

26 ABR. 1963

Konzentrierte  
Epoxy-sakzlösung



284943

284943

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 8 de Febrero de 1963, con el número 284.943,  
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIK HOESCH KOMMANDITGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, establecida en Düren/Rhld., Alemania, por:  
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES MUY  
CONCENTRADAS DE JABONES METALICOS DE ACIDOS GRASOS EPOXIDA-  
DOS."

---

Las soluciones altamente concentradas de jabones  
metálicos de ácidos grasos epoxidados en alcohol fenoles,  
eventualmente mediante la adición de disolventes orgánicos,  
son estabilizadores líquidos muy valiosos para los termo-  
5 plásticos halogenados, especialmente poli(cloruro de vini-  
lo) y polímeros mixtos de poli(cloruro de vinilo). Para la  
preparación de estos estabilizadores líquidos se partió de  
jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados previamente  
terminados, que fueron disueltos, especialmente en mezcla  
10 con jabones metálicos de ácidos carboxílicos alifáticos

284943



26

sintéticos de cadena ramificada, en disolventes o mezclas de disolventes adecuados.

Los jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados sólo pueden ser preparados mediante doble reacción de sus sales alcalinas con sales inorgánicas solubles en agua de los metales que actúan estabilizando, porque la posible reacción de otros ácidos carboxílicos con óxidos o hidróxidos metálicos en la masa fundida, conduce al craqueado, al desdoblamiento de los grupos epóxido y a la polimerización.

Se sabe efectuar también esta reacción de óxidos o hidróxidos metálicos en la masa fundida con ácidos carboxílicos o nafténicos estables en disolventes orgánicos adecuados. De esta manera es posible obtener inmediatamente soluciones de los jabones metálicos correspondientes.

No parece posible una versión de este procedimiento para la preparación de soluciones de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados, debido a la sensibilidad de los grupos epóxido, aunque el procedimiento en fusión tampoco es adecuado para la preparación de estos compuestos.

Los disolventes más importantes para la preparación de soluciones concentradas de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados, son, además, los alcohol fenoles, cuyos grupos hidroxilo fenólicos reaccionan fácilmente con los epóxidos en presencia de ácidos o bases. Si se preparan directamente en los alcohol fenoles que sirven como disolvente, las mezclas de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados con jabones metálicos de ácidos carboxílicos alifáticos sintéticos de cadena ramificada, utilizables especialmente para determinados campos de utilización, era de esperar además, que los grupos carboxilo de los ácidos carboxílicos mencio-

284943



26

nados reaccionen asimismo con los grupos epóxido de los ácidos grasos epoxidados, a las temperaturas necesarias para la solución y que en general son de unos 120 a unos 140°C.

5                   Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que se pueden preparar soluciones altamente concentradas de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados en alcohol fenoles, haciendo reaccionar los ácidos grasos epoxidados libres o sus esteres, con alcoholes mono o polivalentes, a temperaturas inferiores a los 100°C en alcoholfenoles, con óxidos, hidróxidos o sales de ácidos volátiles de metales mono y divalentes, separando a vacío los productos de reacción volátiles. Para la reacción entran en consideración los óxidos, hidróxidos o sales de ácidos volátiles de metales, cuyos compuestos poseen conocidamente una actividad estabilizadora sobre los materiales sintéticos halogenados. En relación con esto, están en primer lugar los metales alcalinos y alcalino térreos, así como berilio, zinc, níquel, manganeso, estaño, cerio, bismuto, cobalto y plomo.

10

15

20

Los ácidos grasos epoxidados o sus esteres con alcoholes mono y polivalentes, se obtienen mediante epoxidación conocida del compuesto etilénico o de los compuestos etilénicos de ácidos grasos no saturados naturales o de sus esteres con glicerina o alcoholes alifáticos inferiores, como alcohol atílico y metílico. Como ácidos grasos no saturados adecuados serían de mencionar el ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido ricinoleico y ácido linoleico.

25

Para la preparación de soluciones de jabones metálicos que contienen además de los jabones metálicos de

30



ácidos grasos epoxidados, sales de dichos metales con otros ácidos carboxílicos, como por ejemplo con ácidos nafténicos o con ácidos carboxílicos alifáticos sintéticos ramificados, se recomienda preparar en primer lugar los jabones de estos ácidos ultimamente mencionados, mediante reacción con óxidos, hidróxidos o sales de ácidos volátiles de los metales mencionados, en alcohol fenoles como medio de reacción, y, después, añadir los ácidos grasos epoxidados o sus esterés y hacer reaccionar éstos a temperaturas moderadas con los compuestos metálicos. Ácidos carboxílicos alifáticos sintéticos ramificados adecuados, son los ácidos carboxílicos alifáticos alfa- o beta- ramificados, de 5 a 7 átomos de carbono en la cadena recta, como por ejemplo ácido alfa-etil hexanoico, ácido alfa-metilheptanoico, ácido alfa-metilvaleriano o los correspondientes ácidos beta-ramificados y, por otra parte, los ácidos carboxílicos sintéticos alifáticos cíclicos o muy ramificados, de 9 a 19 átomos de carbono especialmente de 9 a 11. Estos ácidos sintéticos llamados también ácidos de Koch por su inventor, se obtienen mediante edición de monóxido de carbono y agua a olefinas superiores; se describen por ejemplo, en la Patente Alemana 942.987 o en "Fette, Seifen, Anstrichmittel" 59 (1957), página 493-498. La utilización de esterés de estos ácidos o de los ácidos grasos epoxidados solamente es posible en combinación con compuestos metálicos de reacción básica, como por ejemplo hidróxido bórico o carbonato de litio. Sales de ácidos volátiles que pueden ser añadidas además de los óxidos o hidróxidos de los metales mencionados, son, por ejemplo, los carbonatos, formiatos y acetatos.

Los alcoholfenoles adecuados como medio de reac-

284943



ción son, por ejemplo, 2-isopropilfenol, 2-metil-4-propilo terciario-fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol y p-nonilfenol. En la reacción se conserva la temperatura de reacción por debajo de los 100°C, preferentemente a 50-60°C.

5 Después de terminada la reacción principal, se separan el agua de reacción formada o los ácidos volátiles producidos, mediante la aplicación de vacío, terminándose así al mismo tiempo la reacción de equilibrio de saponificación. Las so-  
luciones de jabones metálicos en los alcoholfenoles obteni-  
10 das, tienen concentraciones variadas, dependiendo de los componentes metálicos y orgánicos, que, en general, son de 50 a 70%. Estas soluciones de alto porcentaje pueden llevarse seguidamente a la concentración deseada, mediante la adición de disolventes orgánicos, como plastificantes, extende-  
15 dores, compuestos alifáticos hidroxilados y aditivos destructores de gales, y pueden ser liberadas de los restos de óxidos metálicos o materiales en suspensión, mediante filtración a temperatura moderada.

Como disolvente adicional son adecuados los com-  
20 puestos alifáticos hidroxilados, como polialcoholes alifáticos saturados y no saturados o alcoholaminas con, por lo menos, dos grupos hidroxilo, sus esteres o éteres parciales con, por lo menos, un grupo hidroxilo libre como glicol, glicerina, monooleato de glicerina, éter dietilglicólico,  
25 propilenglicol, hexilenglicol, hexinodiol y trietanolamina, aceites epoxidados, como aceite de soja, y esteres epoxida-  
dos de ácidos grasos no saturados. También son adecuados los compuestos de fosfito, los triesteres no volátiles de los ácidos fosfóricos de la fórmula general  $P(OR)_3$ , donde  
30 R pueden ser restos alcoholilo o arilo, como fosfato de trife-

284943



nilo, fosfito de monoctil-difenilo, fosfito de trioctilo, fosfito de monoctilpropilen-glicol. Se utilizan además disolventes orgánicos para establecer la viscosidad, los cuales dependen de la clase de los compuestos metálicos a disolver. Cuando los plastificantes corrientes no son utilizables, se prefiere usar aceites minerales con elevado contenido en naftenos y parafinas.

#### EJEMPLO I

10

240,8 g de nonilfenol se calientan hasta unos 50°C y se mezclan con 138 g de un ácido de Koch de C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>. Después, se añade agitando y en porciones, la cantidad calculada de óxido de cadmio (46,8 g) y se eleva la temperatura hasta 80°C. Añadiendo unos pocos cm<sup>3</sup> de agua, se inicia la reacción fácilmente. Después de terminada la reacción, se añaden 301 g de ácido epoxiestearico y, en porciones, 64 g más de óxido de cadmio. La temperatura se mantiene a 80°C. El agua añadida y formada en la reacción, se separa por destilación a vacío. La solución así obtenida se mezcla a una temperatura de 70°C., con 80 g de fosfito de trifenilo y 35,6 de hexilén-glicol. Para separar las trazas de óxido de cadmio no reaccionado y de materiales enturbiadores, se mezcla con un medio auxiliar de filtración, se entremezcla bien y se filtra con succión de aceite en caliente.

25

El estabilizador de cadmio líquido obtenido tenía un contenido en metal de 10,9% y a 10°C una viscosidad de 23.400 cp.

284943



EJEMPLO II

212,5 g de nonilfenol se mezclaron con 129 g de ácido alfa-etil-hexanoico, se añadieron, agitando y en porciones, 36,6 g de óxido de zinc, a una temperatura entre 5 60 y 70°C, seguidamente se añadieron 284 g de ácido epoxiestearico y se espolvorearon 40,7 g más de óxido de zinc. Después de terminada la reacción, se añadieron a 60°C, 70,9 g de fosfito de trifenilo y 31,5 de hexilenglicol. Después 10 de separar la mezcla por filtración, se obtuvo una solución de jabón de zinc con un contenido en metal de 7,8% y con una viscosidad a 20°C de 22.819 cp.

EJEMPLO III

15 290 g de aceite de ricino epoxidado se mezclaron con 772 g de nonilfenol a 80°C, agitando, y se mezclaron en pequeñas porciones con 157 g de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , esperando después de cada adición hasta que hubo reaccionado el hidróxido de bario. Después de una reacción completa del aceite 20 de ricino epoxidado con el hidróxido metálico, se añadieron 284 g de ácido epoxiestearico y la correspondiente cantidad de hidróxido de bario (157 g). También en esta segunda etapa, se mantuvo la temperatura de reacción a 80°C. El agua 25 formada se separó seguidamente por destilación a vacío, y la solución se sometió a tratamiento con un medio auxiliar de filtración, después de la adición de 193 g de fosfito de trifenilo y 87,8 g de hexilenglicol para separar los materiales enturbiaadores, y se filtró con succión. La solución 30 terminada tenía un contenido metálico de 7,8% y una viscosidad de 13.796 cp a 20°C.

284943



EJEMPLO IV

386,6 g de una mezcla de 2,4 y 2,5-dimetilfenol se mezclaron con 125 g de un ácido de Koch de C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>, se calentaron a 95-100°C. y se mezclaron, a esta temperatura y en porciones, con 74,3 g de óxido de plomo. Después de terminada la reacción, se enfrió la solución a 75-80°C., se mezcló con 284 g de ácido epoxiestearico y se hizo reaccionar ésta con otros 111,6 g de óxido de plomo. La solución en bruto se trató de la misma manera que en los ejemplos precedentes descritos. La solución de jabón terminada tenía un contenido en metal de 17,8% y, a 20°C., una viscosidad de 3.677 cp.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 2 de Abril de 1962, con el número C. 26.632 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

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. - Procedimiento para la preparación de soluciones muy concentradas de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados en alcohilfenoles, caracterizado porque los ácidos grasos epoxidados libres o sus esterres con al-

284943



coholes mono o polivalentes, se hacen reaccionar en alcohol-  
fenoles y a temperaturas inferiores a los 100°C., con óxi-  
dos, hidróxidos o sales de ácidos volátiles de metales mono  
y divalentes, separándose a vacío los productos de reacción  
5 volátiles.

2º. - Procedimiento según el punto 1, caracte-  
rizado porque se emplean los óxidos, hidróxidos o sales de  
ácidos volátiles de metales alcalinos, metales alcalino-  
térreos, así como de berilio, zinc, níquel, manganeso, es-  
taño, cerio, bismuto, cobalto y plomo.  
10

3º. - Procedimiento según los puntos 1 y 2,  
caracterizado porque a la mezcla de reacción se añaden áci-  
dos carboxílicos alifáticos, sintéticos, de cadena ramifi-  
cada, o sus esteres.

4º. - Procedimiento según los puntos 1 a 3,  
caracterizado porque a la mezcla de reacción se añaden áci-  
dos carboxílicos alifáticos muy ramificados o cíclicos, ob-  
tenidos por adición de CO y H<sub>2</sub>O a olefinas superiores, con  
9 a 19 átomos de carbono, especialmente de 9 a 11, o sus es-  
teres.  
15  
20

5º. - Procedimiento según los puntos 1 a 4,  
caracterizado porque la viscosidad de la solución de jabo-  
nes metálicos al alcoholfenoles obtenida, se rebaja median-  
te adición de disolventes orgánicos o de sustancias destruc-  
toras de geles.  
25

284943



62. - Un procedimiento para la preparación de soluciones muy concentradas de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Ezaburg  
P.A.  
*Alberto de Ezaburg*