

361110

5 Di



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE EPOXIDOS DE ACEI-
TES VEGETALES", a favor de SOCIEDAD ANONIMA CROS, de nacio-
nalidad española, domiciliada en Paseo de Gracia, 56, BARCE-
LONA.

= . =

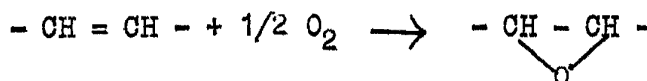
MEMORIA DESCRIPTIVA

Los compuestos epoxidados han adquirido gran impor-
tancia en el mercado de los plastificantes por sus excelen-
tes cualidades como estabilizadores. Así viene reflejado
en el gran número de patentes publicadas, en que se protege
su aplicación.

5.

La preparación de dichos epoxi-compuestos está basa-
da en la reacción de adición del oxígeno sobre el doble en-
lace de moléculas etilénicas, formándose un puente "oxirano",
según el esquema, ya conocido:

10.





Esta reacción puede ser producida por la acción sobre los compuestos no saturados, preparados o naturales, de agentes como los perácidos o el H₂O₂ que, en determinadas condiciones de temperatura y tiempo de reacción y en presencia de catalizadores,

5. conducen a la obtención de epóxidos con variado rendimiento. Pero simultáneamente se derivan otras reacciones secundarias como las siguientes:



10. que tienen un efecto nocivo sobre las propiedades estabilizantes del producto acabado, que consiste en una mezcla conjunta de los resultantes de las citadas reacciones.

Varias patentes: francesa 1.129,495; alemana 1.042.565; estadounidense, 2.903.565; entre otras, protegen los procedimientos de epoxidación citados, sin referirse a la proporción en que puedan encontrarse los productos con doble enlace saturado por -OH, originados en las hidrolisis ya indicadas, que perjudican la calidad del material terminado.

15. Nosotros hemos estudiado la reacción entre aceites vegetales (de soja, oliva y cañamón) y el H₂O₂, en presencia de ácido acético como transportador del oxígeno al doble enlace y utilizando ácido sulfúrico como catalizador de la reacción. Estudiadas estas condiciones, se fijaron las más favorables para la obtención de epóxidos con el máximo rendimiento de epoxidación y un mínimo de formación de compuestos hidroxilados.
20. Así mismo las de obtención de productos con variado
- 25.



índice de oxirano y mínima formación de grupos hidroxilados, que pueden ser convenientes en casos especiales, ya que, como resultado de estos estudios, conocemos en cada momento y para condiciones específicas, la proporción de oxirano y grupos saturados -OH que puedan formarse.

5.

En el caso más favorable de epoxidación se requieren las siguientes condiciones:

H_2O_2 : 2 moles por mol de doble enlace,

Acido acético: 1 mol por mol de doble enlace,

10.

Catalizador: 2% de ácido sulfúrico con respecto a la masa acuosa,

Temperatura: 60-70°C,

Tiempo de reacción: 2 a 4 horas.

Obteniéndose, trabajando sobre aceite de oliva con Iy:

15.

92,0 ; Is: 193 e Ia: 5,4, rendimientos para la reacción de saturación de 93 % y para la epoxidación de 76 % (productos con 4,3 - 4,4 % oxirano y 5 a 6 de Iy). Trabajando sobre aceite

de soja con Iy: 129 ; Is: 192 e Ia: 0,0, rendimiento de 98,3% para la reacción de saturación y 94,2 % de epoxidación, (pro-

20.

ductos con 6,3 - 6,8 % oxirano y 2,0 de Iy).

Como se puede observar, se utiliza una relación molar H_2O_2 a doble enlace superior a los métodos seguidos hasta la fecha, pero el H_2O_2 en exceso, remanente en la solución acuosa residual de la epoxidación, es utilizado en sucesivas ope-

25.

raciones, manteniendo la misma relación molar. Tres procesos se efectuaron con el H_2O_2 inicialmente colocado, llegando, en suma a epoxidarse 1,75 moles de doble enlace por 2 moles de



H_2O_2 , quedando únicamente 0,25 moles de éste sin aprovechar, (relación molar $2/1,75 = 1,14$). Obteniéndose productos con elevado rendimiento de epoxidación.

5. El objeto de nuestra patente estriba en la preparación de epóxidos de aceites vegetales, con alto rendimiento en epoxidación y mínima formación de compuestos hidroxilados y aprovechamiento al máximo del H_2O_2 residual, que mejora grandemente la economía del proceso.

10. Así se ilustra en los ejemplos que citamos a continuación:

Ejemplo 1^o.

15. En un balón de reacción de cuatro bocas, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo y embudo de adición; se colocan 50 g de aceite de oliva (Is: 192, Iy: 93,3, Ia: 5,4), 50 cc de benceno, 11 g de ácido acético glacial y 3 g de ácido sulfúrico al 50%. Se calienta con agitación vigorosa a 50°C. Se va adicionando, lentamente, 41 g de H_2O_2 al 30%, durante 15 minutos. Se mantiene la agitación y la temperatura entre 50 - 60°C, durante 4 horas. Se deja decantar y se separa la capa bencénica, lavándola hasta desaparición de la acidez. Se destila el benceno. El producto resultante, analizado, da: 4,4 % índice de oxirano y 5,5 como índice de yodo, que representa: 93 % de saturación y 76 % de epoxidación.

20. Ejemplo 2^o. (1^a epoxidación).

En un dispositivo análogo al del ejemplo anterior, se colocaron 5 kg de aceite de soja (Ia: 192, Iy: 129, Ia:



Ejemplo 4^a. (3^a epoxidación).

- En el mismo aparato descrito, se colocan 122 g del mismo tipo de aceite utilizado en los dos ejemplos anteriores, más 500 cc de benceno y 759 g de la capa acuosa procedente del ejemplo 3^a, que tiene la siguiente composición:
5. 150 g de ácido acético 28 g de ácido sulfúrico, 141 g de H₂O₂ 30% y 440 g de agua. Se mantiene la masa en fuerte agitación, a 70°C, durante 8 horas. Al cabo de este tiempo, se decanta la capa bencénica, se lava, se destila y resulta un producto
10. con 6,34% de oxígeno oxirano y 2,5 Iy, lo que significa: 98% de saturación y 86,1% de epoxidación.

- Ya hemos descrito anteriormente las características del producto resultante de las tres operaciones descritas en los ejemplos 2^a, 3^a y 4^a y el rendimiento de aprovechamiento del H₂O₂ respecto al doble enlace en el conjunto de las tres fases de epoxidación.
- 15.

- Utilizando el mismo aparato de los ejemplos anteriores, se introducen: 50 g de aceite de cañamones (Is: 183, Iy: 154 e Ia: 4,1), 18 g de ácido acético glacial, 4,2 g de ácido sulfúrico al 50% y 50 cc de benceno. Con fuerte agitación y manteniendo la temperatura a 60°C, se van adicionando lentamente 69 g de H₂O₂ del 30%. Al cabo de 5 horas de reacción, se decanta la masa líquida, se lava hasta desaparición de la acidez, la capa bencénica y se destila el benceno. El producto
20. resultante arroja analíticamente: 5,8 % en oxígeno oxirano y 5,4 como Iy. Esto representa: 96,5 % reacción de saturación y 62,3 % de epoxidación.
- 25.



Se hace constar que los citados ejemplos no tienen carácter limitativo y podrían ser igualmente reproducidos bajo las condiciones que expresamos en las siguientes reivindicaciones.

= . =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
- 1.- Procedimiento para la preparación de epóxidos de aceites vegetales no saturados, caracterizado porque se obtiene haciendo reaccionar "in situ", el aceite vegetal con H_2O_2 en medio acético, catalizando la reacción con ácido sulfúrico y calentando la masa emulsionada en un disolvente orgánico inactivo, durante cierto tiempo, realizándose tres operaciones sucesivas con el H_2O_2 en exceso de las anteriores, deteniéndose la reacción, según el grado de epoxidación requerido.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza H_2O_2 como agente epoxidante en relación molar 1,5 a 2,5 por mol de doble enlace en el aceite vegetal.
15. 3.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones:
- 20.



nes, caracterizado porque la concentración del H_2O_2 utilizado es de 20 a 50 %.

5. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza como ácido transportador del O oxirano, ácido acético en relación de 0,5 a 1,5 moles por mol de doble enlace del aceite colocado.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza como catalizador ácido sulfúrico al 2% respecto a la masa acuosa de la reacción.

10. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza la reacción a temperatura comprendida entre 50° y $75^{\circ}C$.

15. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el período de reacción es de 2 a 8 horas.

20. 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el H_2O_2 en exceso en la capa acuosa resultante de la 1ª operación se utiliza para una segunda epoxidación, bajo las mismas condiciones y el resultante de ésta, para una tercera reacción, manteniéndose las condiciones de las reivindicaciones anteriores.

9.- Procedimiento para la preparación de epóxidos de aceites vegetales

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 DIC. 1968

p. a.

JAMES IORRIN
P. P.