

O.G. 10.600 TL/.

3 02 928



PATENTE DE INVENCION

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS DIACIDOS ALIFATICOS
SATURADOS α -SUSTITUIDOS".

Solicitante: S.A. DES BOUGIES DE LA COUR ET DE LA ROUBAIX
OEDENKOVEN, Entidad belga, con domicilio en
Ranststeenweg, 9 - OELEGEM (Bélgica).-

Inventores: D. Alexandre Gavrilloff y D. Frédéric Dusart,
ambos de nacionalidad belga.-

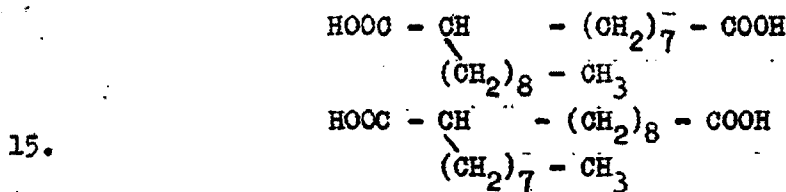


302926

La presente invención concierne a un procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos.

5. La invención concierne igualmente a los productos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

10. La fijación de ácido fórmico, o de sus componentes óxido de carbono y agua, sobre el enlace etilénico del ácido oléico es una reacción conocida; ella conduce a una mezcla de diácidos α -sustituídos compuestos de los ácidos nonil-2 decano-dioico y octil-2 undecanodioico.



20. Esta reacción ha sido realizada hasta la fecha según dos procesos diferentes. El primero consiste en fijar óxido de carbono y agua sobre el ácido oléico bajo presiones que pueden llegar a las 800 atmósferas, a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores. El segundo consiste en hacer actuar el óxido de carbono, o eventualmente el ácido fórmico anhidro (del 98% como mínimo), sobre el ácido oléico en presencia de una cantidad importante de ácido sulfúrico puro (del 90% como mínimo, y en general del 97% al 100%) que actúa a la vez como disolvente y como catalizador; en este último caso se ha precisado que

25. la reacción no conduce a resultados interesantes por el empleo del ácido fórmico a no ser que éste sea anhidro y se encuentre en exceso notable, hasta 9 veces la cantidad teórica, así como el ácido sulfúrico que debe ser

30. puro y encontrarse también en cantidad notable, es decir,



302926

de hasta 24 moléculas por cada molécula de ácido oléico puesto en juego. Después de esta primera operación es indispensable diluir la mezcla reaccionante con una gran cantidad de agua a fin de lograr la reacción de descomponer los anhídridos mixtos y separar la fase orgánica.

Cualquiera de estos métodos presenta diversos inconvenientes, especialmente el empleo del óxido de carbono o, eventualmente, el ácido fórmico puro de precio particularmente elevado, y que ha de usarse en gran exceso, el empleo de grandes cantidades de ácido sulfúrico concentrado, lo que conduce a la obtención, como subproductos, de cantidades nada despreciables de derivados sulfatados al nivel del enlace etilénico del ácido oléico y, como consecuencia, un rendimiento en los productos deseados que no excede del 80%; la dilución de la mezcla reaccionante por una cantidad importante de agua, lo que hace la recuperación de ésta prácticamente imposible.

Por otra parte, el empleo del ácido fórmico en lugar del óxido de carbono, parece ser un método que presenta poco interés.

La presente invención tiene por objeto una nueva técnica de preparación de los diácidos α -sustituidos que permite la obtención de éstos con un rendimiento excelente sin la formación de derivados sulfatados, utilizando siempre un exceso mínimo de ácido fórmico, no necesariamente anhídrido, (y sin óxido de carbono) y recuperando sin dificultad los ácidos y disolventes puestos en juego y que no entran en la reacción.

La presente invención permite igualmente el concentrar las aguas ácidas obtenidas por el tratamiento, y su reutilización como mezcla inicial. La invención permite



302926

trabajar económicamente en forma continua.

De acuerdo con la presente invención se efectúa la carboxilación de una mezcla, preferentemente emulsionada, de ácido oléico y ácido fórmico en el seno de todo com-

5. puesto o mezcla ácida que sea susceptible a la vez de solubilizar el ácido oléico y de descomponer el ácido fórmico. Es así posible utilizar mezclas de ácido sulfúrico y ácido fosfórico que contengan del 12 al 40% de este último, mezclas de ácido sulfúrico y de ácido acético cristalizables que contengan del 5 al 20% de este último ácido, 10. y mezclas de ácido sulfúrico y de ácido mono, di, o tricoloro-acético que contengan del 5 al 20% de alguno de estos últimos.

15. Por otra parte, el ácido fórmico utilizado deberá tener una titulación de, por lo menos el 80%, pero no hay necesidad de que sea anhidro.

20. En tales condiciones, en las que el porcentaje presente de ácido sulfúrico en la mezcla es inferior al 95%, y con frecuencia inferior al 85%, no se produce formación de derivados sulfatados al nivel del enlace etilénico del ácido oléico, y en consecuencia, el producto final es más fácil de purificar.

25. Después de la reacción de carboxilación los diácidos ω -sustituidos formados son separados de la mezcla reaccionante por un compuesto orgánico soluble en ésta pero en el cual sean insolubles dichos ácidos. Es interesante el elegir un compuesto orgánico que pueda ser separado por destilación de la mezcla final con el fin de recuperar separadamente este compuesto orgánico 30. y el constituyente mineral ácido, pudiendo ser así utilizados en una nueva operación ambos grupos de productos.



302926

El ácido acético se presta particularmente bien para efectuar esta operación.

5. La reacción de carboxilación se efectúa por el ácido fórmico en vaso cerrado, pero prácticamente sin presión para limitar la descomposición de este ácido en sus componentes, óxido de carbono y agua, evitando también las pérdidas en este reactivo, lo que tiene en consecuencia la reducción de la cantidad de ácido fórmico puesto en reacción, es decir, llevar ésta a la proporción de 1,1
10. a 2 moles por cada mol de ácido oléico. El hecho de utilizar el ácido fórmico, y utilizarlo en un débil exceso, presenta la ventaja de aportar la cantidad necesaria de agua para la reacción deseada, y no aportarla en exceso, lo que tiene como consecuencia el permitir la supresión de la separación del agua haciendo más sencilla la recuperación de los
15. reactivos.

- Los diácidos α -sustituidos así obtenidos, son utilizables directamente sin ulterior purificación en la mayor parte de sus aplicaciones. En cambio, hay algunas
20. de éstas que exigen la eliminación de los monp-ácidos contenidos en los diácidos brutos y constituidos por los ácidos saturados presentes inicialmente en el ácido oléico comercial puesto en juego; esta eliminación puede realizarse con facilidad mediante la destilación molecular. Los
25. diácidos α -sustituidos propiamente dichos, pueden ser eventualmente destilados a temperatura más elevada y en análogas condiciones.

Los ejemplares siguientes se dan para ilustrar el principio de la presente invención, y no son limitativos:

30.

EJEMPLO 1

En un reactor cerrado de acero inoxidable y 3 litros de capacidad, que pueda soportar presiones de algunos Kgs por cm^2 , se introducen 900 g de ácido sulfúrico del



3.2926

95%, y 100 g de ácido fosfórico puro (del 100%) y se lleva la mezcla a la temperatura de 20°C, temperatura que será mantenida constante durante toda la serie de operaciones.

- A continuación se introduce, muy rápidamente, una
5. mezcla de 100 g de ácido oléico técnico de índice igual a 90 (conteniendo el ácido oléico además ácidos saturados y ácidos linoléico) y 32 g de ácido fórmico comercial del 85%, estando bien emulsionados los dos componentes de la mezcla.
10. La presión se eleva muy rápidamente a un máximo de 2,1 Kg/cm² para descender poco a poco hasta 0,8 Kg/cm² transcurridos 15 minutos de reacción.
- La mezcla reaccionante, se vierte entonces lentamente en un recipiente que contenga 1000 g de hielo triturado.
15. La fase orgánica decantada después de esta operación se lava una vez a 90°C con 300 g de gua, una vez con una solución acuosa al 0,25% de carbonato de sodio, y después dos veces con 500 g de gua. Por último, se la somete al secado al vacío a 130°C durante 30 minutos.
20. Los diácidos α -sustituidos son así obtenidos con un rendimiento cuantitativo con relación al ácido oléico puesto verdaderamente en juego, y tienen un índice de ácido de 296, un índice de saponificación de 300, un índice de yodo de 10, un contenido de azufre inferior al 0,01%, y una
25. coloración en el tintómetro de Lovibond de 0 (azul), 3,3 (amarillo) y 0,4 (rojo) en cubeta de 1/4 de pulgada.

EJEMPLO 2

- En el que se opera exactamente en las mismas condiciones que el ejemplo 1, pero con una temperatura de
30. 10°C, y se obtienen los diácidos α -sustituidos con idénticas características y el mismo rendimiento.

87 Afu



302020

EJEMPLO 3

5. Cuando se opera exactamente en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero a una temperatura de 30°C, se obtienen los diácidos α -sustituidos con idénticas características y el mismo rendimiento.

EJEMPLO 4

10. Las aguas ácidas obtenidas después de la dilución según el tratamiento descrito en los ejemplos 1, 2 ó 3, son primero filtradas por tierra absorbente y después concentradas por calentamiento a la presión atmosférica hasta una temperatura de 230°C, y después bajo una presión reducida de hasta 50 mm. de mercurio.

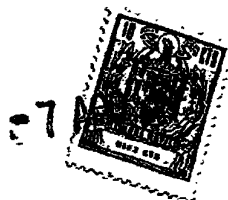
15. 1000 g de mezcla ácida así obtenida son utilizados en las condiciones descritas en los ejemplos 1, 2 ó 3 en lugar de la mezcla inicial de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

20. En estas condiciones se obtienen, con un rendimiento cuantitativo con relación al ácido oléico puesto realmente en juego, los diácidos α -sustituidos con un índice de ácido de 298, un índice de saponificación de 300, un índice de yodo de 10, un contenido en azufre inferior al 0,01% y una coloración en el tintómetro de Lovibond de 0 (azul), 3,1 (amarillo) y 0,3 (rojo) en cubeta de 1/4 de pulgada.

25.

EJEMPLO 5

30. En el reactor descrito en el ejemplo 1 se introducen 1000 g de una mezcla constituida por 900 g de ácido sulfúrico del 95% y 100 g de ácido fosfórico del 100%, mezcla que se lleva a la temperatura de 25°C que será mantenida constante durante toda la operación. Se introduce a continuación durante 10 minutos una mezcla emulsionada de 100 g de ácido oléico técnico y 32 g de ácido fórmico del 85%.



302026

5. Después de 15 minutos de reacción (o sea un tiempo total de 25 minutos) durante los cuales la presión alcanza un máximo de 2 Kg/cm^2 , se estabiliza ésta en $0,7 \text{ Kg/cm}^2$, se añaden 300 g de ácido acético puro; esta adición produce una elevación de temperatura, por lo que es necesario refrigerar el reactor para conservar la temperatura en 25°C .

10. Después de la decantación o la centrifugación, se obtienen dos capas: una capa ácida y una capa lipídica. Esta última, después de lavada y seca según se describió en el ejemplo 1, suministró con un rendimiento cuantitativo con relación al ácido oléico puesto verdaderamente en juego, los diácidos α -sustituidos con un índice de ácido de 296, un índice de saponificación de 300 y un índice de yodo de 9.

EJEMPLO 6

20. La capa ácida obtenida en la decantación o centrifugación de la operación descrita en el ejemplo 5 es filtrada a través de tierra absorbente, y calentada después hasta 160°C bajo una presión de 50 mm de mercurio. Se destila así el ácido acético contenido en esta capa y el residuo de la destilación queda constituido por la mezcla inicial de los ácidos sulfúricos y fosfórico.

25. Cada una de estas fracciones, ácidos minerales y ácido acético, es utilizada en una operación idéntica a la descrita en el ejemplo 5. Los diácidos α -sustituidos obtenidos por este procedimiento son idénticos a los obtenidos directamente en el ejemplo 5.

EJEMPLO 7

30. Se introducen en el reactor descrito en el ejemplo 1, 1000 g de una mezcla constituida por 900 g de ácido sulfúrico al 95% y 100 g de ácido acético puro, y se lleva



dicha mezcla a la temperatura de 25°C que se mantendrá constante durante toda la operación. Se introduce a continuación, durante diez minutos, una mezcla emulsionada de 100 g de ácido oléico técnico y 32 g de ácido fórmico al 85% .

5.

Después de 10 minutos de reacción (o sea un tiempo total de 20 minutos) durante los cuales la presión alcanza un valor de 2,1 Kg/cm², la presión se estabiliza en 0,8 Kg/cm² y se añaden 300 g de ácido puro; esta adición se acompaña de una elevación de temperatura por lo que es necesario refrigerar el reactor para mantener la temperatura a 25°C.

10.

Después de la decantación o centrifugación, se obtienen dos capas: una capa ácida y una capa lipídica. Esta última es tratada exactamente igual que en el ejemplo 5 y suministra diácidos α -sustituídos idénticos y con el mismo rendimiento cuantitativo.

15.

Debe observarse que los resultados obtenidos son los mismos cuando la mezcla inicial está constituida por 930 g de ácido sulfúrico al 95% y 70 g de agua, o bien por 825 g de ácido sulfúrico al 95% y 175 g de ácido acético.

20.

EJEMPLO 8

La capa ácida obtenida por la decantación o centrifugación en la operación descrita en el ejemplo 7, es filtrada por tierra absorbente y calentada después hasta 140°C bajo una presión parcial de 50 mm. de mercurio, quedando detenida la operación después de la destilación de 300 g de ácido acético. Las dos fracciones así obtenidas, el ácido acético destilado y el residuo constituido por ácido sulfúrico y ácido acético son utilizadas exactamente igual que en el ejemplo 7 lo que permite obtener los diácidos α -sustituídos idénticos a los precedentes

25.

30.



3 2926

y con el mismo rendimiento cuantitativo.

EJEMPLO 9

5. En el reactor descrito en el ejemplo 1 se introducen 1000 g de una mezcla formada por 900 g de ácido sulfúrico al 95% y 100 g de ácido monocloroacético y se lleva esta mezcla a 30°C, temperatura que se mantendrá constante durante toda la operación. Se introduce enseguida, durante 10 minutos una mezcla emulsionada de 100 g de ácido oléico técnico y 32 g de ácido fórmico al 85%.

10. Después de 20 minutos de reacción durante los cuales la presión se eleva a 2 Kg/cm², se estabiliza ésta en 0,8 Kg/cm², y se añaden 300 g de ácido acético puro.

15. Después de la decantación o centrifugación se obtienen dos capas: una capa ácida y una capa lipídica. Esta última, tratada exactamente igual que en el ejemplo 5, suministra los diácidos α -sustituidos idénticos y con el mismo rendimiento cuantitativo.

20. La capa ácida puede tratarse igual que en el ejemplo 8, sometiéndola a una temperatura de 160°C en lugar de los 140°C, y se obtiene mediante esta operación el ácido acético y la mezcla ácido sulfúrico/ácido monocloroacético necesarios para una nueva operación.

EJEMPLO 10

25. Operando exactamente como en el ejemplo 9, pero sustituyendo los 100 g de ácido monocloroacético por 100 g de ácido tricloroacético se obtienen diácidos α -sustituidos idénticos, y se recuperan de la misma forma los ácidos utilizados tanto para la reacción en sí como para la separación.

30. EJEMPLO 11

En el reactor descrito en el ejemplo 1, se introducen 1000 g de una mezcla constituida por 850 g de áci



312926

- do sulfúrico al 95% y 150 g de ácido fosfórico al 100% que se lleva a la temperatura de 25°C, la cual se mantendrá constante durante toda la operación. Se introduce a continuación y durante 30 minutos, una mezcla emulsionada de 100 g de ácido oléico técnico y 32 g de ácido fórmico del 85%.

5. Después de una hora de reacción (o sea un tiempo total de 90 minutos) se añaden 300 g de ácido acético puro. La sucesión de operaciones se realiza exactamente en igual forma que en los ejemplos 5 y 6, y se obtienen los diácidos α -sustituidos idénticos y con el mismo rendimiento, y se recuperan los productos ácidos puestos en juego como disolventes y agentes de separación.

EJEMPLO 12

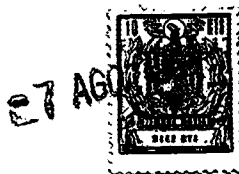
15. Operando exactamente como en el ejemplo 11, pero utilizando 24 g de ácido fórmico al 85% y elevando el tiempo de reacción a 2 horas (tiempo total 150 minutos), se obtienen con un rendimiento cuantitativo con relación al ácido oléico puesto en juego los diácidos α -sustituidos con un índice de ácido de 290, un índice de saponificación de 298 y un índice de yodo de 13.

EJEMPLO 13

20. Operando exactamente igual que en el ejemplo 11, pero añadiendo para la separación 1000 g de ácido acético, se constata que la decantación de las capas ácida y lápidica se verifica con una velocidad notablemente mayor, que se hace casi instantánea, y que los diácidos α -sustituidos que se obtienen poseen las mismas características que anteriormente.

25. EJEMPLO 14

En todos los ejemplos precedentes, los diácidos α -sustituidos que se obtienen, son productos brutos que



302926

contienen como impurezas los ácidos saturados inicialmente presentes en el ácido oléico técnico. Con objeto de obtener los diácidos α -sustituidos purificados, los diácidos brutos son sometidos a una destilación al vacío.

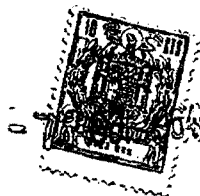
5. Una fracción de cabeza, del 10 al 15% aproximadamente, destila por debajo de los 250°C bajo una presión de 2,5 mm de mercurio. A continuación se destila hacia los 310°C y con la misma presión, una fracción que representa del 75 al 85%. Esta fracción, de color amarillo claro, muy viscosa, representa los diácidos α -sustituidos purificados, con un índice de ácido de 330 a 336, un índice de saponificación de 335 a 340 y un índice de yodo inferior a 2.

EJEMPLO 15

15. Los diácidos sustituidos brutos obtenidos en los ejemplos 1 al 13, son fraccionados por destilación molecular bajo una presión de 5 micrones. En estas condiciones, los monoácidos destilan entre 100 y 120°C y los diácidos lo hacen entre 170 y 180°C. Los primeros representan el 13%, los segundos el 85%, quedando un 2% como residuo de destilación.

EJEMPLO 16

25. En el reactor descrito en el ejemplo 1 se introducen 1000 g de una mezcla formada por 600 g de ácido sulfúrico al 95% y 400 g de ácido fosfórico al 100%. Se lleva la mezcla a 35°C, se introduce a continuación, durante diez minutos, una mezcla emulsionada de 100 g de ácido oléico técnico y 32 g de ácido fórmico al 85%. Después de 2 horas de reacción, la mezcla reaccionante se vierte lentamente sobre 1000 g de hielo triturado; la fase orgánica decantada después de esta operación se trata como en el ejemplo 1, y suministra con un rendimiento del 70% los diácidos



302926

α -sustituidos que después de la destilación presentan características similares a las de los productos obtenidos según los otros ejemplos. La fase ácida mineral puede ser concentrada nuevamente según se ha indicado en el ejemplo 4.

5.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita en España por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS DIACIDOS ALIFATICOS SATURADOS α -SUSTITUIDOS", con prioridad de la solicitud de Patente en el Gran Ducado de Luxemburgo nº 44.218, de fecha 7 de Agosto de 1.963, según las características esenciales de las siguientes:

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

15.

1ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, caracterizado en que se efectúa la carboxilación de una mezcla, de preferencia emulsionada, de ácido oléico y ácido fórmico en el seno de un compuesto o mezcla ácida a la vez susceptible de solubilizar el ácido oléico y de descomponer el ácido fórmico.

20.

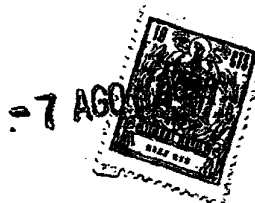
2ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según la reivindicación 1ª, caracterizado en que se hace reaccionar una mezcla emulsionada de ácido oléico y ácido fórmico del 85% como mínimo, en presencia de una mezcla ácida que contenga ácido sulfúrico, estando titulada la cantidad de ácido de la mezcla al menos con el 85%.

25.

3ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado en que se utilizan para la carboxilación mezclas de ácido sulfúrico y ácido fosfórico que contengan del 12 al 40% de este último ácido.

30.

4ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según las reivindi-



302926

caciones 1ª ó 2ª, caracterizado en que se utilizan para la carboxilación mezclas de ácido sulfúrico y de ácido acético cristalizables, conteniendo del 5 al 20% de este último ácido.

5. 5ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado en que se utilizan para la carboxilación mezclas de ácido sulfúrico de ácidos mono-, di-, o tri-cloroacético conteniendo del 5 al 20% de estos ácidos.

10. 6ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el ácido fórmico utilizado tiene al menos un título igual al 80%.

15. 7ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 6ª, caracterizado en que las aguas ácidas obtenidas por el tratamiento son filtradas y después concentradas por calentamiento a la presión atmosférica hasta una temperatura aproximada de 230°C, y después bajo presión reducida hasta los 50 mm de mercurio, siendo utilizada la mezcla así obtenida en lugar de la mezcla inicial de ácido sulfúrico y de ácido fosfórico.

20. 8ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que después de la reacción de carboxilación, los diácidos α -sustituídos formados son separados de la mezcla de reacción por un compuesto orgánico soluble en ésta mezcla pero en el que son insolubles los diácidos.

25. 9ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituídos, según la reivindicación



302526

ción 8ª, caracterizado en que dicho compuesto orgánico es elegido de forma que pueda ser separado por destilación de la mezcla final con el fin de recuperar separadamente este compuesto orgánico y el constituyente mineral.

5. 10ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según las reivindicaciones 8ª ó 9ª, caracterizado en que el agente de separación es el ácido acético.

10. 11ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la reacción de carboxilación es efectuada en vaso cerrado, prácticamente sin presión y a una temperatura comprendida aproximadamente entre los 10ª y los 35ª de forma que se limita la descomposición del ácido fórmico en óxido de carbono y agua.

20. 12ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la cantidad de ácido fórmico puesto en reacción es de 1,1 a 2 moles por cada mol de ácido oléico.

25. 13ª.- Procedimiento de preparación de los diácidos alifáticos saturados α -sustituidos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la operación es efectuada en forma continua.

14ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS DIACIDOS ALIFATICOS SATURADOS α -SUSTITUIDOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Agosto de 1.964

S.A. DES BOUGIES DE LA COUR ET DE LA ROUBAIX OEDENKOVEN

P.F. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.