

438.953

CONCEDIDA

Ini. Cl.: 2070 - 7 OCT 1976  
P A T E N T E

DE  
I N T R O D U C C I O N

por "UN METODO PARA PRODUCIR ACIDO AZELAICO PURIFICADO",  
a favor de la firma española HISPANO QUIMICA HOUGHTON, S.A.,  
residente en BARCELONA, P<sup>a</sup> Zona Franca, n<sup>o</sup> 61-67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la  
producción de ácido azelaico con propiedades y pureza mejo-  
radas a partir de ácidos grasos insaturados como el ácido  
oleico y cualquier otro ácido que pueda oxidarse con ozo-  
no para producir ácido azelaico o a partir de materiales  
que contengan dichos ácidos grasos insaturados. Mas con-  
cretamente, el invento se refiere a un método para la ob-  
tención de ácido zelaico con contenido de ácido monobá-  
sico excepcionalmente bajo, color y estabilidad del color  
mejorado y un contenido de ácido dibásico C<sub>9</sub> de, por lo

5.  
10.

menos, el 90% en peso.

El ácido azelaico es un ácido dibásico de C<sub>9</sub> alifático saturado que tiene la fórmula  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  (ácido nonandioico). Es un producto comercial que tiene aplicación

5. dondequiera que sean importantes como intermediarios químicos ácidos dibásicos alifáticos de longitud de cadena similar. Se prefiere para ciertas finalidades debido a que su cadena de número impar de átomos de carbono proporciona puntos de fusión inferiores para sus diversos derivados.

10. Una de sus aplicaciones destacadas se encuentra en el campo de los plastificantes en donde los ésteres de alcohol monohídrico de ácido azelaico se utilizan extensivamente como plastificantes monoméricos para el cloruro de polivinilo, nitrocelulosa, etilcelulosa, resinas de acetato de celulosa-butirato y para el caucho sintético. Además, los poliésteres formados a partir del ácido azelaico y alcoholes polihidroxílicos proporcionan plastificantes poliméricos dotados

15. de elevada capacidad, baja migración, notable compatibilidad y características de baja temperatura únicas.

20. El ácido azelaico se utiliza también en la producción de poliésteres del tipo de resina alquídica para fundición, encapsulación, laminación, adhesivos, revestimientos de papel y en la preparación de poliésteres para resinas poliuretánicas. Todavía otro uso importante para los ésteres

25. de ácido azelaico monomérico de alcoholes de bajo peso molecular se encuentra en los lubricantes de éster sintético que exhiben excelentes características de viscosidad-temperatura y propiedades de baja calcinación.

En una serie de las aplicaciones antes referidas

es particularmente indeseable la presencia de cantidades apreciables de ácidos monobásicos u otros contaminantes en el ácido azelaico y sus derivados resultantes. Por ejemplo, en los plastificantes poliméricos a base de poliésteres de ácido

5. do azelaico y en otras aplicaciones de poliésteres la presencia de ácidos monobásicos puede conducir a una longitud de cadena mas corta o a un peso molecular medio inferior que lo deseado. Además, pueden surgir ciertas dificultades en reproducir el peso molecular y propiedades debido a la variación
10. en cantidad de estos ácidos monobásicos interruptores de cadena. Asimismo, en las aplicaciones de lubricante de éster sintético se observa que la presencia de los ácidos monobásicos puede tener un efecto adverso sobre la característica de viscosidad-temperatura (decocción) de los lubricantes.

15. El ácido azelaico se produce ahora mediante la ozonización de ácido oleico comercial, descomposición del ozónico y oxidación de los productos de descomposición para formar, esencialmente, dos co-productos:

- (1) ácido azelaico dibásico y
20. (2) ácido pelargónico monobásico (ácido nonanoico).

- Pueden utilizarse otros métodos y agentes oxidantes que causen la oxidación de disociación tal como las mezclas de ácido crómico-sulfúrico. Este método de ozonización para la producción de ácido azelaico se expone en la patente estadounidense nº 2.813.113 del 12 de noviembre de 1957 que se
25. cita como referencia. El método de oxidación de ácido crómico-sulfúrico se describe en la patente estadounidense nº 2.450.858.

El mecanismo de reacción es complejo y el depósito

- de alimentación de ácido oleico contiene, normalmente, cantidades variables de ácidos grasos superiores saturados ( $C_{14}$  a  $C_{18}$ ), alguna cantidad ácidos diinsaturados, por ejemplo ácido linoleico y alguna cantidad de ácidos isoméricos monoinsaturados de  $C_{18}$ , por ejemplo, vacénico, en donde el doble enlace se encuentra en una posición distinta a la (9). Por consiguiente, los productos de oxidación mixtos del procedimiento incluyen cantidades variables de las siguientes sustancias como productos o reactivos sin consumir.
- 5.
10. (1) Ácidos monobásicos en la gama de alrededor de  $C_5$  (valérico) a  $C_{10}$  (capríco), principalmente ácido pelargónico ( $C_9$ ).
- (2) Ácidos monobásicos sin reaccionar y eventualmente formados por la reacción, principalmente saturados en la gama sobre  $C_{10}$  hasta  $C_{18}$ , principalmente  $C_{14}$  a  $C_{18}$ , tales como mirístico, palmítico y esteárico.
15. (3) Ácidos dibásicos saturados en la gama de alrededor de  $C_4$  a  $C_{11}$ , principalmente ácido azelaico ( $C_9$ ).
- Se han sugerido diversos tratamientos de estos
20. productos de oxidación para recuperar los ácidos azelaico y pelargónico. La recuperación del ácido azelaico se expone en la patente estadounidense nº 2.813.113 antes referida y también en la patente estadounidense nº 2.998.439. Sin embargo, estos tratamientos no pueden proporcionar un ácido
25. azelaico altamente refinado o purificado comparable al que se obtiene con el presente invento. La destilación de los productos de oxidación mixtos seguido de extracción de agua del segundo destilado, tal como se expone en la patente 2.813.113, no puede proporcionar una pureza de, por lo menos,

el 90% de ácido azelaico o el color o estabilidad del color que se obtiene con el presente invento.

- Por consiguiente, constituye un principal objeto del presente invento y una mejora, el proporcionar ácido azelaico altamente purificado a partir de productos de oxidación mixtos procedentes de la oxidación de disociación de materias brutas que contienen ácido oleico.
- 5.

- Otro objeto consiste en proporcionar ácido azelaico de, por lo menos, el 90% de pureza con un contenido excepcionalmente bajo de ácido monobásico, por ejemplo el 0,1% o inferior y con color y estabilidad de color mejorado.
- 10.

- Un objeto ulterior del presente invento consiste en proporcionar un método mejorado para la preparación de un ácido azelaico puro en donde se utiliza una etapa de ozonización en el procedimiento de purificación.
- 15.

Estos objetos y otras ventajas se obtienen utilizando una combinación de etapas en una secuencia particular.

El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo como sigue:

20. El total de productos de oxidación mixtos procedentes de la oxidación de disociación del ácido oleico se somete a destilación para reducir el contenido de hidrocarburo soluble de los productos mediante la separación principalmente de los ácidos monobásicos de  $C_9$  y longitud de cadena de carbono inferior, incluyendo las cantidades relativamente grandes de ácido pelargónico, normalmente alrededor del 40% del ácido oleico. Luego se destilan los ácidos dibásicos contenidos en el producto de los ácidos monobásicos restantes de longitud de cadena superior a  $C_9$ , principalmente áci-
- 25.

- dos grasos saturados sin reaccionar de  $C_{14}$  a  $C_{18}$  que son volátiles con los ácidos dibásicos. Luego se extrae en agua caliente este destilado de ácido dibásico-ácido monobásico para formar una solución acuosa caliente de los ácidos dibásicos acuosolubles con la que se extrae una pequeña porción de los ácidos monobásicos acuosolubles residuales debido a la asociación con los ácidos dibásicos o aumento de acuosolubilidad en presencia de ácidos dibásicos. La solución acuosa caliente resultante se somete a decoloración con oxígeno conteniendo ozono y luego se somete a extracción, de preferencia a contracorriente, con un hidrocarburo no polar como es el octano. Luego se cristaliza el refinado y se recupera el ácido purificado. El ácido azelaico puede purificarse adicionalmente mediante destilación del ácido obtenido en la etapa de cristalización.
- 5.
- 10.
- 15.

Es importante que la secuencia de etapas del presente procedimiento se sigan precisamente en la forma antes expuesta en las etapas de tratamiento de ozono y extracción de disolvente a contracorriente. Este orden de elaboración del ácido azelaico permite la producción de un producto mejorado al tiempo que utiliza un procedimiento exento de los riesgos de seguridad de los métodos operativos anteriores.

20.

El procedimiento del presente invento se ilustra de forma esquemática en el dibujo. Los productos de oxidación mixtos resultantes de la oxidación del ácido oleico se hacen pasar por el conducto 1 hacia la columna de destilación 2, en donde se evaporan los ácidos monobásicos que tienen una longitud de cadena de  $C_9$  o inferior y se separan a través del conducto 6 hacia un recipiente colector. El ácido azelaico

25.

y los ácidos monobásicos que tienen una longitud de cadena superior a C<sub>9</sub>, principalmente ácidos monobásicos de C<sub>14</sub> a C<sub>18</sub>, se hacen pasar de la columna 2 a través del conducto 3, a la columna de destilación 4 en donde se destila el ácido azelaico y los ácidos monobásicos restantes y se hace pasar, a través del conducto 5, al extractor de contracorriente 8. El residuo de la destilación del ácido azelaico y de los ácidos monobásicos se extrae a través del conducto 7. Se inyecta agua a través del conducto 9 en el extractor de contracorriente 8 y se hace pasar, a través del conducto 10, una solución acuosa conteniendo el ácido azelaico al decolorador 11. Los ácidos monobásicos se separan a través del conducto 30. Se trata la solución de ácido azelaico con ozono alimentado en el decolorador 11, a través del conducto 27, en forma de una mezcla de oxígeno/ozono. El oxígeno gaseoso se separa a través del conducto 29. Después de la decoloración la solución acuosa de ácido azelaico se conduce al extractor de contracorriente 13 en donde se extraen los ácidos monobásicos mediante un disolvente hidrocarbúrico, tal como octano, que se introduce en el extractor a través del conducto 28. Los ácidos monobásicos y el disolvente hidrocarbúrico se separan a través del conducto 14 dejando la solución acuosa de ácido azelaico que se separa a través del conducto 15 hacia el cristalizador 16. El ácido cristalizado se conduce por el conducto 17 al filtro 18 en donde se separa de las aguas madres y la torta de filtración se pasa a través del conducto 20 al evaporador y secador 21. Se separa el agua a través del conducto 22 del evaporador-secador y se hace pasar el ácido azelaico fundido a través del conducto 23 a la columna de desti-

lación 24 y el residuo restante se separa a través del conducto 26.

El invento se describe mas particularmente en el ejemplo que sigue que expone una realización completa específica de la mejor forma actualmente conocida para llevar a la práctica el invento.

EJEMPLO I.

Se someten al tratamiento que se describe a continuación los productos de oxidación mixtos obtenidos de la ozonización y oxidación de disociación de 1000 libras de ácido oleico comercial según el método de la patente estadounidense nº 2.813.113:

	Acidos grasos saturados	10%
	C <sub>14</sub> -3%	
15.	C <sub>16</sub> -5%	
	C <sub>17</sub> -1%	
	C <sub>18</sub> -1%	
	Acidos grasos monoinsaturados	81%
	Miristoleico C <sub>14</sub> -1,5%	
20.	Palmitoleico C <sub>16</sub> -6,0%	
	Oleico-73,5%	
	Acidos grasos poliinsaturados	9%
	Linoleico C <sub>18</sub> -8%	
	Linolenico C <sub>18</sub> -1%	
25.		<hr/> 100%

Estos productos de oxidación mixtos procedentes del reactor se someten a destilación a una temperatura de 230°C con un vacío de 25 mm de Hg. El destilado contiene 900 libras de ácidos monobásicos mixtos, alrededor del 80%

en peso de ácido pelargónico y el 20% ácidos alcanoicos de  $C_5$  a  $C_8$  de bajo peso molecular.

- Este destilado representa alrededor del 40% del ácido oleico total alimentado sin contar las 500 libras del
5. ácido pelargónico utilizado para un medio de circulación en las etapas de ozonización y oxidación.

- El residuo restante que contiene ácido dibásico de la primera destilación se somete a destilación a una temperatura de  $270^{\circ}C$ , a una presión de 3 a 4 mm de Hg y se descarga el residuo del destilador. El destilado asciende a
10. 670 libras y contiene, sustancialmente, todo el ácido azelaico, otros ácidos dibásicos y alguna cantidad de ácidos monobásicos de cadena larga (superior a  $C_9$ ), principalmente ácidos grasos saturados sin reaccionar de longitud de cadena de
15.  $C_{14}$  a  $C_{18}$ . Luego se somete este destilado a repetidas extracciones con agua hirviente para disolver el ácido azelaico y otros ácidos dibásicos acuosolubles y para separar la masa de los ácidos grasos superiores de cadena larga que son acuoinsolubles.

20. Luego los extractos acuosos combinados se bombean a un depósito en donde se decolora la solución acuosa conteniendo ácido azelaico durante cuatro horas a  $80-90^{\circ}C$  haciendo pasar oxígeno gaseoso conteniendo alrededor del 2% de ozono a través de la solución. Luego se somete la solución de-
25. colorada a una extracción a contracorriente en una columna de extracción York-Scheibel a una temperatura de  $80-85^{\circ}C$  con una velocidad de alimentación de 225 libras por hora utilizando en calidad de extractor disolvente de petróleo Skellysolve V (esencias minerales de nafta) alimentado a 50 libras por hora.

Luego se bombea el refinado a través de un cristizador en donde se enfría a la temperatura del ambiente para cristalizar el ácido azelaico, filtrándose y lavándose luego los cristales. La torta de filtración húmeda se seca, de preferencia, en un evaporador mediante calentamiento a 115°C y 26 mm de Hg. La torta seca se destila a 225°C bajo 2 mm de Hg para recuperar el ácido azelaico purificado de color mejorado.

Una composición típica (% en peso) de ácido azelaico purificado como se ha descrito antes se ofrece en base al análisis cromatográfico gaseoso de ésteres metílicos del producto.

	Acido azelaico dibásico de C <sub>9</sub>	92,00	92,40
	Acico azelaico dibásico de C <sub>10</sub>	1,20	1,20
15.	Acido azelaico dibásico de C <sub>11</sub>	5,60	5,47
	Otros ácidos dibásicos	1,16	0,90
	Acido monobásico	0,04	0,03

El color de estos productos de ácido azelaico purificados según lectura utilizando una cubeta de 25 mm x 105 mm y un espectrofotómetro Coleman modelo 6B varía entre 88-97/96-100 y la estabilidad del color de 76-88/95-98. La dos cifras anteriores a la línea inclinada indican el porcentaje de transmisión de luz a 440 mmu (amarillo) y las cifras que se encuentran después de la línea inclinada indican el porcentaje de transmisión de luz a 550 mmu (rojo). La medición del color indica el color inicial de la muestra y la estabilidad del color indica el cambio en transmisión de color después de mantener una muestra en un gran tubo de ensayo expuesto al aire a 205°C durante dos horas.

A continuación se expone, a título comparativo, una típica composición de ácido azelaico (% en peso) recuperada según el método de la patente USA 2.813.113 según determinación con análisis cromatográfico gaseoso de los ésteres metílicos:

5.	Acido azelaico dibásico de C <sub>9</sub>	85,00
	Acido azelaico dibásico de C <sub>10</sub> y superior	5,50
	Acido azelaico dibásico de C <sub>8</sub> e inferior	8,00
	Acido azelaico monobásico	1,50
10.	Color	27/77
	Estabilidad del color	6/30

EJEMPLOS II y III

Para ilustrar las ventajas del tratamiento de ozono, particularmente sobre la estabilidad del color, se llevaron a cabo las pruebas siguientes:

15. Se dividió en dos partes una solución al 10% de extracto acuoso de ácido azelaico, preparada según el ejemplo I (antes del tratamiento con ozono) y se trató como sigue:

20. Solución 1.- Se extrajo la solución acuosa de ácido azelaico con un disolvente de petróleo, esencias minerales Skellysolve V, sin la etapa preliminar de blanqueo por ozono y luego se cristalizó, lavó, secó y destiló todo como en el ejemplo.

25. Solución 2. Se trató la solución acuosa de ácido azelaico al igual que la solución 1, a excepción de que se sometió a blanqueo con ozono con alrededor de ozono al 2% que se hace pasar a través de la solución antes de la etapa de extracción de disolvente.

Solución	Color	Estabilidad de color
5. 1	95/100	85/97
2	98/100	92/99

El color y la estabilidad del color, particularmente esta última constituye un factor mas importante, se mejoraron de forma muy notable.

10. EJEMPLOS IV-VIII

Se convirtieron en ésteres muestras de ácido azelaico producidas como en el ejemplo I (Azelaico I) y ácido azelaico recuperado como se describe en la patente estadounidense nº 2.813.113 (Azelaico 2) y se utilizaron como mejoradores del índice de viscosidad en un lubricante de éster sintético.

15.

Los ésteres se preparan haciendo reaccionar por separado un mol de Azelaico I y Azelaico 2 con 0,5 mol de neopentilglicol y 0,5 mol de etilenglicol junto con 0,1% en peso de acetato de zinc. El éster Azelaico I resultante mostró un color amarillo y no resultó fluido. El éster Azelaico 2 resultó pardo oscuro y viscoso. Luego los ésteres Azelaico I y Azelaico 2 se adicionaron a bases lubricantes sintéticas de di-etilhexil-azelato (Plastolein 9058) y se efectuaron diversas mediciones de viscosidad. Los resultados se exponen en la Tabla I que sigue.

25.

TABLA I

Ejemplo	Material	% en peso de éster adicionado	120°F Viscosidad, cs	100°F Viscosidad, cs	Decocion ASTM	Factor Selby
4	Base lubricante sintética de di-etilhexil-azelato (Plastolein 9058)	0	3,02	10,9	0,711	—
5	Ester Azelaico <sup>2</sup>	4	4,35	13,8	0,568	1,09
6	Ester Azelaico <sup>1</sup>	4	5,48	14,4	0,468	1,46
7	Ester Azelaico <sup>2</sup>	8	6,90	17,1	0,392	1,61
8	Ester Azelaico <sup>1</sup>	8	9,66	18,6	0,266	2,21
	Valor deseado		(1)	(1)	(2)	(1)

<sup>1</sup>Superior      <sup>2</sup>Inferior

Según indican los datos anteriores, las características de viscosidad de la mezcla con el éster azelaico purificado (Azelaico 1) aumentaron de forma muy notable en cada caso sobre las obtenidas con el ácido azelaico menos puro.

Las ventajas del invento se reflejan también en todavía otra aplicación para derivados de ácido azelaico. Los diésteres de ácido azelaico, como el di-2-etilhexil-azelato, utilizados como plastificantes para películas de resina de cloruro de polivinilo presentan, por lo general, una mejora en el punto de rotura de la resina plastificada cuando el éster de azelato se deriva de ácido azelaico pre-

parado según el invento en comparación con el recuperado según la patente estadounidense nº 2.813.113.

5. Las condiciones específicas para las diversas operaciones del procedimiento de purificación del invento pueden variarse de forma bastante amplia. Por ejemplo, la temperatura de destilación puede ser superior operando a presiones superiores, mientras que se obtienen sustancialmente las mismas composiciones del destilado.

10. El disolvente utilizado en la extracción de la solución acuosa de ácido azelaico puede ser cualquier disolvente hidrocarbúrico apropiado en donde los ácidos monobásicos que se ha previsto extraer tengan suficiente solubilidad y que tenga un punto de ebullición suficientemente diferente del de los ácidos monobásicos de modo que éstos puedan recuperarse fácilmente.

15. Son apropiados cualquiera de los disolventes hidrocarbúricos alifáticos clasificados como esencias minerales como esencias minerales de nafta con un punto de ebullición comprendido entre 80° y 200°C, por ejemplo, Skellysolve V y Skellysolve S.

20. Con el procedimiento del invento puede tratarse una gran variedad de materias brutas a parte del ácido oleico o el ácido oleico comercialmente puro. El material de partida puede ser una mezcla de ácidos grasos obtenidos de grasas animales y grasas de fuentes vegetales, tales como ácidos grasos derivados de aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de maíz, etc. o cualquier ácido graso obtenido de aceites de pescado y marinos. En efecto, sustancialmente cualquiera de las grasas y ácidos que se encuentran en

25.

la naturaleza contienen suficiente ácido oleico, en combinación con otros ácidos grasos ya sean saturados o poliinsaturados, para ser apropiados en el procedimiento de oxidación de disociación y el método de purificación del invento. Es

5. evidente que contra mayor sea el contenido de ácido oleico en la materia prima resulta menos engorroso el procedimiento de producción y de purificación y es mayor el rendimiento del producto deseado.

El método del invento proporciona un medio con el

10. que se obtiene ácido azelaico altamente purificado de muy bajo contenido de ácido monobásico y de excepcional color y estabilidad de color. A su vez hace posible mejorar las propiedades de los derivados del ácido azelaico en diversas aplicaciones tal como se ha ejemplificado antes.

15. Resulta obvio que pueden llevarse a cabo muchas variaciones y modificaciones de este invento sin por ello apartarse del espíritu y alcance del mismo y por consiguiente las limitaciones solo vendrán impuestas por cuanto se indica en las reivindicaciones adjuntas.

20.

= . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones.

25.

1.- Un método para producir ácido azelaico purificado, a partir de productos de oxidación mixtos obtenidos por oxidación disociativa de un ácido insaturado que cuando se oxida produce ácido azelaico, cuyos productos contienen cantidades variables de:

- (a) Ácidos monobásicos comprendidos entre alrededor de  $C_5$  a  $C_9$ , principalmente ácido pelargónico,
- (b) Ácidos monobásicos comprendidos entre por encima de  $C_9$  y hasta alrededor de  $C_{18}$ , principalmente ácidos grasos superiores saturados de longitud de cadena de  $C_{14}$  a  $C_{18}$  y
5. (c) Ácidos dibásicos comprendidos entre alrededor de  $C_4$  a  $C_{11}$ , principalmente ácido azelaico, caracterizado porque comprende destilar dichos productos de oxidación mixtos para separar el ácido pelargónico y otros ácidos monobásicos de longitud de cadena de carbonos de  $C_9$  e inferior, quedando un residuo constituido por ácidos dibásicos y ácidos monobásicos con mas de 9 átomos de carbono, destilar dicho residuo y recoger, como destilado, el ácido azelaico, otros ácidos dibásicos y la masa de los ácidos monobásicos restantes con longitud de cadena superior a  $C_9$  que son volátiles con dichos ácidos dibásicos, disolver dicho destilado en agua caliente para formar una solución acuosa de ácidos dibásicos contaminada con ciertas cantidades residuales de ácidos monobásicos de  $C_9$  y otros superiores, hacer pasar oxígeno gaseoso conteniendo ozono a través de dicha solución acuosa, extraer luego dicha solución acuosa con un disolvente hidrocarbúrico no polar y recuperar el ácido azelaico del refinado mediante cristalización.
- 10.
- 15.
- 20.
25. 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha extracción por disolvente se lleva a cabo a contracorriente.
- 3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de oxidación mixtos utilizados

como material de partida proceden de la ozonización de un material que contiene ácido oleico, de donde se recupera el ácido azelaico cristalizado mediante destilación.

4.- Un método para producir ácido azelaico purificado.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 JUN. 1975

P.a.

M.ª LUISA ISERN CUYAS

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA

mpo.