloruro de vinilo, acetato de vinilo etc.

Ejemplo 8

Copolimerización de cloruro de vinilo con epoxiestearato de vinilo

20

25

Un recipiente de presión de 900 cm³ se cargó con 200 g de solución de alcohol polivinílico al 1%, añadiendo entonces 20 g de epoxiestearato de vinilo, seguidos de 0,5 g de peróxidos de benzilo y 80 g de cloruro de vinilo. El recipiente se cerró, después de llenarlo con nitrógeno, y se colocó en un baño de calefacción en

229933



el que se agitó durante 24 horas a $50^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$.

Una vez abierto el recipiente, el producto se filtró, se lavó 20 veces con agua y se secó al aire durante 24 horas. A continuación se extrajo en un extractor Soxhlet con n-hexano y se secó en vacío. El polímero
5 dió el análisis siguiente:

41,9% de cloro equivalente a 73,6% de cloruro de vinilo.

0,6% epoxi, equivalente a 14,3% de epoxiestearato de vinilo.
10

El copolímero era soluble en metil-isobutil-cetona y esta solución pueden obtenerse fácilmente películas por colada.

50 g de epoxiestearato de vinilo, preparados a partir de oleato de vinilo del 98% de pureza, se disolvieron en 250 cm^3 de metanol, mediante enfriamiento de la
15 solución a 30°C , empleando dióxido de carbono sólido mezclado con cellosolve. El producto recristalizado y purificado así obtenido poseía las siguientes características físicas y químicas.

20

	<u>Recristalizado</u>
% de O epoxídico	4,6
nº de ácido	5,8
nº de yodo	73,4
25 insaturación no vinílica, nº de yodo	2,0

Se determinaron las siguientes propiedades físicas:



229933

densidad		0,9101 (28°C)
índice de refracción n_D^{20}		1,46685
punto de congelación		13,-0-13,5°C (No. cor.)

5 El epoxiesteato de vinilo se encontró que era soluble en metanol, acetona, benceno, acetato de etilo, cloroformo, éter, y n-hexano.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, bajo el núm. 523.373, el 20 de Julio de 1.955, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

-oOo- N O T A -oOo-

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

15 1º.- Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos superiores epoxidado que pueden homopolizarse o copolimerizarse, caracterizado por la reacción de un ester alifático no saturado de un ácido alifático superior no saturado que tenga de 12 a 22 átomos de carbono con un ácido paracético en un disolvente orgáni-

229933



11 DIC 1956

co inertes pudiendo copolimerizarse el ester alifático no saturado del ácido alifático superior no saturado epoxidado, resultante, en presencia de cloruro de vinilo y una cantidad catalítica de peróxido orgánico.

5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ester alifático no saturado del ácido alifático superior no saturado es el estearato de vinilo.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ester alifático no saturado del alifático superior no saturado es el olato de vinilo.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el peróxido orgánico es peróxido de benzoilo.

15 5º.- Un procedimiento para la preparación de esteres de ácidos grasos superiores epoxidados.

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

20 La presente Memoria consta de treces hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1956

P. A.
Alberto de Elizaburu