



P.-52.506
P 21 55 727.7 und
P 22 50 232.5

408287

MEMORIA DESCRIPTIVA

408287

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA, por VEINTE años

A nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

Int. Cl.: <u>C07C</u>

establecida en Iversstrasse 57, Hamburgo 70, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE ESTERES DE ACIDOS GRASOS"

(Clase Internacional C07c)

A1 408.287 751116 C 11 C 3/14

408283



5 Aceites naturales contienen una serie de ácidos grasos con dos o más ligaduras dobles. Los aceites con una proporción relativamente grande de tales ácidos grasos son utilizados, p. ej. por la industria de lacas y colorantes, para la producción de resinas alquídicas que se secan oxidativamente. En ésto, es aprovechada la capacidad de los ácidos grasos insaturados de reaccionar con el oxígeno del aire. Esto conduce, en el caso de una resina alquídica que se seca al aire, a una reticulación oxidativa. Particularmente capaces de reaccionar son los 10 ácidos grasos que contienen ligaduras dobles conjugadas. Tales ácidos grasos son relativamente raros en la naturaleza. Por otra parte, existe una grán oferta de ácidos grasos naturales con dos o más ligaduras dobles separadas una de otra cada vez por un grupo metileno. 15

Es conocidos isomerizar ligaduras dobles aislados de ácidos grasos a ligaduras dobles conjugadas. Los procedimientos conocidos utilizan una serie de catalizadores, tales como carbonilos metálicos, níquel metálico sobre carbón o azufre, respectivamente telurio, los cuales 20 permiten la isomerización con ganancia de energía bajo formación de etapas intermedias energéticamente favorables. Una gran parte de tales catalizadores, p.ej. de níquel o metal precioso, adsorbidos en cada caso sobre carbón, tiene la desventaja de producir a temperaturas rela 25

408283

-4



tivamente elevadas, vale decir, a por lo menos 150°C, una isomerización incompleta solamente. Además, las ligaduras dobles, con ganas de reaccionar, bajo tales condiciones, en parte reaccionan ulteriormente bajo for-
5 mación de productos secundarios indeseados, particularmente bajo polimerización o ciclización.

Además, es conocido isomerizar ésteres de ácidos grasos en presencia de cantidades catalíticas de alcoholatos a temperaturas de 60 a 180°C. En ese proce-
10 dimiento, se presenta la desventaja de que los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, con inclusión de las mismas grasas, no son tratables según ese procedimiento. Además, ese procedimiento es realizable con resultados prácticamente útiles tan solo a tempera-
15 turas superiores a 100°C.

Ahora se ha encontrado que pueden evitarse las desventajas de los procedimientos conocidos y que - pueden isomerizarse ésteres de ácidos grasos con ligaduras dobles aisladas a los correspondientes compuestos
20 con ligaduras dobles conjugadas con el empleo de alcoholatos de reacción alcalina, si la isomerización es efectuada a temperaturas de 0° a 160°C en presencia de por lo menos un 0,8% en peso, calculado como metilato de po-
tasio y sobre éster de ácido graso, de un alcoholato de
25 reacción alcalina en presencia de un disolvente aprotó-

408287



nico fuertemente polar y si la proporción cuantitativa de disolvente a ésteres de ácidos grasos es de por lo menos 0,5:1.

5 El modo operativo según la invención tiene la ventaja de que la isomerización procede bajo condiciones relativamente suaves y de que no se forman prácticamente o tan solo se forman en cantidad insignificante productos secundarios indeseados, p.ej. productos de ciclización o de polimerización. Bajo estas condiciones, los ca-
10 talizadores en presencia de los disolventes aprotónicos fuertemente polares sorprendentemente producen tan solo un desplazamiento de las ligaduras dobles, pero no una reesterificación. Debido a ésto, es posible aplicar el catalizador tan solo en cantidades catalíticas, en virtud de que en este caso ya no puede ocurrir p.ej. una rees-
15 terificación del éster de ácido graso con el catalizador la que de otra manera se desarrolla más rápidamente que la isomerización.

20 Disolventes aprotónicos apropiados son p.ej. sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, éter dietílico de etilenglicol, tetrametilúrea, tetrametilen sulfona, N-metilpirrolidona, triamida de ácido hexametilfosfórico, ciclohexanona, isoforona, acetofenona, carbonato de etileno.

25 Como alcoholatos son apropiados, a título de

4U0203



ejemplo, los alcoholatos de álcalis y/o metales alcalino-
térreos, p. ej. de sodio, calcio, magnesio o zinc, prefe-
riblemente de potasio, de alcoholes monovalentes con 1 a
12, preferiblemente con 6 átomos de carbono, tales como
5 metanol, etanol, de propanoles, butanoles, pentanoles,
hexanoles, octanoles, nonanoles. Particularmente apropia-
dos son el butilato de potasio y especialmente el metila-
to de potasio.

En vista de que los aniones de alcoholatos en
10 los disolventes aprotónicos no forman una envoltura de sol-
vato, poseen una basicidad considerablemente mayor que los
disolventes usuales. Por tanto, también el efecto catalíti-
co en la isomerización según el invento es unas cuantas ve-
ces mayor.

15 Esteres de ácidos grasos apropiados son tales
de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono y de alco-
holes monopolivalentes con 1 a 12 átomos de carbono, por
ejemplo ésteres de glicerina o sus mezclas, que pueden es-
tar presentes también en forma de aceites naturales o sin-
20 téticos. Particularmente se emplean aceites animales y/o
vegetales naturales, tales como aceite de linaza, aceite
de soya, aceite de girasol, aceite de pescado, aceite de
cáñamo, aceite de lupino, aceite de adornidera, aceite de
alazor. También ésteres mixtos son apropiados. Componentes
25 apropiados de alcohol son, p.ej. alcoholes lineales o rami-

408287



5 ficados con grupos OH alcohólicos primarios, secundarios o terciarios, p.ej. los mencionados con referencia a los alcoholatos, además, glicerina, trimetiloctano o -propano, pentaeritrita, los dioles, tales como etanodiol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3 o los diversos butanodiol-les, 2,2-dimetilpropanodiol o similares.

10 Convenientemente se aplican los alcoholatos en una cantidad de por lo menos 1% en peso y preferiblemente a lo sumo un 5% en peso, calculado sobre la suma de ésteres de ácidos grasos. La proporción de alcoholato también puede ser aún mayor, p.ej. de 6% en peso y más, pero la ventaja del invento ha de verse en la posibilidad de poder trabajar con pequeñas cantidades de catalizador. Las precitadas proporciones de catalizador es
15 tán calculadas para metilato de potasio. En el caso de aplicarse un alcoholato de uno de los alcoholes arriba mencionados con mayor peso molecular, esta proporción ha de aumentarse correspondientemente. En forma análoga, en el caso de emplearse un alcoholato de sodio o de litio,
20 se eligirá la proporción de catalizador correspondientemente más baja. Así, por ejemplo, puede ser suficiente una cantidad mínima de un 2,5% en peso de metilato de sodio, calculado sobre la suma de ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes. Cuando se realiza la isomerización
25 de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes sola

408283



972

mente, usualmente bastan cantidades bien pequeñas de catalizador.

5 Los ésteres de ácidos grasos, p.ej. aceites, que se hicieron reaccionar según la invención, despues de la isomerización pueden tener cierto color. Pero el color desaparece en forma prácticamente total, despues de haber sido eliminado por destilación el disolvente empleado y despues de haber sido lavado el producto con ácido diluido y agua.

10 Se recomienda llevar a cabo la isomerización bajo una atmósfera de protección, debiendo excluirse el empleo de dióxido de carbono, dado que el dióxido de carbono reacciona con alcoholatos bajo formación de carbonatos y alcohol.

15 La proporción cuantitativa de disolvente a éster de ácido graso, por lo general, es de hasta 10:1, preferiblemente de 5:1. Convenientemente puede ser de por lo menos 0,8 : 1.

20 Por lo general, la isomerización de los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes es llevada a cabo a una temperatura no superior a 60°C o preferiblemente no superior a 50°C, para obtener un rendimiento al por lo menos 90% del grado de conjugación, vale decir, de la isomeración. Es ventajoso trabajar a una temperatura no inferior a 10°C. De preferencia, se realiza la iso-

25



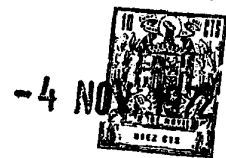
merización a temperaturas de hasta 35°C. La isomerización de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes se desarrolla con buen resultado sobre todo el margen de temperatura de 0° a 160°C.

5 Por lo general, la reacción se desarrolla dentro de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 8 horas, valiéndose los tiempos cortos para temperaturas relativamente elevadas y los tiempos largos para temperaturas relativamente bajas.

10 No es necesario que los componentes de reacción estén presentes en forma de una solución clara en el disolvente. Más bien es también posible elegir las proporciones cuantitativas mutuas de los componentes de reacción y del disolvente de tal modo que están fuera de la miscibilidad mutua. No obstante, también en estos casos
15 resulta un desarrollo liso y llano de la reacción y se logra un buen rendimiento.

Los productos obtenidos según el procedimiento de la invención, tienen la propiedad ventajosa de que
20 son relativamente puros y de que es elevado su contenido en ligaduras dobles conjugadas. Son apropiados, sobre todo, para la producción de agentes ligadores, p. ej. revestimientos de pintura, recubrimientos y revestimientos, cuerpos de capa, cola de papel, masas de rejuntado, cuerpos de
25 colada y de moldeo; además agentes de impregnación, parti-

408287



cularmente para sustancias fibrosas, aprestos y como componente de aerosoles para el cabello.

Tambien es posible aplicar los mismos como sustancias de partida para reacciones ulteriores, p.ej. para síntesis de Diels-Alder, así como para la adición de derivados de ácido maléico, monómeros de vinilo, u otras reacciones de ligaduras dobles conjugadas. Reacciones apropiadas son tambien la ciclización o la oxidación de las ligaduras dobles conjugadas, por ejemplo al aire bajo formación de película.

Ejemplos

En todos los ejemplos, el rendimiento es de un 100%.

1. 500 g de éster metílico de ácido graso de soya se disuelven en 500 g de sulfóxido de dimetilo y en la solución se distribuyen 5 g de metilato de potasio en polvo. Se calienta la mezcla durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno bajo agitación a 50°C. Después de la eliminación del disolvente por destilación y después del lavado del producto con ácido clorhídrico 0,01-normal y con agua, se obtiene un producto con una proporción de ligaduras dobles conjugadas de un 97%, calculado sobre la suma de las ligaduras dobles conjugables.

Este porcentaje fué determinado por espectros



copia UV (ultravioleta) (compárese: B. Sreenivasan y J. B. Brown en "Journal of American Oil Chemists' Society, Tomo 33 (1956), página 521; Tomo 35 (1958), páginas 89).

- 5 2. 500 g de éster metílico de ácido graso de soya se disuelven en 500 g de dimetilformamida y en la solución se distribuyen 5 g de metilato de potasio en polvo. Se agita la mezcla bajo nitrógeno durante 14 horas a la temperatura ambiente (20°C). Después de la elaboración
- 10 según el Ejemplo 1, se obtiene un producto con una proporción de ligaduras dobles conjugadas de un 94%.
3. Se mezclan 1000 g de aceite de soya con una solución de 30 g de metilato de potasio en polvo en 1000 g de dimetilformamida y se agita la mezcla durante 24 ho-
- 15 ras a la temperatura ambiente (20°C). Después de la elaboración de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtiene un producto con un grado de conjugación de 98%. Se obtiene el mismo grado de conjugación, si en lugar del aceite de soya, se isomeriza aceite de linaza.
- 20 Si se reemplaza el metilato de potasio por la cantidad equivalente de metilato de sodio, se obtiene un grado de conjugación de 94%.
4. 1000 g de aceite de soya son mezclados bajo nitrógeno durante 24 horas a la temperatura ambiente con 45 g
- 25 de terbutilato de potasio en 1000 g de triamida de ácido

408287



hexametilfosfónico. Después de la elaboración según el Ejemplo 1, el producto posee un grado de conjugación de 95%.

5 5. Se agitan 1000 g de aceite de linaza con una solución de 40 g de ter-butilato de potasio en 1000 g de dimetilformamida bajo nitrógeno durante 24 horas a la temperatura ambiente (20°C). Después de la elaboración según el Ejemplo 1, se obtiene un producto de un grado de conjugación de 97%.

10 Si, en lugar del aceite de linaza, se aplica la misma cantidad de aceite de girasol, se obtiene un grado de conjugación de 96%.

15 6. Se agitan bajo nitrógeno a 100°C 500 g de aceite de soya con una solución de 20 g de ter-butilato de potasio en 500 g de dimetilformamida. Una prueba tomada al cabo de una hora, después de la elaboración según el Ejemplo 1, posee un grado de conjugación de 58% que deja de alterarse en una elaboración ulterior.

20 7. Se agitan 500 g de aceite de soya bajo nitrógeno a 100°C con una solución de 15 g de metilato de potasio pulverizado en 500 g de dimetilformamida. Al cabo de una hora se obtiene un producto que, después de la elaboración según el Ejemplo 1, muestra un grado de conjugación de 52%.

25 9. 500 g de éster metílico de ácido graso de soya se

408283



-4- 72

5 disuelven en 500 g de triamida de ácido hexametilfosfórico y en la solución se distribuyen 5 g de metilato de potasio pulverizado. Se agita la mezcla bajo nitrógeno durante una hora a 155°C. Después de la elaboración según el Ejemplo 1, el producto posee un grado de conjugación de 97%.

10. 500 g de aceite de girasol se disuelven en 500 g de N-metilpirrolidona y en la solución se distribuyen 20 g de ter-butolato de potasio en polvo. Después de una agitación bajo nitrógeno durante 24 horas a la temperatura ambiente y después de una elaboración ulterior según el Ejemplo 1, el producto tiene un grado de conjugación de 93%.

15 La presente solicitud que corresponde a las presentadas en República Federal Alemana, el 10 de Noviembre de 1.971, bajo el número 21 55 727.7 y 13 de Octubre de 1.972, Nº 22 50 232.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

408287

-4



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Procedimiento para la isomerización de ésteres de ácidos grasos con ligaduras dobles aisladas a los correspondientes compuestos con ligaduras conjugadas, con el empleo de alcoholatos de reacción alcalina, caracterizado porque la isomerización es efectuada a temperaturas de 0°C a 160°C en presencia de por lo menos un 0,8% en peso - calculado como metilato de potasio y sobre éster de ácido graso - de un alcoholato de reacción alcalina de un alcohol monovalente en presencia de disolventes aprotónicos fuertemente polares, y la proporción cuantitativa de los disolventes a los ésteres de ácidos grasos es de por lo menos 0,5 : 1.

10

15

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un alcoholato de un alcohol monovalente y de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o de zinc, preferiblemente potasio.

20

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se aplica metilato

Rey



de potasio como catalizador.

4.- Procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el alcoholato es
aplicado en una cantidad de 1% hasta un 5%, calculado so
5 bre éster de ácido graso.

5.- Procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 a 4, caracterizado porque el disolvente apro
tónico fuertemente polar es dimetilformamida.

6.- Procedimiento de acuerdo con las reivin-
10 dicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción cuen
titativa de disolvente a éster de ácido graso es de a lo
suma 10 : 1, preferiblemente de a lo suma 5 : 1 y conve-
nientemente de por lo menos 0,8 a 1.

7.- Procedimiento de acuerdo con las reivin-
15 dicaciones 1 a 6, caracterizado porque la isomerización
es llevada a cabo a temperaturas de hasta 50°C, preferi
blemente de hasta 35°C y convenientemente a una tempera-
tura no inferior a 10°C.

8.- Procedimiento para la isomerización de
20 ésteres de ácidos grasos.

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

Rey

408283



Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Podem

28-X-72

PBG.

- 15 -