



PATENTE DE INVENCION  
=====

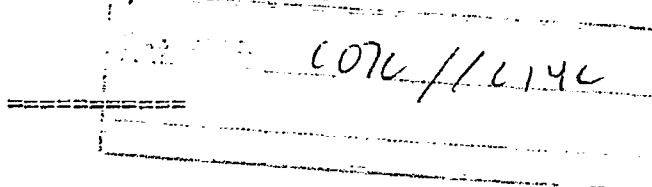
Ref: ES 4531.

424022

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos flúidos, estables en frío.



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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos flúidos, estables en frío, que pueden encontrar una aplicación particular como sustituyentes de aceites

5. de cetáceos o aceite de esperma naturales, como medio



de engrasado para la industria del cuero.

La industria del cuero necesita como medio de engrasado grandes cantidades de ésteres de ácidos grasos, que actúan como suavizadores, los cuales, en caso dado, se aplican en forma parcialmente sulfatada y deben producir un tacto al cuero flexible y untuoso. Hasta ahora se han empleado para este objeto, en primera línea, materiales grasos naturales, tales como por ejemplo valiosos aceites de pescado o de ballena y aceites de esperma. Estos materiales grasos no están sin embargo siempre disponibles en cantidades suficientes, o bien deben obtenerse por procedimientos de refinado complicados, tales como por ejemplo filtración en frío o destilación a partir de los materiales brutos naturales. Particularmente los aceites de cetáceos no son frecuentemente unitarios en su composición; además pueden disociarse parcialmente en ácidos grasos e impurificarse por segregación de sales. Ya se ha intentado separar aceites de cetáceos en los correspondientes ácidos grasos de aceite de cetáceos y, a partir de ellos, obtener por reesterificación productos unitarios y de elevado valor cualitativo. El procedimiento es, sin embargo, complicado y no conduce a resultados satisfactorios.

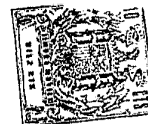
El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos fluidos, establecidos en frío, con un contenido en ácidos grasos insaturados de elevado peso molecular, caracterizado porque comprende, en primer lugar, formar un aducto de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno bien con:

(A) ácidos grasos de aceite de cetáceos o ácidos grasos de aceite de cetáceos, que contienen mezclas de ácidos grasos fluidos, con un contenido de 10 a 60 por ciento en peso de

42402



5. ácidos grasos insaturados de elevado peso molecular, con una longitud de cadena comprendida entre  $C_{20}$  y  $C_{24}$ ; bien con (B) ácidos grasos flúidos o mezclas de ácidos grasos con un contenido de mas del 75 por ciento en peso en ácidos grasos mono ó di-insaturados, con una longitud de cadena comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{22}$ , que esencialmente no contienen ningún ácido graso de aceite de cetáceos insaturados de elevado peso molecular, y, a continuación, esterificar el producto intermedio así obtenido, con el grupo de ácidos grasos (A) ó (B), que
10. no haya intervenido en la formación del aducto con los óxidos de alquileno.
15. Para la obtención de los aductos de óxido de alquileno-ácidos grasos se parte: bien de ácidos grasos de aceite de cetáceos, particularmente de ácidos grasos de aceite de pescado, como los que se obtienen por ejemplo a partir de aceite de arenque, aceite de menhaden o aceite de sardinas, bien de ácidos grasos flúidos esencialmente libres de ácidos grasos de cetáceos o mezclas de ácidos grasos.
20. Los citados ácidos grasos, de aceite de cetáceos, muestran un contenido del 10 al 60 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados de elevado peso molecular con una longitud de cadena comprendida entre  $C_{20}$  y  $C_{24}$ , preferentemente comprendida entre  $C_{20}$  y  $C_{22}$ . El número de dobles enlaces en tales ácidos grasos depende de la procedencia del aceite de cetáceo y alcanzan en promedio 2,1 a 5,3 dobles enlaces por
25. cadena de ácido graso. Los restantes ácidos grasos de la mezcla están formados, en su mayor parte, por ácidos grasos mono o poli-insaturados, con una longitud de cadena comprendida entre  $C_{14}$  y  $C_{18}$  así como por una pequeña proporción de ácidos
30. grasos saturados con una longitud de cadena comprendida entre



- $C_{10}$  y  $C_{22}$ . En el caso de que se deseen productos finales con elevada estabilidad en frío, la proporción en ácidos grasos saturados debe ser tan pequeña como sea posible y no debe sobrepasar del 35 por ciento en peso del total de los ácidos grasos. En caso dado puede reducirse la proporción de ácidos grasos compactos por destilación u otro procedimiento de refinado adecuado.
- 5.
- En la adición del óxido de alquileno se puede partir de mezclas de ácidos grasos de cetáceos y otros ácidos grasos flúidos o mezclas de ácidos grasos, tal como por ejemplo las mezclas de los ácidos grasos obtenidas a partir de aceites de plantas o de animales.
- 10.
- Los ácidos grasos citados anteriormente se hacen reaccionar con 1 a 10 moles, preferentemente con 2 a 4 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por mol de ácido graso. La adición se efectúa en presencia de catalizadores alcalinos, preferentemente bajo presión y a elevadas temperaturas.
- 15.
- Los aductos de ácidos grasos del grupo (A), anteriormente citado, con óxido de alquileno se esterifican con los ácidos grasos del grupo (B) anteriormente citado, o a la inversa.
- 20.
- Preferentemente se benefician mezclas de ácidos grasos con proporciones elevadas de ácidos oléico, linoléico, gadoléico y/o erúcico, tales como los materiales grasos de procedencia natural, tal como sebo de vaca, grasa de cerdo, aceite de cacahuete, aceite de semillas de palma, aceite de colza, esencia de pino, etc. También en este caso es conveniente mantener las proporciones de ácidos grasos saturados tan bajas como sea posible cuando se desea una buena estabi-
- 25.
- 30.

424022  
= 5-



5. lidad en frío de los productos finales. En caso dado pueden separarse las proporciones de los ácidos grasos saturados por filtración en frío, prensado, destilación o procedimientos de humectación de los ácidos grasos flúidos, donde la proporción residual de ácidos grasos saturados debe ascender a menos del 20 por ciento en peso.

10. La esterificación se verifica en presencia de catalizadores convenientes tales como titanato de isopropilo, cloruro de cinc, polvo de cinc, fosfato trisódico, virutas de cinc y similares, preferentemente a temperatura elevadas, bajo vacío, con destilación del agua formada en la reacción. Las proporciones molares de los componentes asciende aproximadamente a 0,8 : 1 ó 1,2 : 1, preferentemente son de 1 : 1, de modo que resulte un producto de esterificación con un índice de OH inferior a 30.

15. Por el procedimiento de la invención se obtienen ésteres de ácidos grasos de poliglicoles que se caracterizan por que contienen dentro de una molécula diferentes componentes de ácidos grasos. Se diferencian por ello de forma característica de los ésteres de ácido graso-poliglicol, que se obtienen por esterificación de 1 mol de un poliglicol con 2 moles de una mezcla de los correspondientes ácidos grasos. Tales mezclas de ésteres, que contienen los restos de ácidos grasos en distribución estadística, muestran diferentes propiedades y para muchos usos son menos ventajosos.

20. Las mezclas de ésteres obtenidas por el procedimiento de la invención representan aceites con un color que va del amarillo claro al pardo, y son estables en frío. Como consecuencia de los elevados contenidos en ácidos grasos de cadena larga son sobresalientes medios de engrasado para el cuero,

25.

30.



en cuyo caso pueden emplearse en sustitución de los aceites existentes de cetáceos o de pescado, no siempre de calidad y composición comparables, así como del aceite de esperma, relativamente caro y no accesible en cantidades suficientes.

5. El empleo como medio de engrasado para cuero puede efectuarse en un medio de disolución orgánico, tal como benceno, hidrocarburos clorados o similares o como emulsiones acuosas, bajo adición de emulsionantes anion-activos o no-ionógenos. Como emulsionantes entran en consideración por ejemplo sulfatos de alcoholes grasos de alto peso molecular o sulfatos de poliglicoléteres de alcoholes grasos de alto peso molecular así como aductos de óxido de etileno con alcoholes grasos de alto peso molecular, alquifenoles, aminas grasa, etanolaminas de ácidos grasos o similares. Los productos de esterificación, obtenidos según el procedimiento de la invención, pueden emplearse también en forma parcialmente sulfatada o sulfatada, para lo cual se hacen reaccionar con ácido sulfúrico técnico, oleúm o con una mezcla de aire y bisulfito, de forma adecuada. Se trata de conseguir un grado de sulfatación de
10. aproximadamente 15 a 60 %. Los ésteres sulfatados pueden emulsionarse en agua sin adición de medios de emulsión y emplearse en esta forma para el engrasado del cuero.
15. Los cueros engrasados con los productos obtenidos por el procedimiento de la invención, muestran un tacto untuoso agradable y son de color relativamente claro. Los productos superan, con respecto a su calidad y propiedades, a los aceites de cetáceos naturales y a sus productos de refinado, y corresponden ampliamente al aceite de esperma, para el cual representan un producto de sustitución muy adecuado.
20. Los productos se pueden emplear también con ventaja en
- 25.
- 30.



otros campos como medios de engrasado y lubricación, por ejemplo como medios de engrasado para fibras textiles o para conseguir efectos de lubricación especiales sobre superficies metálicas.

5. EJEMPLO 1

Se calentó una mezcla formada por 2800 g de partes  
flúidas procedentes de ácidos grasos de sebo (oleina técnica,  
índice de acidez: 202; índice de esterificación: 205; índice  
de yodo: 92) y 4130 g de un producto de adición de 3 moles  
de óxido de etileno por cada mol de ácido graso de pescado  
(índice de acidez: 0,9; índice de esterificación: 121; índice  
de yodo: 73; índice de OH: 142) con 7 g de titanato de  
isopropilo, bajo agitación, en un matraz coronado por un re-  
frigerador, durante 8 horas, desde 140°C hasta 235°C, bajo  
vacío, donde el vacío se redujo a medida que aumentaba la  
temperatura, desde 100 Torr hasta 30 Torr. Tras destilación  
de un total de 180 g de agua de reacción, estaba terminada  
la esterificación. Resultaron 6740 g de un éster fluido de  
color pardo claro (índice de acidez: 2,1; índice de esterifi-  
cación: 168; índice de yodo: 83; índice de OH: 8). El punto  
de enturbiamiento era de -2°C.

20. EJEMPLO 2

Se esterificó una mezcla de esencia de pino y ácidos  
grasos destilados, procedentes de aceite de colza, en propor-  
ciones 1:1, a una temperatura de reacción ascendente entre  
100°C y 200°C, durante 6 horas, bajo un vacío de 5 Torr,  
siendo el peso de la citada mezcla 500 g (índice de acidez:  
192; índice de esterificación: 195; índice de yodo: 115;  
aceite resínico 0,6 %) y 600 g de un producto de adición de  
2 moles de óxido de etileno con ácidos grasos destilados,



5. procedentes de aceite de menhaden (índice de acidez: 0,3; índice de esterificación: 155; índice de yodo: 153; índice de OH: 161) en presencia de 2 g de virutas de cinc. Tras destilación de 32 g de agua de reacción y filtración del catalizador resultaron 1065 g de un éster fluido de color pardo claro (índice de acidez: 1,9; índice de esterificación: 176; índice de yodo: 138; índice de OH: 17). El punto de enturbiamiento ascendió a aproximadamente 0°C.

#### EJEMPLO 3

10. Se esterificaron, como se ha descrito en el ejemplo 2, 300 g de partes flúidas procedentes de un aceite de palma técnico (índice de acidez: 201; índice de esterificación: 203; índice de yodo: 94; punto de enturbiamiento: 6,5°C) con 395 g de un producto de adición de 2 moles de óxido de propileno por mol de una mezcla de ácidos grasos saturados, que
15. estaba compuesta por un 30 % de un destilado de ácidos grasos procedente de aceite de menhaden y por un 70 % de una oleina técnica (índice de acidez: 1,4; índice de esterificación: 117; índice de yodo: 92; índice de OH: 157) en presencia
20. de 2 g de óxido de cinc. Tras destilación de 19 g de agua de reacción, se obtuvieron 670 g de un éster fluido (índice de acidez: 0,7; índice de esterificación: 163; índice de yodo: 92). El punto de enturbiamiento era de -10°C.

#### EJEMPLO 4

25. Una mezcla de ésteres, obtenida según el ejemplo 1, se filtró en forma conocida a una temperatura comprendida entre 70 y 80°C, bajo insuflación de aire con 14 por ciento en peso de bisulfito sódico, hasta que se presentó la emulsionabilidad en agua. El grado de sulfitación ascendió a
30. aproximadamente el 25 %.

424022



Se engrasó cuero de veludillo para vestidos, curtido al cromo, curtido ulteriormente en forma usual con materiales curtientes sintéticos, con un 6 a un 8 % de una mezcla formada por:

5. 95 % del producto de sulfitación  
5 % de un aducto de 8 moles de óxido de etileno con una mezcla de alcoholes grasos con una longitud de cadena comprendida entre  $C_{12}$  y  $C_{18}$   
en 100 % de baño en forma usual a  $60^{\circ}C$ , durante 45 minutos.

10. Se obtuvo un cuero para vestimenta con un tacto flexible, lleno y agradable.

EJEMPLO 5

15. Se sulfató una mezcla de ésteres obtenida según el ejemplo 2, en forma usual, con 18 % de oleúm y se neutralizó con 5 % de agua amoniacal. Tras separación del agua salina se ajustó con agua hasta un contenido en sustancias grasas de aproximadamente 80 por ciento en peso.

20. Palas de cuero curtido al cromo y curtido ulteriormente vegetalmente se engrasaron con 5 a 6 % de sustancias grasas de una mezcla procedente de

- 70 % del producto de sulfatación, y  
30 % del éster correspondiente no sulfatado  
en 100 % de baño, a una temperatura comprendida entre 50 y  $60^{\circ}C$ , durante 45 minutos, en forma usual, se secó y se acabó.  
25. Se obtuvieron palas de cuero de tacto lleno, flexible y agradable.

EJEMPLO 6

30. Se sulfató un producto de esterificación obtenido según el ejemplo 3, como se ha descrito en el ejemplo 5, se neutralizó con agua amoniacal y se ajustó a aproximadamente 80



por ciento en peso en sustancias grasas.

Palas de cuero curtido al cromo y curtidas sintéticamente ulteriormente, se engrasaron con 5 a 6 % de la mezcla de sustancias grasas formada por:

5. 70 % del producto de sulfatación anterior, y  
30 % del éster correspondiente no sulfatado  
en 100 % de baño, a 60°C durante 45 minutos, se secó y se acabó. Se obtuvieron palas de cuero con un tacto lleno, agradable y flexible.

10. EJEMPLO 7

- Se esterificaron, como se ha descrito en el ejemplo 1  
560 g de un destilado de aceite de pescado-ácidos grasos (índice de acidez: 197; índice de esterificación: 200; índice de yodo: 140) con 850 g de un producto de oxidación de 3 moles  
15. de óxido de propileno por mol de partes fluidas de un destilado de aceite de cacahuate-ácidos grasos (índice de acidez: 0; índice de esterificación: 120; índice de yodo: 59; índice de OH: 131) en presencia de 4 g de cloruro de cinc. Tras destilación de 37 g de agua de reacción se obtuvieron 1370 g de  
20. un éster fluido (índice de acidez: 1,2; índice de esterificación: 155; índice de yodo: 71; índice de OH: 19), el cual a 0°C no mostraba todavía ninguna parte compacta.

- N O T A -

25. 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 8 de marzo de 1973, bajo el número P 23 11  
30.

424022



- 344.2, 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:
5. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS GRASOS FLUIDOS, ESTABLES EN FRIO; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos flúidos, estables en frío, caracterizado porque en una primera etapa se forma un aducto de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno, preferentemente 2 a 4 moles de dichos óxidos de alquileno con los ácidos grasos pertenecientes a uno de los grupos: (a) ácidos grasos de aceite de cetáceos o ácidos grasos de aceite de cetáceos que contienen mezclas de ácidos grasos flúidos, con un contenido
15. de 10 a 60 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados de elevado peso molecular, con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>20</sub> y C<sub>24</sub>, y (b) ácidos grasos flúidos o mezclas de ácidos grasos con un contenido de mas del 75 por ciento
20. en peso en ácidos grasos mono o di-insaturados, con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>10</sub> y C<sub>22</sub>, que esencialmente no contienen ningun ácido graso de aceite de cetáceos insaturados de elevado peso molecular, en presencia de catalizadores alcalinos, preferentemente bajo presión y a elevadas temperaturas y, en una segunda etapa se esterifica el aducto
25. así formado con el grupo de ácidos grasos (a) ó (b) que no haya intervenido en la formación del citado aducto, en presencia de un catalizador de esterificación tal como titanato de isopropilo, cloruro de cinc, polvo de cinc, fosfato trisódico, virutas de cinc y similares, preferentemente a
30. temperaturas elevadas bajo vacío y destilación del agua for-





mada en la reacción.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos grasos de aceite de cetáceos insaturados de elevado peso molecular contienen en promedio de 2,1 a 5,3 dobles enlaces por cadena de ácido graso.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los ácidos grasos de cetáceos además de los ácidos grasos insaturados de elevado peso molecular con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>20</sub> y C<sub>24</sub> contienen otra parte en ácidos grasos mono o poli-insaturados con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>14</sub> y C<sub>18</sub> y una parte de como máximo 35 por ciento en peso de ácidos grasos saturados con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>10</sub> y C<sub>22</sub>.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos flúidos contienen una proporción elevada de ácido oléico, ácido linoléico, ácido gadoléico y/o ácido erúxico.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos flúidos contienen menos del 20 por ciento en peso de ácidos grasos saturados con una longitud de cadena comprendida entre C<sub>10</sub> y C<sub>20</sub>.

25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la reacción de esterificación las proporciones molares de los componentes a reaccionar están comprendidas entre 0,8 : 1 y 1,2 : 1, preferentemente son de 1 : 1.

7ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos flúidos, estables en frío, tal y como queda



424022

- 13 -



sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 7 FEB 1974

Madrid

5.

HENKEL & CIE GMBH.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmado: L. Geste Fernández

