

231374

231374



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION DE ACIDOS GRASOS", a favor de UNILEVER N.V., de nacionalidad holandesa, domiciliada en ROTTERDAM, (Holanda), Museumpark, 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación que son derivados de ácidos grasos, preferentemente de ácidos grasos no saturados y que pueden ser utilizados convenientemente en productos técnicos, particularmente como medios aglutinantes secantes para la sustitución completa o parcial de aceites secantes en las pinturas al óleo, barnices, aglutinantes nucleares, linóleo y similares.

5. En la solicitud de patente 225.290 está descrito un procedimiento para la preparación de substancias secantes con

10.

231374



- buenas propiedades a base de ácidos grasos no saturados. Según este procedimiento los ácidos grasos no saturados, o mezclas que contienen éstos, son calentados juntamente con un catalizador como por ejemplo boro o un compuesto de boro que
5. contiene oxígeno, bajo presión disminuída, a temperaturas comprendidas entre 180 y 300°C. La misma solicitud describe, asimismo, ciertas modificaciones de este procedimiento, entre otras la realización del procedimiento a presión atmosférica.
- Ahora bien, se ha encontrado que se puede obtener valiosos productos de propiedades similares, calentando anhídridos
10. de ácidos grasos que no contienen grupos hidroxilo libres, preferentemente anhídridos de ácidos grasos no saturados, ya sea como tales, ya sea en mezcla con otras sustancias, como por ejemplo ácidos grasos, con un catalizador a presión atmosférica o, preferentemente, disminuída, a temperaturas
15. comprendidas entre 180° y 300°C hasta que el producto reaccional presenta un notable contenido no saponificable con un peso molecular medio correspondiente al peso molecular calculado de un producto de condensación de a lo menos tres moléculas
20. de ácido graso.
- Como catalizador puede utilizarse también en este procedimiento por ejemplo boro o compuestos de boro que contienen oxígeno.
- Mediante el procedimiento según la invención son logrados rendimientos más elevados y/e productos más buenos que
25. si se utiliza sólo ácidos grasos como material de partida. En la elaboración de anhídridos de ácidos grasos se logra resultados favorables, incluso cuando no se utiliza ningún catalizador, particularmente si el calentamiento es llevado a cabo
30. al vacío. Si se parte de mezclas que contienen los anhídridos

231374



de ácidos grasos y eventualmente ácidos grasos además de otros componentes, entonces han de consistir preferentemente, en su mayor parte en anhídridos de ácidos grasos, o bien en anhídridos de ácidos grasos y ácidos grasos.

5. Se ha encontrado, además, que se puede preparar productos útiles de propiedades similares, también por calentamiento de mezclas de anhídridos de ácidos grasos y cetonas alifáticas (cetonas de ácidos grasos), particularmente cetonas alifáticas no saturadas, con un catalizador, como por ejemplo boro, o un compuesto de boro que contiene oxígeno, a temperaturas comprendidas entre 180 y 300°C a presión atmosférica o, preferentemente, disminuída. Estas mezclas pueden contener eventualmente también ácidos grasos.
- 10.

15. Los anhídridos de ácidos grasos, así como las cetonas, pueden ser preparados según procedimientos conocidos. Por ejemplo pueden ser obtenidos a base de los ácidos grasos que constituyen el material de partida para el procedimiento según la solicitud de patente 225.290. No es inverosímil que al calentar los anhídridos de ácidos grasos se formen primero cetonas y que estas cetonas reaccionen otra vez con los anhídridos de ácidos grasos o ácidos grasos, puesto que la cifra de acidez es rebajada y que después de calentamiento continuado los productos finales ya no contienen cantidades esenciales de las cetonas sencillas. También es posible que las moléculas de la cetona reaccionen entre sí. Pero al efecto se trata solamente de hipótesis relativas al mecanismo reaccional por las que la invención no es limitada de ninguna manera.
- 20.
- 25.

30. Si se utiliza un material de partida que contiene, además de anhídridos de ácidos grasos y cetonas y eventualmente ácidos grasos, también otros componentes, entonces la

✓ -

231374



mezcla ha de consistir, preferentemente, en su mayor parte en anhídridos de ácidos grasos, cetonas y eventualmente ácidos grasos.

5. Los anhídridos de ácidos grasos son derivados, ventajosamente, de ácidos $R.CO_2H$ grasos en los que R es un grupo alkilo no substituído y saturado, o preferentemente, no saturado con cadena larga que contiene por ejemplo 9-25, preferentemente 17-21 átomos de carbono. Lo mismo es válido para los grupos alkilo en las cetonas que presentan la fórmula general $RCOR'$.

10. La denominación "ácidos grasos" en esta solicitud abarca también ácidos cicloalifáticos, como por ejemplo ácidos resínicos.

15. Si R o bien R' es un grupo alkilo no saturado, el mismo puede contener un enlace doble, como por ejemplo en el ácido oleico. Para lograr productos con buenas propiedades secantes, el material de partida, no obstante, ha de contener preferentemente también grupos alkilo con dos o más enlaces dobles. Ejemplos de tales grupos alkilo varias veces no saturados son los que existen en los ácidos linólico y linolénico o en los ácidos intensamente no saturados a base de aceites de pescado.

20. Independientemente del material de partida utilizado, se puede aplicar para el presente procedimiento, como catalizador, siempre boro o compuestos de boro que contienen oxígeno. De preferencia se opera con compuestos de boro inorgánicos, por ejemplo ácido bórico u óxido bórico; pero también se puede utilizar sales de ácido bórico, por ejemplo pentaborato de amonio. Sin embargo, el bórax no es un catalizador muy eficaz. Tampoco son recomendables los compuestos de boro con

30.



5. propiedades oxidantes. Compuestos de boro orgánicos preferentemente utilizados, son ésteres de borato, como por ejemplo el éster trimétílico, éster trietilico, o éster de manita; además los anhídridos mixtos de ácido bórico con ácido acético, o con ácidos grasos superiores, por ejemplo ácidos grasos del aceite de cacahuete.

10. También pueden utilizarse otros catalizadores que boro o compuesto de boro, que contienen oxígeno. Se puede utilizar por ejemplo catalizadores de deshidratación o de condensación, como anhídrido acético, ácido fosfórico y ácido alfa-naftalina-sulfónico.

15. Las mezclas a tratar según la invención pueden contener mono-, di- o triglicéridos y otros componentes de aceites y grasas, pero como se ha mencionado antes, éstos no deben formar el componente principal del material de partida. Tienen tendencia a retardar la reacción. Si se parte de mezclas de anhídridos de ácidos grasos y cetonas, entonces éstas han de contener preferentemente 2 moles de cetona por 1 mol de anhídrido de ácido graso.

20. El proceso de calentamiento es llevado a cabo preferentemente en un recipiente de destilación provisto de columna de reflujo. La columna de reflujo, en caso deseado, puede ser calentada o enfriada de tal manera que los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos son conducidos de vuelta en el
25. recipiente de destilación, mientras que el agua y otras sustancias volátiles pasan. Estas pueden ser condensadas en un balón antepuesto enfriado, juntamente con productos de punto de ebullición más elevado, eventualmente arrastrados.

30. La mezcla en el recipiente es calentada a una temperatura de 180-300°C. Es deseable mantener la temperatura

231374



5. reaccional, a lo menos durante la última parte de la reacción, entre 240-300°C, particularmente, si se desea un producto con propiedades intensamente secantes. La reacción se puede realizar a presión atmosférica, por ejemplo en una atmósfera de un gas inerte como ácido carbónico; de preferencia se opera, no obstante, al vacío.

El catalizador puede ser adicionado al material de partida en el recipiente reaccional, o ser dispuesto en la columna de reflujo.

10. Bajo las condiciones reaccionales antes descritas, el residuo constituye el producto más importante del procedimiento. Si el material de partida contiene anhídridos de ácidos grasos, ácidos grasos o cetonas, no saturados, el residuo presenta en comparación con el material de partida propiedades más intensamente secantes, una volatilidad disminuida y una viscosidad aumentada. Estas alteraciones en las propiedades son más grandes cuanto más larga es la duración de calentamiento y más alta la temperatura. En el análisis del residuo se muestra que se ha formado una notable cantidad de materias no saponificables que son distintas de las cetonas sencillas.

15.

20.

La invención se refiere también a los nuevos productos de condensación preparados según los procedimiento antes descritos a base de anhídridos de ácidos grasos que contienen 9-25, preferentemente 17-21 átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo y ningunos grupos hidroxilo libres, o de mezclas de dichos anhídridos con los correspondientes ácidos grasos y/o cetonas, y/o otras materias que contienen una notable cantidad de anhídridos de ácidos grasos. Se caracterizan por un cuantioso contenido, preferentemente más del 40% de mate-

25.

30.

231374



5. rial no saponificable con un peso molecular medio correspondiente al peso molecular calculado de un producto de condensación de a lo menos una molécula de ácido graso y una molécula de cetona de ácido graso y un índice de yodo que es más alto que aquel del material de partida. Lo no saponificable presenta una estructura molecular que contiene a lo menos tres cadenas de hidrocarburo de ácidos grasos no saturados.

Si el índice de yodo según Wijs es 90 o más alto, los productos de condensación presentan propiedades secantes.

10. Pueden ser utilizados para substitución de aceites secantes, barnices de aceite-resina, alquidresinas y similares en las industrias de las pinturas al oleo y de la laca de aceite, y el invento comprende, asimismo, las composiciones secantes producidas a base de estos productos de condensación que pueden contener por ejemplo los usuales secativos de cobalto, de plomo, o de manganeso, y que pueden estar diluidos con trementina, white spirit (Testbenzin), y/u otros disolventes volátiles para el logro de la viscosidad deseada.

20. Por ejemplo un producto preparado según la invención a base de anhídrido de ácido graso de aceite de soja con un índice de ácido de 8.6, un índice de saponificación de 44.2 y un índice de yodo de 175.3 y 82.5% de no saponificable, presenta en la verificación como aglutinante de pintura al oleo las siguientes propiedades:

25. La viscosidad era de 37 poise/20°C como en el caso de un standoil claro. Un substituto para el aceite de linaza puede ser obtenido por mezclado de 57 g del producto de condensación con 33 g de una mezcla a base de aceite de trementina y white spirit 1:1. Como substituto para barniz de aceite-resina resulta apropiada una mezcla de 90 g del producto

30.

231374



7-

de condensación y 10 g de la mezcla de aceite de trementina-white spirit. Una reducida adición de secativo es suficiente para lograr tiempos de secado más breves que los usuales con aceite de linaza de buena calidad cocido. Así, por ejemplo

- 5. con 0.1% de cobalto calculado sobre los productos de condensación, son necesarios 240 minutos para obtener una película de tacto seco y 300 minutos para el logro de una película dura. El aumento de peso al secar al aire, es más alto para el producto de condensación no diluido que para un standoil-
- 10. -aceite de linaza de la misma viscosidad. La afinidad para oxígeno, por lo tanto, es muy grande, aunque el producto está preparado a base de ácidos grasos de aceite de soja que presentan un índice de yodo considerablemente más bajo que los ácidos grasos de aceite de linaza. La dureza de la película
- 15. se determina según el método de Sward, resultando que la misma es notablemente más alta que con una película a base de aceite de linaza cocido, e igual a la de una película a base de una laca de maleinato resinosa de 30 gallon oil length. La película es más resistente frente al agua y al ácido sulfúrico diluido, que las películas de aceite de linaza y algunas
- 20. películas de barniz de aceite resinoso.

Esmaltes de blanco de cinc producidos a base de los productos de condensación no presentan ninguna tendencia a espesamiento.

- 25. La invención es dilucidada por los siguientes ejemplos:

E J E M P L O 1.

- 30. 100 g de anhídrido de ácido graso de aceite de cacahuete (índice de acidez 101.3; índice de saponificación 199.8; índice de yodo 101.4; material no saponificable 4%) y 2 g de

231374



anhídrido bórico finamente pulverizado son calentados en el transcurso de tres horas hasta una temperatura de 290°C al vacío en el refrigerante de reflujo. Después de haber continuado el calentamiento a esta temperatura aún durante 4 1/2 horas ulteriores en el refrigerante de reflujo, éste es separado y el calentamiento continuado durante media hora más a la misma temperatura, mientras que el destilado es recogido en un balón antepuesto. Durante el ensayo se mantiene un vacío de aproximadamente 3 mm/Hg. Al efecto se obtiene las siguientes substancias:

5.	Residuo (inclusive catalizador)	83.04 g
	destilado	6.25 g
	materia grasa en las conducciones	3.35 g
	agua	6.46 g
15.	ácido carbónico	2.70 g
	pérdidas	0.20 g

El residuo presenta muy buenas propiedades productoras de película; después de la filtración del catalizador sólido y de adición de 0.3% de plomo y de 0.02% de manganeso en forma de naftenatos el producto queda seco dentro de ocho horas y al cabo de diecisiete horas prácticamente ya no es pegajoso. En el análisis del residuo se encuentra un índice de acidez de 4.9, un índice de saponificación de 26.9, un índice de yodo de 115.4 y un contenido no saponificable de 96.4%. El destilado consiste en ácidos grasos y presenta un índice de acidez de 133.7, un índice de saponificación de 209.3 y un índice de yodo de 92.4.

E J E M P L O 2.

66 g de anhídrido de ácido graso de aceite de cacahuete y 34 g de ácido graso de aceite de linaza son calenta-

10 - 231374



- dos en el transcurso de tres horas con 2 g de ácido bórico hasta 290°C, después de lo cual la mezcla es calentada durante cuatro horas a 290°C al vacío de 3 mm/Hg en el refrigerante de reflujo. Durante los últimos diez minutos del calentamiento el refrigerante de reflujo está separado, siendo interceptado el destilado en un balón antepuesto. El residuo que, sin catalizador, pesa 77.5 g, es gelatinoso, si bien al hervir con agua otra vez se convierte en un líquido viscoso. Este presenta un índice de acidez de 9.6, un índice de saponificación de 43.9, un índice de yodo de 154.0 y un contenido no saponificable de 92.6%. El producto líquido viscoso es diluido con la mitad de su peso en disolvente que consiste en 1 parte de aceite de trementina por 1 parte de white spirit, y secativado con naftenato de manganeso y plomo. El producto final se convierte, al secar dentro de 2 1/2 horas, en una delgada película.
- 5.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 3.

- 38.4 g de cetona de ácido graso de aceite de cacahuete obtenida a base de ácidos grasos de cacahuete con un índice de yodo de 96.8 y 41.6 g de anhídrido de ácido oleico de grasa de cacahuete, preparado a base de los mismos ácidos grasos de cacahuete por cocción con anhídrido acético en presencia de una reducida cantidad de ácido fosfórico son calentados hasta 290°C en el transcurso de tres horas, con 1.6 g de ácido bórico, en un aparato de reflujo evacuado, siendo seguidamente calentado durante ulteriores cinco horas a 290°C. El refrigerante de reflujo es separado durante la última media hora y el condensado es recogido en un balón antepuesto. Después de haber eliminado el ácido bórico queda un residuo de 66.9 g con un índice de acidez de 8.0, un índice de sapo-
- 20.
- 25.
- 30.

231374



nificación de 21.8 y un índice de yodo de 155.6. Después del secativado el producto presenta un tacto seco al cabo de cinco días; después de unos siete días está totalmente seco.

EJEMPLO 4.

5. Acidos linoleicos grasos con un índice de acidez de 198.6 y un índice de saponificación de 196.6 son transpuestos en anhídrido linoleico graso por calentamiento al refrigerante de reflujo con anhídrido acético y destilación del ácido acético formado, juntamente con el anhídrido acético restante.
10. El anhídrido linoleico graso presenta un índice de acidez de 101.0 y un índice de saponificación de 202.0. 80 g de este anhídrido linoleico graso son calentados sin adición alguna, al vacío de 3 mm/Hg, en el transcurso de 2 1/2 horas hasta 290°C y seguidamente calentados aún 4 1/2 horas ulteriores en el refrigerante de reflujo a 290°C. A esta temperatura la porción volátil es destilada mediante calentamiento ulterior durante diez minutos, a cuyo efecto se gelatiniza el residuo. El residuo pesa 47.2 g. Al cocer con agua se licua el residuo en un standoil altamente viscoso con un índice de acidez de
15. 56.8, un índice de saponificación de 99.8, y un índice de yodo de 164.8. Después de mezclado con un secativo, este aceite está seco al cabo de 4 1/2 horas con respecto al tacto y al cabo de la noche queda seco por completo.

EJEMPLO 5.

25. Se procede con anhídrido de ácido graso de aceite de cacahuete según el ejemplo 4; la destilación, no obstante, es continuada sin refrigerante al reflujo durante 30 minutos. Se obtiene 53.7% de un residuo gelatinoso que después de haber sido hervido con agua, presenta un índice de acidez de 13.7,
30. un índice de saponificación de 41.1, un índice de yodo de 143.4,

231374



-12-

conteniendo 71.1% de material no saponificable. Después de haber sido diluido con white spirit y mezclado con naftenato de manganeso-plomo, el residuo se transforma, al secar dentro de 20 horas, en una película que al principio era un poco pegajosa.

5.

E J E M P L O 6.

284 g de ácidos grasos de aceite de soja y 160 g de anhídrido acético son calentados hasta 150°C en el transcurso de 2 horas, con 0.35 g de ácido fosfórico, a presión atmosférica, en el refrigerante de reflujo. Mientras el ácido acético y el anhídrido acético son destilados, la temperatura es aumentada hasta 200°C y mantenida durante una hora. Después de adición de ulteriores 160 g de anhídrido acético y 0.35 g de ácido fosfórico, la mezcla es calentada durante una hora a 180°C y durante una hora a 200°C. Seguidamente es calentada en el transcurso de tres horas hasta 270°C y mantenida durante ulteriores tres horas a esta temperatura. Finalmente se evacúa para destilar todo el anhídrido acético. El producto obtenido se seca en 2 1/2 días, después de adición de naftenato de manganeso y plomo, formando una película que al principio todavía es ligeramente pegajosa. El producto presenta un índice de acidez de 84.1, un índice de saponificación de 124.0 y contiene 48.0% de material no saponificable.

10.

15.

20.

E J E M P L O 7.

50 g de anhídrido de ácido graso de aceite de cacahuete son calentados con 6.6 g de triacetato de ácido bórico en el aparato a utilizar para el tratamiento subsiguiente. El calentamiento se lleva a cabo durante una hora a 100-140°C, destilando a continuación el ácido acético puesto en libertad. Aproximadamente 28 g del anhídrido mixto obtenido de este mo-

25.

30.

231374



do, de ácido bórico y ácido graso de aceite de cacahuete y 73 g de ácido linoleico graso con un índice de acidez de 198.6 y un índice de yodo de 137.4, son calentados en un matraz redondo de 250 cc de vidrio de Jena, en el cual estaba dispuesto un refrigerante de reflujo relleno con espirales de acero V_2A . Es calentado ulteriormente en el transcurso de 30 minutos a presión atmosférica hasta $140^{\circ}C$. Seguidamente el matraz es evacuado hasta 2-3 mm/Hg. Acto seguido es calentado en el transcurso de 20 minutos hasta $200^{\circ}C$, manteniéndolo así paulatinamente en el transcurso de 150 minutos hasta $290^{\circ}C$ y durante 270 minutos a $290^{\circ}C$. Finalmente se introduce durante 10 minutos en un balón antepuesto el ácido graso condensado en el refrigerante de reflujo, cuyo balón está conectado con la porción inferior del refrigerante de reflujo. Durante todo el tratamiento se mantiene un vacío de aproximadamente 2-3 mm/Hg. Los órganos calentadores para el refrigerante de reflujo presentan al principio una temperatura de $200^{\circ}C$ y más tarde, al destilar, de $225^{\circ}C$.

El residuo presenta las siguientes propiedades:

20.	Índice de acidez	43.9
	índice de saponificación	70.2
	índice de yodo	173.2

Debido a la elevada viscosidad del producto es imposible determinar exactamente la porción de material no saponificable. Después de que el producto ha sido mezclado con secativo de manganeso y plomo, el mismo se muestra seco al tacto al cabo de 60 minutos, y después de 80 minutos como totalmente seco.

La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de

-1A-

231374



las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados y con los tiempos, proporciones y temperaturas más convenientes, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad inglesa nº 28590/55 del 7 de Octubre de 1955.

10. 1. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de ácidos grasos, caracterizado porque se calienta anhídridos de ácidos grasos que no contienen grupos hidroxilo libres, o de mezclas que contienen una gran cantidad de estos anhídridos de ácidos grasos, a temperaturas comprendidas entre 180 y 300°C bajo eliminación del agua formada durante la reacción hasta que el producto reaccional presenta un notable contenido no saponificable, con un peso molecular medio correspondiente al peso molecular calculado de un producto de condensación de a lo menos tres moléculas de ácido graso.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los anhídridos de ácidos grasos contienen cadenas de carbono de 9-25, preferentemente de 17-21 átomos de carbono.
20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2,
- 25.



caracterizado porque la mezcla reaccional es calentada a 240-300°C.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque los anhídridos de ácido graso son entera o parcialmente no saturados.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el calentamiento es llevado a cabo bajo presión disminuída.

10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el calentamiento es llevado a cabo bajo reflujo de las materias de punto de ebullición más alto.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el calentamiento es llevado a cabo en presencia de una reducida cantidad de un catalizador.

15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque se utiliza como catalizador boro o un compuesto de boro que contiene oxígeno.

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza como compuesto bórico óxido de boro, ácido bórico o una sal de ácido bórico con una base volátil.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque como compuesto bórico se utiliza un compuesto bórico orgánico.

25. 11. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como catalizador se utiliza un catalizador de deshidratación o de condensación.

30. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque como catalizador se utiliza anhídrido acético, ácido fosfórico y/o ácido alfa-naftalin-sulfónico.



- 16 -

13. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque a la masa a calentar se adiciona ácidos grasos que no contienen grupos hidroxilo libres.

5. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque a la masa a calentar se adiciona cetonas de ácidos grasos que no contienen grupos hidroxilo libres.

15. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de ácidos grasos.

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

Barcelona para Madrid, a 6 de Octubre de 1956.

UNILEVER N.V.

P.a.

[Handwritten signature]
P. MEIBER