

PATENTE DE INVENCION

ES 4510
420672

Int. Cl.: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS DI Y POLI-
HIDROXICARBOXILICOS.

Solicitante: HENKEL & CIE GMBH., entidad alemana, residente en
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, Re-
pública Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para la obtención de ácidos di y/o polihidroxi-
carboxílicos de elevada molecularidad, por hidrólisis de
ácidos carboxílicos epoxidados mono o poliinsaturados.

5. Se sabe que los ácidos epoxicarboxílicos pue-



den ser hidrolizados por álcalis o ácidos. En la obtención de ácidos di y polihidroxicarboxílicos, por este procedimiento, se presenta, sin embargo, el inconveniente de que la reacción transcurre con relativa lentitud, se producen reacciones secundarias - principalmente en forma de homopolimerizaciones de los epóxidos - que disminuyen el rendimiento y, finalmente el hecho de que, para la obtención de ácidos di y polihidroxicarboxílicos libres, tanto por hidrólisis alcalina, como por hidrólisis ácida, deben efectuarse otras etapas del procedimiento adicionales. De este modo resultan, por ejemplo, en la hidrólisis ácida, ésteres parciales o totales de los ácidos hidroxicarboxílicos, que deben saponificarse con álcalis inmediatamente. La transformación subsiguiente de tales productos de saponificación, así como de las sales de ácidos hidroxicarboxílicos, atacadas en hidrólisis alcalina, a ácidos libres, requiere medidas especiales debido a la posibilidad de la esterificación de los grupos hidroxilo.

Se ha encontrado un procedimiento mediante el cual se pueden evitar los inconvenientes descritos en la obtención de ácidos di y polihidroxicarboxílicos de elevada molecularidad a partir de los epóxidos correspondientes, el cual se caracteriza porque la hidrólisis de los epóxidos se efectúa por medio de disoluciones acuosas de sales de ácidos alifáticos mono y/o policarboxílicos, a temperaturas superiores a 100° C. Preferentemente la temperatura está comprendida entre 200 y 350° C.

Para la realización del procedimiento según la invención, entran en consideración las sales de aquellos ácidos carboxílicos que, bajo las condiciones de la



- reacción son estables y solubles en forma de sus sales. Los ácidos carboxílicos pueden ser saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada, en caso dado también pueden ser compuestos heterosustituídos, que pueden emplearse solos o en forma de sus mezclas. En caso de que se empleen únicamente sales de ácidos monocarboxílicos, entran en consideración, en atención a la suficiente solubilidad, particularmente compuestos con hasta 10 átomos de carbono.
- 5.
- Como ejemplos para la realización del procedimiento según la invención, pueden mencionarse como compuestos apropiados sales del ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adipico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido azelaico y ácido sebácico.
- 10.
- 15.
- Preferentemente se emplean sales de ácidos dicarboxílicos solos o en mezcla con ácidos monocarboxílicos. En tales mezclas pueden estar presentes también sales de ácidos monocarboxílicos con mas de 10 átomos de carbono, particularmente pueden emplearse sales de los ácidos di y polihidroxicarboxílicos obtenibles según el procedimiento de la invención.
- 20.
- Los citados ácidos carboxílicos se emplean, ante todo en forma de sus sales alcalinas y alcalino-térrreas, preferentemente en forma de sales sódicas. La cantidad proporcional de epoxiácidos a hidrolizar por la sal es ampliamente variable. La concentración de las disoluciones de sal debe ser sin embargo al menos del 2 % y, preferentemente, debe estar comprendida entre el 20 % y hasta casi la saturación a 90° C.
- 25.
- 30.

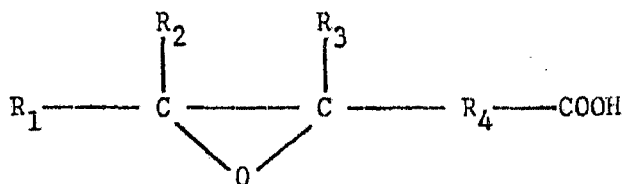


En caso de que el material de partida contenga componentes que consuman álcali, puede ser conveniente compensar dicha pérdida mediante el empleo de la cantidad adicional correspondiente de álcali o sales alcalinas.

5. La apertura por hidrólisis de los anillos epoxi sucede probablemente por los iones hidroxilo que se presentan por desdoblamiento hidrolítico de las sales de los ácidos carboxílicos en disolución acuosa. En este caso es absolutamente sorprendente el que no se produce ninguna reacción del anillo oxirano con los aniones de las sales de ácidos carboxílicos así como ninguna homopolimerización del epóxido.

10. En el transcurso de la reacción no sucede entre los ácidos dihidroxicarboxílicos formados y las sales de los ácidos carboxílicos hidrolizantes ningún intercambio de los cationes. De forma sorprendente quedan los ácidos dicarboxílicos, tras refrigeración de la mezcla de reacción, prácticamente cuantitativamente como ácidos libres y pueden separarse mecánicamente de la disolución acuosa. La disolución acuosa de sales hidrolizantes puede reciclarse al procedimiento.

15. El procedimiento según la invención es aplicable a ácidos epoxicarboxílicos de fórmula general:



20. en la que R_1 , R_2 y R_3 significan un resto alquilo o epoxialquilo y R_4 significa un resto alquileno o epoxialqui-



5. leno y que contienen de 6 a 24 átomos de carbono. Materiales de partida preferentes son sustancias obtenidas por epoxidación de ácidos grasos insaturados nativos, así como de sus mezclas, por ejemplo ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolenico y ácido ariquidónico, epoxidados.

10. El procedimiento de la invención permite, en un tiempo de reacción corto, hidrolizar ácidos carboxílicos epoxidados a ácidos hidroxicarboxílicos prácticamente sin pérdida de productos químicos adicionales, con elevado rendimiento, que por regla general es superior al 90 % del teórico. La ventaja particular del procedimiento reside en que los ácidos carboxílicos obtenidos se obtienen como ácidos libres.

15. EJEMPLO 1

20. Se calentaron 125 g. de ácido 9,10-epoxiestearico con 500 g. de disolución al 19,6 % de azelato disodico, en un autoclave de níquel, bajo agitación a 260° C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se refrigeró. Los ácidos dihidroxiestearicos obtenidos se retiraron a 90° C. El grado de transformación de los ácidos epoxicarboxílicos fue del 100 %, el rendimiento en ácidos dihidroxiestearicos fue del 95 % del teórico.

25. EJEMPLO 2

30. Se calentaron 250 g. de ácido 9,10-epoxiestearico con una disolución de 207 g. de sebacato disodico en 1200 ml de agua en un autoclave bajo agitación a 250° C. Tras refrigeración a temperatura ambiente se filtraron y secaron los ácidos dihidroxiestearicos. El material de



partida se transformó en un 100 %, el rendimiento en ácidos dihidroxiesteáricos ascendió al 91 % del teórico.

EJEMPLO 3

5. Se calentó 1 kg de ácido 9,10-epoxiesteárico al 70 % con una disolución de 0,780 kg de azelato disódico y 0,027 kg de lejía de sosa en 4,8 kg de agua, en un autoclave bajo agitación a 270° C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se refrigeró a 90° C y los ácidos dihidroxiesteáricos en bruto se separaron de la disolución acuosa del azelato disódico. La transformación fué cuantitativa, 10. el rendimiento ascendió al 96 % del teórico.

EJEMPLO 4

15. Se repitió el ejemplo 3 con la excepción de que en lugar de azelato disódico se emplearon 0,638 kg de adipato disódico. La transformación fué cuantitativa, el rendimiento en ácidos dihidroxiesteáricos ascendió al 94 % del teórico.

EJEMPLO 5

20. Se calentaron 125 g de ácido 9,10-epoxiesteárico en bruto (70 %) con una disolución de 48,6 g. de ácido maleico en 500 g. de lejía de sosa al 7,4 %, a 260° C. Tras refrigeración se separó el ácido dihidroxiesteárico. La transformación ascendió al 97 %, el rendimiento al 77 % del teórico.

25. EJEMPLO 6

30. Se calentaron 125 g de ácido 9,10-epoxiesteárico con una disolución de azelato disódico, formada por disolución de 29,2 g. de ácido azelaico y 166 ml de lejía de sosa al 7,5 % en un autoclave bajo agitación, a 250° C. Tras refrigeración a temperatura ambiente se filtró el áci-



do dihidroxiesteárico resultante, se lavó con agua y se se-
có. La transformación ascendió al 100 %, el rendimiento
ascendió al 84 % del teórico.

EJEMPLO 7

5. Se calentaron 50 g. de ácido 9,10-epoxiesteá-
rico con una disolución de azelato sódico formada a partir
de 63,2 g. de ácido azelaico y 393 g. de lejía de sosa al
7,5 %, a 290° C. El ácido dihidroxiesteárico resultante
se separó tras refrigeración a 90° C. La transformación
10. ascendió al 100 %, el rendimiento ascendió al 94 % del teó-
rico.

EJEMPLO 8

15. Se calentaron 125 g. de ácido 9,10-epoxiesteá-
rico con 500 g. de disolución de acetato sódico al 7 %, en
autoclave a 250° C. El ácido dihidroxiesteárico se filtró
tras refrigeración a temperatura ambiente. La transforma-
ción ascendió al 96 %, el rendimiento al 75 % del teóri-
co.

EJEMPLO 9

20. En una serie de experiencias se ensayó el re-
emplazo de la disolución acuosa de azelato disódico, usada
para la hidrólisis de ácidos epoxiesteáricos. Se calenta-
ron 125 g. de ácido epoxiesteárico bruto (70 %) con una
disolución acuosa de 97,5 g. de azelato disódico y 3,4 g.
25. de lejía de sosa excedente, en 500 ml de agua a 250° C.
El ácido dihidroxiesteárico formado se separó a 90° C y
la disolución de azelato disódico se recicló bajo adición
de 3,4 g. de lejía de sosa. Tras 5 ciclos de la disolu-
ción de azelato disódico, para la hidrólisis de, cada vez,
30. 125 g. de ácido epoxiesteárico, ascendió el rendimiento



en ácido dihidroxiesteárico, en promedio, al 94 % del teórico.

EJEMPLO 10

5. Se calentaron 125 g. de ácido epoxiesteárico
bruto (70 %) con 97,5 g. de azelato disódico, 500 ml de
agua y 28 g. de dihidroxiestearato sódico a 250° C. Tras
refrigeración a temperatura ambiente, se filtró y se secó
el ácido dihidroxiesteárico compacto. El filtrado se aci-
duló y la mezcla ácida se separó e igualmente se filtró y
10. se secó. El rendimiento en ácido dihidroxiesteárico se de-
terminó por valoración ácida, periódica, de los productos
I y II. Este se elevó tras ensayo del ácido dihidroxiesteá-
rico, usado para la hidrólisis en forma de dihidroxiestea-
rato sódico, al 95 % del teórico. La transformación fué
15. cuantitativa.

EJEMPLO 11

20. Se calentaron 125 g. de una mezcla de ácidos
grasos epoxidados, que se obtuvo por oxidación con ácido
peracético de una mezcla de ácidos grasos de la siguiente
composición:

21 % de ácido linoleico

52 % de ácido oleico

8 % de ácido linolenico

19 % de ácidos grasos saturados C₁₆-C₁₈.

25. con 500 g. de disolución de azelato disódico en un auto-
clave de níquel bajo agitación a 260° C. Tras alcanzar la
temperatura de reacción se refrigeró.

30. La mezcla de productos resultante fué separa-
da a 90° C, la transformación fué cuantitativa. El rendi-
miento en ácidos di y polihidroxicarboxílicos ascendió al



72 % del teórico.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de noviembre de 1972, bajo el número P 22 56 908.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI-
10. MIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS DI Y POLIHIDROXICAR-
15. BOXILICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de ácidos di y polihidroxicarboxílicos, de elevada molecularidad, caracterizado porque comprende someter a hidrólisis los correspondientes ácido mono y poliepoxicarboxílicos por acción de disoluciones acuosas de sales de ácidos alifáticos mono y policarboxílicos a temperaturas superiores a 100° C.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de hidrólisis está comprendida, preferentemente, entre 200 y 350° C.
25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichas sales de ácidos alifáticos son sales de ácidos dicarboxílicos.
30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones

me



1 y 2, caracterizado porque dichas sales de ácidos dicarboxílicos contienen las sales de los ácidos di y polihidroxicarboxílicos a obtener.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dichas sales son, preferentemente, sales sódicas.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la concentración de las disoluciones de dichas sales es, al menos, del 2 % y, preferentemente, está comprendida entre el 20 % y la casi saturación a aproximadamente 90º C.

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dichas disoluciones de sales hidrolizantes se reciclan de nuevo al proceso de hidrólisis.

8.- Procedimiento para la obtención de ácidos di y polihidroxicarboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 NOV. 1973

HENKEL & CIE GMBH.

me