

PATENTE DE INTRODUCCION

Your Ref: 1194

282303



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para epoxidizar esteres de ácido
graso elevado, insaturado".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York 17, NEW YORK, EE. UU.
de A.

Este invento se refiere a un procedimiento
perfeccionado para la "epoxidación" de compuestos que
contengan un enlace etilénico y, más especialmente, a
un procedimiento de epoxidación "in situ" empleado pe-
róxido de hidrógeno, ácido acético y una resina de

282303

-9 NOV. 1962



intercambio de iones, como catalizador de reacción.

Un procedimiento para la epoxidación in situ de compuestos insaturados, tal como esteres de ácidos grasos insaturados, se describe en la patente nº.

5. 2.801.253, del 30 de julio de 1957 concedida a la misma sociedad solicitante. En dicho procedimiento, un éster de un ácido graso elevado e insaturado, se hace reaccionar a temperatura comprendida entre 60 y 100°C, con peróxido de hidrógeno, ácido acético y una pequeña
10. cantidad de ácido sulfúrico, durante un período de tiempo comprendido entre 30 minutos y 21 horas. La reacción puede realizarse bien en presencia o en ausencia de un disolvente. En ese procedimiento, la presencia en la mezcla de reacción de 0,5% a 5% de ácido sulfúrico,
15. sobre la base del peso combinado de ácido acético y peróxido de hidrógeno acuoso, es una precisión del invento, con objeto de obtener elevados rendimientos de material epoxidizado, a las temperaturas elevadas y a los períodos relativamente cortos de tiempo de reacción.
20. Otros ácidos minerales, incluso los conocidos como catalizadores eficaces para la formación de perácido, no funcionan en esta reacción como lo hace el ácido sulfúrico, y no pueden emplearse. En este procedimiento, la cantidad de ácido acético por mol de ester insaturado,
25. que se trate, es de 0,25 a 1 mol. El peróxido de hidrógeno que sirve como origen de oxígeno, ha de hallarse presente en cantidades aproximadamente molares para cada doble enlace presente en el producto a epoxidizar. Generalmente, se empleará un ligero exceso.
30. Se ha comprobado que el ácido sulfúrico utili-

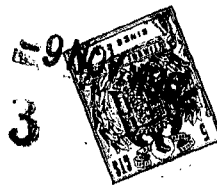


-9 NO

- 3 282303

- zado en este tipo de epoxidación in situ puede sustituirse por una resina adecuada de intercambio de iones en su forma ácida, actuando como catalizador. Este invento se funda en el descubrimiento de que las resinas de intercambio de iones en su forma ácida, o sea, las resinas de cambio catiónico, representan un origen de iones de hidrógeno que funciona como catalizador en los efectos de formación de perácido, de un modo análogo a los iones de hidrógeno suministrados por el ácido sulfúrico presente en el medio de reacción en la técnica anterior.
5. La ventaja derivada del empleo de una resina de cambio de iones en lugar del ácido sulfúrico en un procedimiento de epoxidación in situ, es el no introducirse iones extraños o indeseados en el medio de reacción. En tal caso, no pueden presentarse las reacciones secundarias indeseables de otros iones con los reactivos presentes. La formación de subproductos, tales como la formación de esteres monosulfato, cuando se epoxidiza un ester insaturado, queda evitada; se aseguran los elevados rendimientos de compuesto epóxido, y se evita la ruptura del anillo o la decoloración subsiguiente del producto epóxido.
10. 15. 20.

- En el método perfeccionado de este invento de epoxidación in situ de esteres de ácido graso insaturados, los principales reactivos son el ester de ácido graso insaturado, el peróxido de hidrógeno, el ácido acético y una cantidad relativamente pequeña de una resina de cambio iónico, o sea una cantidad suficiente para catalizar la reacción de epoxidación. Corrientemente, una proporción de resina correspondiente a 5-25%
25. 30.



- aproximadamente del peso combinado de peróxido de hidrógeno y ácido acético, producirá resultados muy satisfactorios. Pueden usarse porcentajes más elevados de resina pero no ofrecen ventaja especial alguna. Esta resina se
5. halla presente en la mezcla de reacción durante el transcurso de ésta, y después de terminarse la misma, se separa del producto epóxido deseado, por cualquier medio adecuado, tal como filtración, posado o centrifugación. La resina recuperada puede usarse de nuevo.
10. De los distintos tipos de resinas de cambio de iones disponibles, son especialmente eficaces los tipos de núcleo sulfónico, aunque pueden usarse los tipos fenólicos, metilenosulfónicos. Desde luego, la resina de cambio de iones antes del empleo ha de estar
15. en su forma ácida, y para conseguir esto, puede ser preferible tratar dicha resina antes del empleo con una solución diluída de un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico u otro ácido.
- Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento de este invento:
20. EJEMPLO 1
- En un frasco de tres bocas provisto de un condensador de reflujo, termómetro y agitador, se pesaron
25. 100 g de oleato de butilo (nº de iodo 74 y equivalente a 0,29 mol de insaturación etilénica). Se añadieron al frasco 20 g de benceno, 9,2 g de ácido acético glacial (0,153 mol) y 1,5 g (5% en peso del peróxido de hidrógeno-ácido acético mezclados) de un tipo de resina de cambio de cationes, de núcleo sulfónico, (Amberlite
30. IR-120) y la mezcla se calentó a unos 60°C. Luego se



- 5 - 282303

añadieron lentamente durante una hora 21,78 g de peróxido de hidrógeno al 50% (0,32 mol). La temperatura se controló entre 59 y 63°C, hasta que se completó la reacción. Después de unas 12 horas, aproximadamente el 95% del peróxido de hidrógeno había reaccionado, y la mezcla de reacción se separó en ese momento de la resina. Luego la mezcla se vertió en un embudo de separación, y se extrajo la capa acuosa. La capa oleaginosa se lavó con agua caliente hasta liberarla de ácido acético, se secó con sulfato sódico anhidro, y se filtró. Un análisis del aceite claro amarillo pálido, dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno "oxirano" 3,8 correspondiente a 84% aproximadamente de ester de iodo epóxido nº 4 correspondiente al 94% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 en todos los aspectos, excepto que no se utilizó benceno disolvente. El análisis del aceite claro amarillo pálido recuperado dió los resultados siguientes: Porcentaje de oxígeno "oxirano" 3,5 correspondiente a 77% aproximadamente de ester de iodo epóxido nº 7, correspondiente al 90% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de no emplearse disolvente. Además se utilizó otro tipo de resina de intercambio de cationes, de tipo de núcleo sulfónico (Dowex 50X) en una cantidad del 25% sobre la base del peso combinado de peróxido de

- 6 282303



5. hidrógeno y de ácido acético. La reacción se terminó en unas 6 horas y el análisis del producto final dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno "oxirano" 3,8 correspondiente a 84,4% aproximadamente de ester de iodo epóxido nº 2 correspondiente a 97,3% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 4

10. En un frasco de tres bocas provisto de condensador de reflujo, termómetro y agitador se pesaron 50 g de aceite de soja (nº de iodo 135, equivalente a 0,26 mol de insaturación etilénica). A continuación se añadieron 7,9 g de ácido acético glacial (0,13 mol), 1,4 g (5% en peso de la mezcla peróxido de hidrógeno-ácido acético) de una resina de cambio catiónico tipo de núcleo sulfónico (Amberlite IR-120) luego se agregaron 19,9 g
15. de peróxido de hidrógeno al 50% (0,29 mol), durante un período de 2 horas a la mezcla citada. Durante este tiempo, la mezcla de reacción se conservó a una temperatura de 50 a 60°C aproximadamente y se mantuvo a 60°C
20. durante unos 12 horas más, después de las cuales la reacción era completa. La mezcla de reacción se separó en este momento de la resina, y se recuperó como se describe en el Ejemplo 1. El análisis del producto final dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno
25. "oxirano" 5,9 correspondiente a 76% aproximadamente de ester de iodo epóxido nº 5 correspondiente a 96,3% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 5

30. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4 en todos los detalles, pero se utilizaron 25% de una resina

- 7 - 282303



5. de cambio catiónico tipo nuclear sulfónico (Dowex 50X) La reacción se completó en unas 6 horas y el análisis del producto final dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno "oxirano" 6,5 correspondientes a 83,4% aproximadamente de ester de iodo epóxido nº 6,5 correspondiente a 95,2% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 6

10. Se siguió nuevamente el procedimiento del Ejemplo 4 en todos los detalles pero se utilizó 150% de una resina de cambio catiónico tipo de nuclear sulfónico (Amberlite IR 120). La reacción se completó en unas 3 horas y el análisis del producto final dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno "oxirano" 6,2 correspondiente a 79,5% aproximadamente de ester de hierro epóxido nº 12, correspondiente aproximadamente a 91% de dobles enlaces reaccionados.

EJEMPLO 7

20. Se siguió detalladamente el procedimiento del Ejemplo 1, pero se usaron 150% de una resina de cambio catiónico tipo de nuclear sulfónico (Dowex 50X). La reacción se terminó en unas 3 horas y el análisis del producto final dió el resultado siguiente: Porcentaje de oxígeno "oxirano", 3,4% correspondiente a 75,5% de ester de iodo epóxido nº 2, correspondiente al 97,3% aproximadamente de dobles enlaces reaccionados.

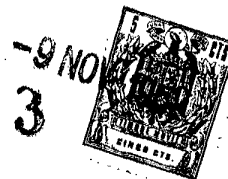
25. De lo anterior se desprende que se proporciona un procedimiento muy deseable de epoxidación in situ, o sea en el que el peróxido de hidrógeno y un ácido graso inferior se utilizan como reactivos en presencia de un
- 30.



- catalizador, para la epoxidación de compuestos que contengan un enlace etilénico. El procedimiento resulta especialmente ventajoso para la epoxidación de esteres de los ácidos grasos elevados, insaturados. El
5. ester puede ser el de un alcohol monohídrico o polihídrico, con el ácido graso elevado insaturado, o sea un ácido alifático insaturado de 8 a 24 átomos de carbono o más, y es especialmente adecuado para la epoxidación de ésteres de ácidos oleico, linoleico y linolénico,
10. ácidos grasos que se presentan en los aceites y grasas naturales vegetales y animales. La proporción de resina de cambio de cationes empleada, será una proporción suficiente para catalizar la epoxidación, y habrá de ser, como mínimo del 5% aproximadamente en peso,
15. sobre la base de los reactivos de epoxidación usados, o sea el peróxido de hidrógeno y el ácido graso inferior saturado, tal como el acético, el fórmico, el propiónico; de todos ellos el preferido es el ácido acético. La temperatura de reacción es del orden de 50°C a 100°C,
20. cuando se emplea la resina como catalizador.

- Dowex 50 es un nombre comercial que se refiere a una serie de copolímeros sulfonados de estireno con divinil benceno, que contienen cantidades variables de este último, o sea, alrededor de 2 a 24% de divinil
25. benceno. Estos materiales los produce la Dow Chemical Company de Midland, Michigan. La denominación Amberlite IR-120 indica un producto de la Rohm & Haas Company, Washington, Square, Filadelfia, 5, Pennsylvania, que es también un copolímero sulfonado de estireno con
30. divinil benceno; este contiene alrededor de 8% de

- 9 - 282303



divinil benceno. Tanto el Dowex 50 como la Amberlite IR-120, son resinas de cambio catiónico tipo nuclear sulfónico.

N O T A

5. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EPOXIDIZAR ESTERES DE ACIDO GRASO ELEVADO, INSATURADO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1ª.- Procedimiento para epoxidizar esteres de ácido graso elevado, insaturado, caracterizado por comprender el mezclar ácido acético, peróxido de hidrógeno acuoso y una resina de cambio catiónico, ácida, del grupo constituido por resinas de cambio catiónico, de tipo de núcleo sulfónico y fenólico metileno sulfónico, con dicho ester, y el calentar la mezcla de 50°C a 100°C, y mantener esta temperatura durante la reacción de epoxidación; la cantidad de ácido acético es de 0,25 mol a 1 mol, por mol de insaturación a hacer reaccionar; la cantidad de peróxido de hidrógeno es de
- 20.
25. alrededor de 1 mol por mol de insaturación a hacer reaccionar, y la cantidad de resina de cambio catiónico es por lo menos de 5 a 25% en peso aproximadamente, sobre la base del peróxido de hidrógeno y del ácido acético citados.
- 30.

282303



- 10 -

9 NOV. 1962

- 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el ester es oleato de butilo.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el ester es aceite de soja.
5. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina de cambio catiónico es del tipo nuclear sulfónico.
- 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina es del tipo fenólico metileno sulfónico.
10. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por aplicarse a la apoxidación de un ester de un ácido graso elevado olefinicamente insaturado, a una temperatura inferior a 100°C aproximadamente, con un ácido per-alcanoico inferior preparado in situ partiendo de un ácido alcanoico inferior y un peróxido de hidrógeno acuoso, con la mejora que consiste en llevar a cabo la reacción en presencia de una cantidad catalítica de un copolímero sulfonado de estireno, con alrededor del 8% de divinil benceno en su forma ácida.
15. 7ª.- Procedimiento para epoxidizar esteres de ácido graso elevado, insaturado, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria
20. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 25.

Madrid, 9 NOV. 1962

EMCO CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER