

415070

Int. Cl.:	COYF

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: UNILEVER-EMERY N.V.

RESIDENCIA: Buurtje 1, GOUDA - Holanda.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZA-  
CION DE UN ACIDO GRASO INSATURADO.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

1           Esta invención se refiere a un procedimiento para la  
manufactura de ácidos poliméricos a partir de ácidos grasos  
insaturados, que pueden ser monoinsaturados o poli-insatura-  
dos o una mezcla de los dos tipos. Son ejemplos de ácidos  
5           grasos monoinsaturados que pueden ser utilizados en este  
procedimiento el ácido oleico y el ácido erúcico. Son ejem-  
plos de ácidos grasos poli-insaturados que pueden ser uti-  
lizados en este procedimiento el ácido linoleico, el ácido  
linolénico y los ácidos grasos del aceite de pescado. En  
10          general, estos ácidos grasos son los ácidos grasos monocar-  
boxílicos insaturados que se encuentran en la naturaleza  
habitualmente en forma de glicéridos y cuyas longitudes de  
cadena están comprendidas entre 16 y 22 átomos de carbono.

15          Un objeto de esta invención es proporcionar un pro-  
cedimiento mejorado para la polimerización de un ácido gra-  
so, entendiéndose por "polimerización" en esta memoria la  
dimerización y la trimerización.

20          El procedimiento de la invención es aplicable a la  
polimerización de mezclas de ácidos grasos así como a la  
polimerización de ácidos individuales y, por lo tanto, las  
referencias aquí a la polimerización de un ácido graso in-  
saturado deben considerarse como incluyentes del empleo de  
mezclas de estos ácidos.

25          De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-  
cedimiento para la polimerización de un ácido graso insatu-  
rado que consiste en calentar, a una temperatura de polime-  
rización, una mezcla de reacción que comprende el ácido gra-  
so, un mineral arcilloso cristalino, agua y el jabón de un  
ácido graso y un metal alcalino o alcalino-térreo. El jabón  
30          puede ser el jabón del ácido graso bajo tratamiento o el

1 jabón de otro ácido graso.

5 El procedimiento de la invención puede ser efectuado calentando una mezcla de reacción que contiene el ácido gra-  
so, el mineral arcilloso cristalino y agua y una cierta can-  
10 tidad de un material alcalino, que es un compuesto de un me-  
tal alcalino o alcalino-térreo, suficiente para garantizar  
la presencia en la mezcla de reacción del jabón de un ácido  
graso y un metal alcalino o alcalino-térreo, y después calen-  
tando la mezcla de reacción a una temperatura de polimeri-  
15 zación para efectuar la polimerización del ácido graso. El  
material alcalino puede ser incorporado inicialmente a la  
mezcla de reacción por diversos métodos: (1) como álcali  
seco mezclado con arcilla seca; (2) disuelto en el agua de  
la mezcla de reacción; (3) como jabón de metal alcalino o  
20 alcalino-térreo del ácido graso bajo tratamiento o de otro  
ácido graso o (4) como álcali existente en la arcilla.

Las arcillas que pueden ser utilizadas en la puesta  
en práctica de esta invención son los minerales arcillosos  
25 cristalinos, abundantes y comerciales, como montmorillonita,  
hectorita, haloisita, atapulgita y sepiolita. Por ejemplo,  
pueden utilizarse las bentonitas comerciales que contienen  
montmorillonita suficiente. Las arcillas bentoníticas que  
contienen por lo menos 75 % de montmorillonita están espe-  
cialmente recomendadas.

25 La polimerización del ácido graso comienza a 180°C  
prácticamente. Sin embargo, durante el periodo de calenta-  
miento y antes de que haya comenzado cualquier polimeriza-  
ción sustancial, la arcilla, el ácido graso y el material  
30 alcalino inter-reaccionan y alcanzan un equilibrio respecto  
a la alcalinidad y acidez relativas. Por lo tanto, la reac-

1 ción de polimerización tiene lugar después de que el mate-  
rial alcalino se ha distribuido entre el mineral arcilloso  
cristalino y el ácido graso.

5 Así, el procedimiento de esta invención es un proce-  
so en dos etapas que implica dos series distintas de reaccio-  
nes químicas. En el procedimiento, tiene lugar una reacción  
química durante el periodo de calentamiento entre los di-  
versos componentes de la mezcla, a saber, el ácido graso,  
la arcilla y el material alcalino. Esta es la primera etapa  
10 del proceso y puede decirse que produce un catalizador mo-  
dificado o combinado. Después de que se ha alcanzado el  
equilibrio de esta reacción química y después de que se ha  
llegado prácticamente a la temperatura de 180°C, comienza  
la segunda etapa del proceso, a saber la polimerización.

15 Aunque la cantidad de material alcalino incluida en  
la mezcla de reacción puede ser muy pequeña en comparación  
con la cantidad de ácido graso presente, el efecto de este  
pequeño componente alcalino es muy tangible y valioso. En  
primer lugar, reduce la relación de ácidos trómeros a díme-  
ros hasta un valor inferior al que presentaría esta rela-  
ción si el material alcalino no estuviera incluido. En se-  
gundo lugar, la presencia del pequeño componente alcalino  
mejora muchísimo la calidad del subproducto o coproducto  
monomérico, que habitualmente asciende a 40-50 % del ácido  
20 graso en tratamiento.

25 En ausencia de un componente alcalino reaccionante,  
el coproducto monomérico es relativamente alto en insaponi-  
ficables y lactonas. También presenta un índice de yodo  
relativamente bajo y es difícil de hidrogenar. Si en la  
30 mezcla de reacción se incluye el componente reaccionante

1 alcalino menor, el contenido en ácido graso libre del monó-  
mero aumenta, el índice de yodo es más alto y el monómero es  
más fácilmente hidrogenado.

5 El material alcalino puede ser cualquiera de los hi-  
dróxidos o sales de reacción alcalina de los metales alcali-  
nos y alcalino-térreos. Por ejemplo, los álcalis solubles en  
agua hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido bári-  
co, así como los álcalis ligeramente solubles en agua como  
10 hidróxidos de estroncio, calcio y magnesio, son adecuados  
para uso en el procedimiento de la invención. La cantidad de  
material alcalino incorporada a la mezcla de reacción puede  
ser de 0,5-8,0 %, calculada como hidróxido, sobre el peso  
de la arcilla utilizada en el tratamiento o su equivalente  
15 en sales de reacción alcalina. Todos los álcalis ejercen  
una influencia individual y específica sobre la reacción.  
Por ejemplo, es necesaria una cantidad aproximadamente do-  
ble de hidróxido cálcico para obtener el mismo efecto que  
con el hidróxido sódico. En general, sobre la base de la  
20 equivalencia química, los álcalis solubles en agua son más  
eficaces que los álcalis menos solubles. De ello se deduce  
que, si se utiliza hidróxido sódico o potásico o cantidades  
equivalentes de sales de metales alcalinos, se consigue una  
eficacia máxima con cantidades no superiores al 4,0 %. Por  
otra parte, si se utilizan compuestos alcalino-térreos menos  
25 solubles en agua, entonces la cantidad empleada debe ser  
mayor para obtener resultados equivalentes, obteniéndose los  
mejores resultados en la región superior de la gama de por-  
centajes indicada. En todos los casos, el álcali disponible  
debe ser suficiente para dar lugar a la formación de por lo  
30 menos una pequeña cantidad de jabón de ácido graso. Si se

1 utiliza una arcilla alcalina natural, entonces la arcilla  
debe contener álcali reactivo disponible en una proporción  
mínima del 0,5 % de su peso, calculado como hidróxido del  
metal. Esta arcilla natural puede ser considerada como cons-  
5 tituída por dos componentes: un componente principal que no  
reacciona con el grupo carboxilo de los ácidos grasos y un  
componente menor que reacciona con el grupo carboxilo de  
los ácidos grasos.

La presencia del jabón de ácido graso en la prácti-  
ca del procedimiento de esta invención incorpora inherente-  
mente a los ácidos polimerizados un componente que es inde-  
seable en un polímero de bajo contenido en trímico destina-  
do a la fabricación de polímeros lineales. Por ello, una vez  
completada la polimerización, el producto de reacción es  
15 preferiblemente acidulado con un ácido que forma una sal con  
el metal del jabón, sal que no es soluble en el ácido graso  
y puede ser separada del mismo con la arcilla por filtra-  
ción. Pueden utilizarse varios ácidos, como ácido oxálico,  
ácido cítrico, ácido fosfórico o incluso ácido sulfúrico si  
20 su cantidad es cuidadosamente ajustada. Se recomienda espe-  
cialmente el uso de ácido fosfórico debido a que no oscure-  
ce al ácido polimerizado ni perjudica su estabilidad de co-  
lor.

Por lo tanto, el procedimiento de esta invención  
25 puede llevarse a cabo calentando a una temperatura de poli-  
merización un sistema que comprende un ácido graso insatura-  
do, un mineral arcilloso cristalino, álcali reactivo dispo-  
nible y agua, con lo que el ácido graso, la arcilla y el  
álcali disponible inter-reaccionan químicamente para formar  
30 un catalizador estable, modificado o combinado, elevando

1 después de nuevo la temperatura y manteniendo la mezcla a  
la temperatura elevada hasta que se ha completado la poli-  
merización deseada. El tiempo y la temperatura están rela-  
5 cionados entre sí; cuanto más baja sea la temperatura, más  
largo es el tiempo y viceversa. Durante todo el calentamien-  
to se mantiene una presión para retener una parte del agua  
en el sistema ácido graso-catalizador. Los productos de la  
reacción se enfrían después, se acidula el jabón y la arcilla  
10 y la sal resultantes de la acidulación se separan por  
filtración del ácido graso. El subproducto o coproducto mono-  
mérico se separa después por destilación, dejando el políme-  
ro como residuo.

El procedimiento de la invención puede ser puesto  
en práctica sobre todos los ácidos grasos y mezclas de áci-  
15 dos grasos que contengan ácidos grasos insaturados con ca-  
denas de una longitud de 16 a 22 átomos de carbono. En los  
siguientes ejemplos se utiliza ácido oléico comercial como  
ácido graso monoinsaturado típico. Los ácidos grasos del  
tall-oil se utilizan en los ejemplos que siguen como mez-  
20 clas típicas de ácidos grasos que son altas en ácidos gra-  
sos poli-insaturados. Sin embargo, debe entenderse que el  
procedimiento también puede ser puesto en práctica con áci-  
dos grasos del sebo, ácidos grasos del aceite de colza, áci-  
dos grasos del aceite de algodón, ácidos grasos del aceite  
25 de linaza, ácidos grasos del aceite de maíz, ácidos grasos  
del aceite de soja y ácidos grasos del aceite de pescado.

La cantidad de arcilla puede oscilar entre 1 y 20 %  
del peso del ácido graso, pero para mayor facilidad de ope-  
ración, en la práctica es preferible emplear de 2 a 6 %, por  
30 ejemplo de 3 a 6 %. La cantidad de agua es preferiblemente

1 de 1 a 5 % del peso del ácido graso, pero puede ser menor  
si el espacio libre en la vasija se mantiene en un valor -  
mínimo. En algunos casos, el contenido en agua de la pro-  
5 pia arcilla puede ser suficiente para provocar la reacción  
e impedir la descarboxilación. Por lo tanto, la cantidad -  
de agua puede variar entre una pequeña cantidad próxima al  
1 % y el 5 %. Se considera práctico y satisfactorio un con-  
tenido en agua del 1-3 %, preferiblemente del 1-2 %. La can-  
10 tidad de material alcalino debe ser de 0,5-8,0 % del peso  
de la arcilla como se ha explicado, siendo suficiente esta  
cantidad para formar por lo menos algo de jabón de ácido -  
graso. La polimerización puede ser llevada a cabo a tempe-  
raturas que pueden ser tan bajas como 180° C o tan altas -  
como 270° C. El intervalo de temperaturas más práctico es  
15 de 200° C a 260° C. Si se utiliza una temperatura compren-  
dida entre 230 y 260° C, por ejemplo 240° C, se consigue -  
una polimerización satisfactoria dentro de unas 3 o 4 horas.  
Este intervalo de temperaturas es muy práctico para las -  
operaciones comerciales y produce un polímero muy satisfac-  
20 torio.

Graduando la cantidad de álcali asequible utili-  
zado en la reacción, pueden obtenerse variaciones controla-  
das en las propiedades de los ácidos poliméricos y monomé-  
ricos.

25 Los siguientes ejemplos en los que todos los por-  
centajes se dan en peso, ilustran la invención.

#### EJEMPLO 1

En un autoclave de agitación se reúnen 2.400 g.  
de aceites grasos de talol refinados (índice de ácido = 197;  
30 índice de saponificación = 197; parte insaponificable = 1,06  
% en peso; índice de yodo = 131; poder colorante según -

1 Gardner = 5), 96 g. de montmorilonita, 24 c.c. de agua y  
1 g. de hidróxido sódico. La montmorilonita es conocida ba  
jo la marca "Grande 98 Filtrol" y, en una suspensión acuo-  
sa al 10 %, tenía un valor pH de 3,5, o sea, que es una ar-  
5 cilla de reacción ácida. El autoclave fué caldeado a una -  
temperatura de 240<sup>o</sup> C y durante 4 horas se mantuvo a esta  
temperatura bajo una presión de vapor de 9,2 kg/cm<sup>2</sup>. La mez  
cla de la reacción se enfrió entonces hasta 180<sup>o</sup> C y se agre  
garon 6 g. de una solución de ácido fosfórico, diluida con  
10 20 c.c. de agua. La mezcla se agitó durante 30 minutos ba  
jo presión y a continuación se filtró.

Los componentes monómeros de la mezcla de la -  
reacción fueron destilados bajo una presión de 3 mm. Hg has  
ta una temperatura de destilación de 270<sup>o</sup> C, desprendiéndos  
15 se aproximadamente 40 %. El residuo de ácido polímero bru  
to ascendió a aproximadamente 60% y presenta un poder colo  
rante según Gardner de 8,5. A efectos de determinar el con  
tenido de ácidos trimeros en los ácidos polímeros, se trans  
formaron los ácidos polímeros en sus ésteres metílicos, re  
20 duciéndose en glicoles mediante hidrogenación bajo alta pre  
sión. Los glicoles dímeros fueron destilados a una tempera  
tura de 360<sup>o</sup> C bajo una presión de 2 mm. Hg, quedando los -  
glicoles trimeros como residuo de la destilación. Se compro  
bó a este particular que los ácidos polímeros contenían al  
25 go menos de 16 % de trimeros.

El índice de ácido del monómero fue de 175, el ín  
dice de yodo de 77 y la suma de partes insaponificables y -  
lactonas ascendió a 13,5 % en peso. Un ensayo de compara--  
ción empleando los mismos materiales de partida y las mismas  
30 condiciones de la reacción, pero sin adición de hidróxido -

1 sódico y sin acidulación ulterior, proporcionó ácidos polí-  
meros que contenían 20,5 % en peso de ácido trímero, tal -  
como fue determinado mediante la destilación de los glico-  
les obtenidos por medio de hidrogenación. El monómero del  
5 ensayo de comparación tuvo un índice de ácido de 169, un ín-  
dice de yodo de 70 y un contenido de partes insaponificables  
y lactonas de 17,7 % en peso.

#### EJEMPLO 2

10 Se repitió el ejemplo 1 con los mismos materia-  
les de partida, si bien se agregaron 2 g. de hidróxido só-  
dico. Los ácidos polímeros obtenidos contenían 14,6 % en -  
peso de ácidos trímeros, según se determinó mediante la -  
destilación de los glicoles obtenidos por medio de hidroge-  
nación. El producto monómero producido en una cantidad de  
15 aproximadamente 40 %, tenía un índice de ácido de 184, un  
índice de yodo de 88 y un contenido de partes insaponifica-  
bles y de lactonas de tan solo 7,8 % en peso. La diferencia  
entre un polimerizado con 14,6 % en peso de trímeros y un  
20 polimerizado con 20,5 % en peso de trímeros (ensayo de com-  
paración), es sustancial en la obtención de resinas de polia-  
midas. Los ácidos polímeros con un contenido alto de tríme-  
ros tienden a formar geles, mientras que los polimerizados  
con un contenido bajo de trímeros no lo hacen. También la -  
disminución de lactonas y partes no saponificables en el -  
25 monómero, desde 17,7 % en peso (ensayo de comparación) has-  
ta 7,8 % en peso, lo que corresponde a una disminución de  
56 %, demuestra claramente la calidad mejorada del produc-  
to.

#### EJEMPLO 3

30 Acido oléico fue hecho reaccionar a 240° C duran-

1 te 4 horas bajo una presión de vapor de aproximadamente -  
10,56 kg/cm<sup>2</sup> en presencia de 4 % en peso de montmorilonita  
natural, a saber, "Panther Creek-Ton" que contenía 1,7 % -  
5 en peso de álcali, expresado en forma de NaOH. Después de  
terminada la reacción conforme al ejemplo 1, se obtuvo un -  
residuo de ácido polímero, que contenía 12 % en peso de -  
ácidos trímeros. El subproducto monómero, obtenido con un  
rendimiento de 47 % en peso, tenía un índice de ácido de -  
195, un índice de yodo de 61,8 a la suma de las partes insa  
10 ponificables y lactonas ascendió tan solo a 3,2 % en peso.  
Un ensayo comparativo de polimerización en las mismas con-  
diciones de la reacción con "Grade 98 Filtrol" proporcionó  
prácticamente el mismo rendimiento en ácidos polímeros, pe-  
ro que en cambio contenían 18 % en peso de ácidos trímeros.  
15 El subproducto monómero tenía un índice de ácido de 187, un  
índice de yodo de 41,7 y la suma de las partes insaponifi-  
cables y lactonas era de 7,9 % en peso.

#### EJEMPLO 4

20 El ejemplo 1 se repitió con los mismos materiales  
a excepción de la arcilla y en ausencia de hidróxido sódico.  
En este caso se empleó "Panther Creek-Ton". "Panther -  
Creek-Ton" es una arcilla natural de montmorilonita, que es  
puesta en el comercio por la American Colloid Company; el  
mismo resultado se obtuvo empleando "X-769-Ton", que es -  
25 puesta en el comercio por la Bennett Clark Company. Las dos  
clases de arcilla contienen una cantidad disponible de álca-  
li reactivo, que es suficiente para su aplicación en el pro-  
cedimiento conforme al invento, a saber, 2,7 % en peso, cal-  
30 culado en forma de NaOH y con relación a la arcilla (método  
de extracción con acetato amónico). El producto de la reac-

1 ción se aciduló con 10,2 g. de ácido cítrico anhidro, di-  
sueitos en 20 c.c. de agua. El contenido de trímeros en el  
residuo polímero fue de 13% en peso. El subproducto monóme-  
ro presentó prácticamente la misma mejora que el obtenido en  
5 el ejemplo 2.

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 1 con los mismos materiales  
de partida; no obstante se emplearon 4,7 g. de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los  
ácidos polímeros contenían 14,7 % en peso de ácido trímero.  
10 El subproducto monómero, obtenido con un rendimiento de 38  
%, tenía un índice de yodo de 93, un índice de ácido de 181  
y la suma de partes insaponificables y lactonas era de 9,9  
% en peso. Resultados similares se obtuvieron agregando can-  
tidades correspondientes de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  y de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  al catali-  
15 zador.

El procedimiento del invento puede ser puesto en  
práctica asimismo de la manera descrita en los ejemplos de  
la patente estadounidense No. 2.793.219 y de la patente es-  
tadounidense No. 2.793.220. En cada uno de los ejemplos des-  
critos se agregaron a la mezcla de la reacción, por ejemplo,  
20 3 % en peso de hidróxido sódico, con relación a la arcilla,  
y siempre el contenido de ácidos trímeros en el polimeriza-  
do obtenido fue más bajo que el contenido de ácidos trímeros  
conseguido por procedimientos conforme a los ejemplos de es-  
tas patentes. En caso de agregarse álcali, la polimeriza-  
ción se llevó a cabo preferentemente a una temperatura aproxi-  
madamente 102 C más alta, que cuando no se agregó álcali.  
25 Mediante esta elevación de la temperatura, los rendimientos  
de polimerizado por el procedimiento del invento se corres-  
ponden aproximadamente con los rendimientos de polimerizado  
30

1 conforme a los ejemplos de las patentes citadas. Una pequeña diferencia de rendimiento queda más que compensada por la calidad mejorada del polimerizado y del producto monómero.

5 Para la obtención de ácidos polibásicos mejorados, apropiados para su empleo de la industria de las resinas sintéticas y, en especial, para la obtención de ácidos grasos polimerizados apropiados en especial para la obtención de polimerizados lineales, el contenido de ácidos trímeros en la mezcla no debe ser superior a aproximadamente 15 % en peso. Mediante el procedimiento del invento se pueden obtener tales ácidos polímeros a base de diversos materiales de partida, por ejemplo, a base de los baratos ácidos grasos de talol y del fácil asequible ácido oléico. Los ácidos grasos de talol tienen, en contraposición a los ácidos oléicos, un contenido relativamente alto de ácidos grasos con varios enlaces dobles. En ambos casos se obtienen por el procedimiento del invento rendimientos de 50 a 65 % de ácidos polímeros. El rendimiento depende de la duración del tratamiento, de la temperatura aplicada, de la actividad de la montmorilonita, así como de la capacidad de polimerización del material de partida.

15 La puesta en práctica de la polimerización en presencia de álcali tiene dos ventajas, a saber, que el polimerizado tiene un contenido más bajo de ácidos trímeros y que el contenido de ácido graso libre en el monómero es más alto.

#### EJEMPLO 6

20 (a) 1200 g. de ácido graso de talol (índice de ácido = 198; índice de saponificación = 198; índice de yodo

1 = 132; partes insaponificables = 1,2 % en peso; resina =  
0,9 % en peso y poder de coloración según Gardner = 4) y  
120 g. de una arcilla de montmorilonita activada con ácido  
5 conocida bajo la Marca "Grade 1 Filtrol" y que, en una sus-  
pensión acuosa al 10 %, tiene un pH de 3,0, se vertieron en  
un recipiente de presión de 2 l. de capacidad. La mezcla -  
se calentó hasta 110° C, agitando y a continuación se ce-  
rró el recipiente de presión. El recipiente se siguió ca-  
lentando durante 4 horas a una temperatura de 220 ± C, a una  
10 presión del vapor de agua de aproximadamente 5 a 7,5 kg/cm<sup>2</sup>  
(aproximadamente 1 a 2 % en peso de agua). Después se en-  
frió hasta una temperatura de por debajo de 100° C y se agre-  
garon 2,4 g. de ácido fosfórico, así como 5 a 10 ml. de -  
agua. Seguidamente se calentó la mezcla durante 20 minutos  
15 a 150° C, bajo presión. El producto de la reacción se vir-  
tió desde el recipiente de presión en una copa con hielo -  
seco. Después de agregar 0,1 % de ácido fosfórico y un mate-  
rial auxiliar para filtración, se filtró el producto. El -  
filtrado se destiló hasta una temperatura de 270° C bajo -  
20 una presión de 0,2 a 0,3 mm. Hg, con objeto de eliminar la  
parte monómera. La parte destilada y el residuo fueron pe-  
sados y analizados.

(b) El ensayo se repitió empleando la misma arcilla,  
25 pero agregando cantidades distintas de álcali o res-  
pectivamente tierras alcalinas, realizándose la reacción -  
mediante calentamiento a 240° C durante 4 horas. El trata-  
miento con ácido fosfórico en el recipiente de presión se  
llevó a cabo con una cantidad de ácido fosfórico adaptada  
30 a la adición de álcali o respectivamente de tierra alcali-  
na.

1                    Los resultados de los análisis de los ensayos han  
sido reseñados en la Tabla I. El contenido de ácido trímico  
se determinó mediante destilación de recorrido corto de los  
ésteres metílicos, a saber, a 340 y 360<sup>o</sup> C y bajo un vacío  
5 de 0,2 a 0,3 mm Hg. El residuo sirvió como norma para el -  
contenido de trímeros.

En la Tabla I significan SZ el índice de acidez,  
VZ el índice de saponificación, EZ el índice de esterifica-  
ción, JZ el índice de yodo y FF el contenido en % de ácidos  
10 grasos libres en la fabricación monómera (EZ = VZ - SZ).

En la Tabla II se han recopilado datos sobre las  
fracciones brutas de dímeros de los ensayos N<sup>o</sup> 1 a 8 indica-  
dos en la tabla I. A este particular significa M monómero,  
D y T dímero y trímico respectivamente, determinados a 340<sup>o</sup>  
15 C y bajo una presión de 0,2 a 0,3 mm Hg; D<sup>+</sup> y T<sup>+</sup> dímero y  
trímico respectivamente, determinados a 360<sup>o</sup> C y bajo una  
presión de 0,2 a 0,3 mm Hg; D/T el cociente resultante de di-  
vidir los dímeros D por los trímeros T y D<sup>+</sup>/T<sup>+</sup> el cociente  
resultante de dividir los dímeros D<sup>+</sup> por los trímeros T<sup>+</sup>.

20                    (c) Fueron llevados a cabo otros ensayos en la -  
forma descrita en (a), si bien con la modificación de que se  
emplearon 4 % en peso de la arcilla allí indicada, con re-  
lación al ácido graso. Los resultados de los ensayos han -  
sido recopilados en la tabla III.

25                    (d) Fueron llevados a cabo otros ensayos en las  
mismas condiciones, si bien empleando 4 % en peso de una ar-  
cilla natural de montmorilonita de reacción ácida, que se  
encuentra en el comercio bajo la marca "Grade 98 Filtrol" y  
que tiene un valor pH de 3,5. Los resultados de estos ensa-  
30 yos han sido recopilados en la Tabla IV.

1 El contenido en ácido trimérico es del 14,7 % del  
residuo ácido polimérico. El coproducto monomérico obteni-  
do con un rendimiento del 38 % (calculado sobre los ácidos  
5 tratados) tiene un índice de yodo de 93, un equivalente de  
neutralización de 310 y la suma de insaponificables y lac-  
tonas es de 9,9 %. Se obtienen resultados similares por in-  
corporación de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en cantidades apropiadas  
con el catalizador.

10 El procedimiento de esta invención también puede  
ser puesto en práctica de forma similar a los procesos de  
polimerización descritos en los ejemplos de las patentes  
inglesas números 825.534 y 825.535, a excepción de que, en  
todos los casos, se añade a la mezcla de polimerización de  
15 estos ejemplos un álcali como hidróxido sódico, por ejem-  
plo en una proporción igual al 3 % del peso de la arcilla  
y en cada caso el contenido en ácido trimérico del polímero  
resultante será inferior al contenido en ácido trimérico  
obtenido siguiendo el correspondiente ejemplo sin adición  
de álcali. Sin embargo, cuando se utiliza la adición de ál-  
20 cali, es preferible efectuar la polimerización a una tempe-  
ratura prácticamente superior en  $10^\circ\text{C}$  a la temperatura que  
sería óptima si no se realizara la adición de álcali. Me-  
diante este aumento de temperatura, los rendimientos de po-  
límico obtenidos por el procedimiento de esta invención  
25 pueden aproximarse o igualarse a los rendimientos de polí-  
mero de los ejemplos de las patentes indicadas. Cualquier  
ligera diferencia de rendimientos es más que compensada  
por la calidad mejorada del polímero y por la calidad me-  
30 jorada del coproducto monomérico.

1 Desde el punto de vista de proporcionar ácidos po-  
libásicos mejorados, adecuados para uso en la industria de  
las resinas y, especialmente desde el punto de vista de propor-  
cionar ácidos grasos polimerizados, especialmente adecuados  
5 para la formación de polímeros lineales, el contenido en  
ácido trimérico del ácido polimérico obtenido no debe pasar  
sustancialmente del 15 %. Mediante la práctica del procedi-  
miento de esta invención, pueden obtenerse estos ácidos po-  
liméricos a partir de una gran variedad de materias primas,  
10 entre las que se encuentran los ácidos grasos del tall-oil,  
que son relativamente baratas y el ácido oléico que es un  
artículo comercial muy común y fácilmente asequible.

Los ácidos grasos del tall-oil son representativos  
de ácidos grasos disponibles con un contenido en ácidos gra-  
15 sos poli-insaturados relativamente alto y el ácido oléico  
es representativo de ácidos grasos disponibles con un conte-  
nido en ácido graso poli-insaturado relativamente bajo. En  
cualquier caso, el procedimiento de esta invención puede  
ser utilizado para obtener rendimientos poliméricos compren-  
20 didos entre 50 y 65 %, dependiendo el rendimiento exacto de  
la duración del tratamiento, de la temperatura empleada,  
de la actividad de la arcilla y de la susceptibilidad de la  
materia prima a la polimerización.

La ventaja de llevar a cabo la polimerización en  
25 presencia de un material alcalino es doble: (1) disminuye  
el contenido en ácido trimérico del polímero y (2) el índi-  
ce de ácido graso libre del coproducto monómero también  
aumenta y el coproducto monómero es un producto más valioso  
y fácilmente vendible.

30 En resumen, la Patente de Introducción que se solici-

1 ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la polimerización de un ácido graso insaturado que consiste en calentar a una temperatura de polimerización una mezcla de reacción que comprende el ácido graso, un mineral arcilloso cristalino, agua y el jabón de un ácido graso y un metal alcalino o alcalino-térreo.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, que consiste en calentar una mezcla de ácido graso, un mineral arcilloso cristalino y agua y una cantidad de un material alcalino, que es un compuesto de un metal alcalino o alcalino-térreo, suficiente para asegurar la presencia en la mezcla de reacción del jabón de un ácido graso y un metal alcalino o alcalino-térreo y después calentar la mezcla  
15 de reacción a una temperatura de polimerización para efectuar la polimerización del ácido graso.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el material alcalino es el jabón de metal alcalino o alcalino-térreo de un ácido graso, que puede ser el ácido graso bajo tratamiento o un ácido diferente.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que se emplea un material alcalino que reacciona con el ácido graso con producción de dicho jabón de ácido graso.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el material alcalino es proporcionado a la mezcla de reacción empleando un mineral arcilloso cristalino que contiene un álcali asequible.

30 6. Un procedimiento según la Reivindicación 4,

1 en el que el material alcalino es incorporado a la mezcla  
de reacción en forma de hidróxido o de sal de reacción alcalina de un metal alcalino o alcalino-térreo.

5 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 6, en el que el contenido en álcali del material alcalino, calculado como hidróxido del metal, es de 0,5 a 8,0 % sobre el peso de la arcilla.

10 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la temperatura de polimerización es una temperatura comprendida entre 200 y 260°C.

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la cantidad de agua es de 1 a 5 % del peso del ácido graso.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la cantidad de arcilla es de 1 a 20 % del peso del ácido graso.

20 11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que, después de la reacción de polimerización, la mezcla se acidula con un ácido capaz de formar una sal, insoluble en el ácido graso, con el metal del jabón y la mezcla después se filtra para separar la sal insoluble y el mineral arcilloso cristalino.

25 12. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN ACIDO GRASO INSATURADO.

1

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de mayo de 1973

5

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25

30