

29



Int. Cl.: CO8F

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "UN METODO PARA DIMERIZAR UN ACIDO GRASO MONOINSATURADO Y, EN ESPECIAL, ACIDO OLEICO", a favor de la firma española HISPANO QUIMICA HOUGHTON S.A., residente en BARCELONA, P^o Zona Franca, núms. 61-67.

CALEUCADO 439822

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la preparación de ácidos grasos dimerizados a partir de ácidos grasos monoinsaturados tales como el ácido oleico, sus isómeros, ácido erúxico, sus isómeros, ácido undecilénico y otros ácidos grasos monoinsaturados con una longitud de cadena de 11 a 22 átomos de carbono, ya sea de origen animal, vegetal, marino o sintético.

Un ácido dicarboxílico dimerizado de 36 átomos de carbono es el producto final típico de la práctica del método del presente invento. El método comprende calentar un



5. ácido graso monoinsaturado, tal como ácido oleico, arcilla cristalina y agua. El calentamiento se lleva a cabo bajo presión o en equipo provisto con un condensador de reflujo, de modo que la humedad permanezca presente en la mezcla de reacción.

10. Se sabe, desde hace tiempo, que los ácidos grasos poliinsaturados y sus ésteres alquílicos polimerizan con el calentamiento prolongado a temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas superiores a 260°C y se ha sugerido que los catalizadores tienden a acelerar esta polimerización. También se sabe que el oleato de metilo puede dimerizarse en una extensión limitada cuando se somete a tratamiento térmico muy severo. El presente invento radica en el descubrimiento y determinación de que un ácido graso monoinsaturado, tal como el ácido oleico, puede dimerizarse mediante un tratamiento relativamente rápido y de baja temperatura para proporcionar un rendimiento de ácido dimérico tan elevado como del 60%, basado en el peso del ácido oleico tratado. El rendimiento de polímero es sustancialmente superior cuando se dimeriza el propio ácido que cuando se trata un éster alquílico. El color de los ácidos diméricos resultantes es excelente y se produce muy poca degradación o producción de sub-productos despreciables.

25. En el pasado, la producción de ácidos grasos policarboxílicos polimerizados ha requerido materiales de partida que fueran ricos en componentes poliinsaturados, tales como aceites vegetales y marinos secos y semi-secos. El primero se sugiere normalmente en la literatura. Por el contrario, el presente invento puede llevarse a cabo con



5. ácido oleico comercial, la mezcla de ácidos grasos procedentes de grasas animales o ácidos de aceite vegetal de bajo valor de yodo, tal como ácidos de aceite de oliva, palma y cacahuete, todos los cuales contienen cantidades sustanciales de ácido oleico. Por conveniencia, se hará referencia al ácido oleico comercial como una materia prima típica.

10. El ácido oleico comercial de buena calidad incluye un porcentaje secundario, posiblemente del 5 al 10%, de ácidos grasos saturados, tales como ácido esteárico y palmítico y también porcentajes menores de ácidos grasos poliinsaturados, posiblemente del 5 al 15%, tal como ácidos lindenico y linoleico. Después de la dimerización se destilan sustancialmente todos los ácidos sin polimerizar de los ácidos polimerizados. Por conveniencia, estos productos finales se denominarán polímero y monómero o ácidos polimerizados o dimerizados y ácidos monoméricos. Los ácidos saturados, cuando se hallan presentes, no parecen entrar en el procedimiento de polimerización y destilarse con el monómero, mientras que la mayor parte de los ácidos poliinsaturados se polimerizan y permanecen con el ácido oleico dimerizado. Por consiguiente, es posible llevar a la práctica el procedimiento de este invento sobre diversas mezclas de ácidos grasos que contengan cantidades sustanciales de ácidos grasos saturados y/o ácidos grasos poliinsaturados en adición a los ácidos grasos monoinsaturados.

Los ácidos grasos poliinsaturados polimerizan más fácilmente que el ácido oleico y, adicionalmente, tienden a formar más productos altamente polimerizados que el



- ácido oleico puro. De ello se desprende que las características del polímero pueden determinarse y controlarse en cierta medida mezclando ácidos poliinsaturados con el ácido oleico que se trata. Sin embargo, el rendimiento total del
5. polímero no puede aumentarse sustancialmente con la adición de los ácidos grasos poliinsaturados ya que parece existir un límite máximo en el que cualquier mezcla dada de ácidos grasos puede polimerizarse en una operación práctica. Dicho
10. de otro modo, aún cuando el ácido oleico puro puede dimerizarse con este procedimiento para proporcionar un rendimiento de ácido polimérico sustancialmente del 50%, cuando el mismo procedimiento se aplica a una mezcla del 50% de ácido oleico y el 50% de ácidos poliinsaturados, no polimeriza el
15. 50% del ácido oleico presente además de los ácidos poliinsaturados más fácilmente polimerizados. Debido a que no se ha establecido por completo el mecanismo químico del procedimiento no puede proporcionarse la explicación al rendimiento inferior del esperado en teoría. En general, parece
20. ser que el tratamiento disminuye progresivamente la tendencia o capacidad de los ácidos a polimerizar, debido quizás a la isomerización, de modo que la polimerización preferencial de los ácidos poliinsaturados tiende a obstaculizar la sustancial dimerización del ácido oleico presente.

- Debido a que la presencia de ácidos grasos poliinsaturados ofrece la posibilidad de polimerizar moléculas de
25. ácidos poliinsaturados entre sí y moléculas de ácidos poliinsaturados con moléculas de ácidos monoinsaturados, así como la dimerización de dos moléculas de ácidos monoinsaturados, el último tipo de dimerización no es apto para que

29 JUL.



se produzca hasta un grado significante cuando la cantidad de ácidos poliinsaturados presentes excede de la cantidad de ácidos monoinsaturados presentes.

- Independientemente de la mezcla exacta de ácidos
5. que se utilice en calidad de materia prima, el procedimiento preferido de este invento implica el calentamiento de la materia prima acídica con, aproximadamente, 2-6% de arcilla y 1-5% de agua a una temperatura comprendida entre, aproximadamente, 200 y 260° C, durante un período de dos a
10. cuatro horas. El calentamiento se lleva a cabo, de preferencia, en un recipiente de presión apto para mantener una presión de vapor de 70 a 160 libras por pulgada cuadrada y el contenido del recipiente se agita durante el calentamiento para proporcionar la mayor cantidad posible de superficie
15. de contacto entre los ácidos que se tratan y la arcilla. Si se desea puede utilizarse un condensador de reflujo en vez del recipiente de presión para conservar el agua en la zona de reacción.

- Al término del período de calentamiento se enfría
20. el contenido del recipiente hasta una temperatura de 100 a 140° C, se elimina el exceso de agua y se separa la arcilla mediante filtración o centrifugación, de preferencia del modo primero. Luego se separan los ácidos grasos monoméricos de los poliméricos, preferiblemente mediante destilación
25. bajo presión reducida.

El rendimiento del polímero depende en parte de la naturaleza de la materia prima y en parte de la extensión del tratamiento, pero cuando se somete el ácido oleico comercial al tipo general de tratamiento descrito, el



rendimiento asciende hasta, aproximadamente, el 50 % de polímero y el 50% de monómero.

5. La elección de la temperatura depende de una serie de factores. En general, bajas temperaturas tienden a producir productos ligeramente coloreados con una producción mínima de subproductos que son ácidos grasos de calidad insatisfactoria para la venta. La polimerización deseada se inicia a una temperatura tan baja como de 180°C, pero son deseables temperaturas superiores, que proporcionan una
10. polimerización más rápida, para operaciones comerciales prácticas. Cuando el color del polímero y el valor del monómero no constituyen factores importantes, entonces el procedimiento puede llevarse a cabo con mucha rapidez a temperaturas tan elevadas como de 275 a 300°C. Sin embargo,
15. estas temperaturas elevadas producen polímeros de color oscuro y monómeros de valor empeorado como ácidos grasos. En la práctica se prefiere operar en la gama de 200 a 260°C para obtener productos de color razonablemente claro y una eficacia razonable en el sentido de que esté de acorde
20. con el tamaño del equipo y mantener también una pérdida de subproductos de desecho dentro de límites razonables.

25. La cantidad de agua utilizada puede variar también dentro de una gama considerable, pero los mejores rendimientos se obtienen cuando el peso del agua utilizada es sustancialmente del 1 al 5 % el peso de los ácidos grasos tratados, siendo el 2% muy satisfactorio para la mayoría de operaciones. Los rendimientos de dímero descienden apreciablemente cuando se utiliza menos del 1% o más del 5% de agua.



La cantidad de arcilla que ha de utilizarse de -
pende de la naturaleza de la arcilla específica de que se
trate. Para promover la reacción de dimerización de este
invento las arcillas de determinados depósitos son más acti-
vas de las arcillas de otros depósitos. Las arcillas acti-
vadas por ácido actúan generalmente mejor que las arcillas
no activadas. Debido a que la arcilla debe separarse de la
mezcla de ácidos grasos después de la dimerización, es de-
seable utilizar tan poca arcilla como sea posible, no so-
lo debido al gasto, sino también a las dificultades de fil-
tración. Si bien pueden utilizarse ciertas arcillas que se
encuentran en estado natural, como es la tierra de Fuller
y la arcilla conocida como arcilla de Pikes Peak, debido a que
se extrae en Pikes Peak, Georgia, se prefiere utilizar
una arcilla activada por ácido, tal como una de Filtrols
fabricada por Filtrol Corp. El "Filtrol" se define en "Hand-
book of Material Trade Names" (Manual de marcas de materia-
les); autores O.T. Zimmerman, Ph. D. e Irvin Lavine, Ph.D.;
edición 1946, 1953; publicado por Industrial Research Ser-
vice, Dover, New Hampshire, 1953. Esta definición es como
sigue :

"Filtrol" (R), un grupo de adsorbentes activados
por ácidos y catalizadores obtenido de la montmorillonita
mineral $(MgCa)OAl_2SiO_2 \cdot nH_2O$. Se suministra en forma de fino
polvo blanco, pasando el 85-95% a través de un tamiz de
200 mallas.

Las reacciones de polimerización se llevan a ca-
bo lentamente, por lo menos cuando está presente una peque-
ña cantidad de arcilla, tal como del 1%, y las reacciones



se llevan a cabo con mayor rapidez cuando la arcilla, ácidos grasos y agua se agitan para mantener la arcilla en suspensión en todo momento. Con una arcilla potente activada por ácido, tal como la expedida bajo el nombre de "filtrol", calidad 20 adsorbente, por The Filtrol Company, una cantidad de arcilla igual al 6% del peso de los ácidos que se tratan promueve las reacciones a una velocidad que no aumenta materialmente con el empleo de mayores cantidades de arcilla. Sin embargo, pueden utilizarse cantidades de hasta el 20% de arcilla, si bien cantidades mayores pueden complicar la filtración sin que se obtengan ventajas compensatorias.

Por lo general pueden utilizarse todos los minerales arcillosos cristalinos que abundan comunmente en el comercio, tales como: montmorilonita, caolinita, hectorita, haloisita, atapulgita, sepiolita. Por lo general las arcillas pueden variar considerablemente en su composición, según sea la localidad del depósito y otros factores y muchas de las arcillas comerciales son mezclas de distintos compuestos químicos. Por ejemplo, las bentonitas comerciales pueden utilizarse para llevar a cabo este procedimiento cuando contienen suficientemente montmorilonita, o sea el 75%. Pueden utilizarse arcillas comerciales con porcentajes inferiores de arcilla cristalina, pero son los minerales de arcilla cristalina los que promueven la reacción. Si bien pueden existir minerales de arcilla cristalina que no puedan utilizarse en este procedimiento, estos minerales de arcilla no son productos comerciales y no se extraen para el comercio. Todos los minerales de arcilla cristalina extraídos



para el comercio pueden utilizarse en este procedimiento con buenos resultados. Se recomiendan en particular las arcillas de bentonita que contienen, por lo menos, el 75% de montomorilonita. También el pH de la arcilla se prefiere por encima de 2, pero inferior a 7; para los mejores resultados la arcilla debe tener un pH de 3 a 5, aproximadamente. Si bien pueden utilizarse arcillas más ácidas, su empleo tiende a promover la formación de componentes no saponificables en el monómero.

5.

10.

Deben ajustarse todos los factores antes expuestos en relación mutua y en relación al material bruto que se trata para proporcionar productos finales diméricos y monoméricos del mayor valor total y la variación de cualquier factor independiente altera las características de los productos finales, cuando menos en cierto modo.

15.

Cualquiera que sean las temperaturas y otras condiciones operativas que se elijan, la duración del tratamiento es de sustancial importancia. La reacción tiende en principio a desarrollarse rápidamente y luego va decreciendo de forma gradual. La continuación prolongada del tratamiento tiende a producir un poco más de dímero pero produce más componentes de desecho en el monómero. El punto óptimo de interrupción es, fundamentalmente, un asunto de economía.

20.

25.

Sin embargo, para producir un ácido dimérico efectivo es necesario proseguir el tratamiento hasta que los productos de reacción intermediarios se han convertido sustancialmente a dímero. Dicho de otro modo, cuando se detiene el procedimiento demasiado pronto, el residuo



no volátil es una mezcla de dímero y de productos de reacción intermediarios. La presencia de estos productos de reacción intermediarios en el residuo no volátil viene indicado comparando el equivalente de neutralización y el equivalente de saponificación del residuo.

- 5.
- Por ejemplo, en el tratamiento de ácido oleico comercial, cuando el procedimiento se interrumpe inadecuadamente en una etapa prematura, el equivalente de neutralización del residuo no volátil puede ser tan elevado como de 400, mientras que el equivalente de saponificación puede ser tan bajo como de 285. Con el fin de obtener un producto final que puede denominarse apropiadamente ácido dibásico, el tratamiento debe proseguirse hasta que el equivalente de neutralización descienda hasta alrededor de 300 o aún un poco más bajo. La prosecución del tratamiento genera más y más ácido graso polimérico libre, o sea, hace descender el equivalente de neutralización, pero al propio tiempo, la prosecución del tratamiento tiende a elevar el equivalente de neutralización y el equivalente de saponificación del monómero perjudicando así su valor como una mezcla de ácido graso.
- 10.
- 15.
- 20.

Para obtener los ácidos dibásicos de este invento se recomienda que el tratamiento se prosiga hasta que el equivalente de neutralización esté comprendido entre 290 y 320. De preferencia, elaborando con los materiales expuestos, se prosigue el tratamiento hasta que el equivalente de neutralización está dentro de 25 puntos, o de preferencia 15 puntos, del equivalente de saponificación. En general, este grado especificado de dimerización se

25.

29



obtiene con un tratamiento de, sustancialmente, una a cinco horas, dependiendo el tiempo exacto de la temperatura, el equipo físico, la cantidad y calidad de arcilla utilizada, la cantidad de agua utilizada y la naturaleza exacta del material bruto que se trata.

5.

Los valores de yodo de los ácidos grasos dimerizados de este invento no se consideran una medida fidedigna de la insaturación, o sea, la presencia de dobles enlaces, aunque no obstante se consideran significativos como indicadores de variaciones estructurales. Por lo general el valor de yodo de los ácidos grasos dimerizados de

10.

este invento está comprendido, sustancialmente, entre 95 y 145 (método de Wij). Cuando se tratan ácidos oleicos especiales que son inferiores en poliinsaturantes, el valor

15.

de yodo del dímero resultante tiende a encontrarse en la proximidad de los límites inferiores expuestos. Cuando se tratan el ácido oleico comercial, los ácidos grasos de grasas animales o los ácidos grasos de aceite de oliva, palma y cacahuete, el valor de yodo del polímero resultante

20.

se encuentra comprendido, sustancialmente, entre 100 y 120. Cuando se hallan presentes cantidades mayores poliinsaturantes en el material de partida el valor de yodo de los polímeros mixtos que contienen los ácidos diméricos puede hallarse alrededor de 145. Sin embargo, tal como se

25.

ha indicado anteriormente, la cantidad de ácidos poliinsaturados en la materia prima debe ser inferior a la cantidad de ácidos monoinsaturados en la materia prima para obtener un rendimiento importante de ácidos monoinsaturados dimerizados.



- Si bien el tamaño de partícula de la arcilla no tiene importancia crítica desde el punto de vista de afectar la reacción de dimerización, el tamaño de partícula es de considerable importancia desde el punto de vista de las operaciones prácticas. Como quiera que la arcilla actúa por contacto de su superficie, es importante la cantidad de superficie expuesta, o sea, contra mayor es el área de superficie expuesta mayor es la reacción producida.
5. Para la práctica del método de este invento, a escala comercial, es satisfactoria una arcilla molida hasta una finura que del 93 al 95% pase a través de un tamiz de 200 mallas. Las partículas relativamente finas sedimentan con menor rapidez en ácidos grasos con agitación física que las partículas más gruesas o, expresado de otro modo, el empleo de arcilla fina reduce la severidad de la agitación requerida. Por otra parte, la arcilla de la finura descrita puede separarse de los ácidos grasos con técnicas convencionales de filtración y sin que se requiera equipo de filtración de diseño especial.
- 10.
- 15.
20. El procedimiento de este invento, en su conjunto, implica el calentamiento de una materia prima que contenga ácidos grasos monoinsaturados, arcilla y agua en un recipiente apto para resistir una presión de 140 a 160 libras por pulgada cuadrada o equipado con un condensador de reflujo para retener el agua en el recipiente de reacción. Para utilizarse en calidad de recipiente de reacción es apropiada una autoclave basculante o una autoclave equipada con mecanismo de agitación. Los ácidos grasos, la arcilla y el agua se agitan preferentemente de forma conti-
- 25.



nua durante el período de calentamiento.

- Después de terminado el tratamiento de calentamiento se airea el recipiente de reacción para permitir la vaporización del agua presente y se reduce la temperatura de los ácidos grasos y de la arcilla hasta, sustancialmente, 100-140°C, a cuya temperatura se filtra. La vaporización del agua es importante debido a que la presencia de agua libre en la operación de filtrado tiende a convertir la arcilla en una masa que no puede filtrarse.
5. Si bien, en caso deseado, pueden utilizarse temperaturas superiores de filtración, a la temperatura indicada la mezcla de ácidos grasos monoméricos y diméricos es suficientemente fluida para que se filtre fácilmente. Los ejemplos que siguen comprenden, todos ellos, el empleo del procedimiento general que acaba de describirse. En estos ejemplos los valores de yodo se determinaron siguiendo el método corriente de Wij y los colores según las normas Gardner de 1933. El equivalente de neutralización y el equivalente de saponificación se obtuvieron según métodos corrientes. Todas las cantidades y proporciones que se indican en la descripción que precede y en los ejemplos y reivindicaciones siguientes se expresan en peso.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1

- En una autoclave de tipo basculante se calentaron, durante 4 horas a 240°C, 100 partes de ácido oleico comercial con un valor de yodo de 89,5, un equivalente de neutralización de 280, un equivalente de saponificación de 275 y un color Gardner de 2, con 4 partes de arcilla de Pikes Peak procedente de Pikes Peak, Georgia y 2 partes
- 25.



- de agua. Al término del período de calentamiento se enfrió el contenido de la autoclave hasta una temperatura ligeramente superior a 100°C, eliminándose la presión para vaporizar el agua, después de lo cual se filtraron los
5. ácidos grasos para separar la arcilla. El filtrado, constituido por una mezcla de ácidos polimerizados y no polimerizados, se sometió a destilación bajo una presión de 2 mm de mercurio y a una temperatura máxima en el destilador de 270°C. El residuo del destilador, que ascendió a
10. 45 partes, estuvo constituido por ácidos poliméricos con un valor de yodo de 11,4 un equivalente de neutralización de 300, un equivalente de saponificación de 280 y un color de 8 Gardner. El destilado estuvo constituido por 55 partes de ácidos monoméricos con un valor de yodo de 72, un
15. equivalente de neutralización de 298, un equivalente de saponificación de 270 y un color de 1 Gardner.

EJEMPLO 2

- En una autoclave, equipada para agitar el contenido durante un período de cuatro horas a 230°C, se calentaron
20. 100 partes de ácidos grasos de grasa animal con un valor de yodo de 63, un equivalente de neutralización de 276, un equivalente de saponificación de 270, con 4 partes de "Filtrol" y 2 partes de agua. Se separó el agua y se filtró y destiló el producto resultante en la forma
25. expuesta en el ejemplo 1. El residuo en el destilador, que ascendió a 30 partes, estuvo constituido por ácidos poliméricos con un valor de yodo de 111, un equivalente de neutralización de 299, un equivalente de saponificación de 290, y un color Gardner de 8. El destilado estuvo consti-



tuido por 70 partes de ácidos monoméricos con un valor de yodo de 30, un equivalente de neutralización de 292, un equivalente de saponificación de 278 y un color Gardner de 1.

5.

EJEMPLO 3

En una autoclave de tipo basculante se trataron 100 partes de ácido oleico comercial, del tipo utilizado en el ejemplo 1, con 2 partes de "Filtrol" y 4 partes de agua. La autoclave se calentó hasta una temperatura de 260°C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Luego se eliminó el agua del contenido de la autoclave, se filtró y se destiló, tal como se ha expuesto en el ejemplo 1. El residuo en el destilador, que ascendió a 45 partes, estuvo constituido por ácidos poliméricos con un valor de yodo de 120, un equivalente de neutralización de 304, un equivalente de saponificación de 292 y un color Gardner de 9. El destilado estuvo constituido por 55 partes de ácidos monoméricos con un valor de yodo de 62, un equivalente de neutralización de 320, un equivalente de saponificación de 290 y un color Gardner de 1.

10.

15.

20.

EJEMPLO 4

En una autoclave basculante se calentaron, durante dos horas a 260°C, 100 partes de ácido undecilénico comercial con un valor de yodo de 130, un equivalente de neutralización de 195 y un equivalente de saponificación de 189, con 2 partes de "Filtrol" y 2 partes de agua. Después de eliminar el agua y filtración se separaron los productos de la reacción mediante destilación bajo presión reducida. El residuo en el destilador ascendió al 66% de

25.



ácidos poliméricos con un valor de yodo de 125, un equivalente de neutralización de 210, un equivalente de saponificación de 199 y un color Gardner de 6. El destilado ascendió a 34 partes de ácidos monoméricos con un valor de yodo de 72, un equivalente de neutralización de 225, un equivalente de saponificación de 209 y un color Gardner de 1.

EJEMPLO 5

En una autoclave basculante se calentaron 100 partes de ácido erúxico de aceite de semilla de colza, con un valor de yodo de 73, un equivalente de neutralización de 319 y un equivalente de saponificación de 315, con 4 partes de "Filtrol" y 2 partes de agua, durante un período de cuatro horas a una temperatura de 230°C. Después de eliminar el agua, filtración y separación de los productos mediante destilación bajo presión reducida, se obtuvo un rendimiento de 45 partes de ácidos polimerizados con un valor de yodo de 95, un equivalente de neutralización de 338, un equivalente de saponificación de 325 y un color Gardner de 9. Los ácidos monoméricos, que ascendieron a 55 partes, tuvieron un valor de yodo de 51, un equivalente de neutralización de 343, un equivalente de saponificación de 321 y un color Gardner de 1.

EJEMPLO 6

En una autoclave basculante se calentaron, durante un período de cuatro horas a una temperatura de 230°C, 100 partes de ácido eláidico con un valor de yodo de 80, un equivalente de neutralización de 283 y un equivalente de saponificación de 280, con 4 partes de "Filtrol" y 4

29 JUL 1945



partes de agua. Después de eliminar el agua, filtración y destilación de los ácidos monoméricos bajo presión reducida, el residuo ascendió a 50 partes de ácidos diméricos con un valor de yodo de 99, un equivalente de neutralización de 300, un equivalente de saponificación de 286 y un color Gardner de 8. Los ácidos monoméricos, que ascendieron a 50 partes, presentaron un valor de yodo de 48, un equivalente de neutralización de 314, un equivalente de saponificación de 288 y un color Gardner de 1.

10.

EJEMPLO 7

Se obtuvo un ácido graso rico en ácido oleico mediante disociación por presión, destilación y decoloración de ácidos de posos de aceite de oliva. En una autoclave basculante se calentaron, durante un período de 4 horas a una temperatura de 230° C, 100 partes de este ácido, 4 partes de "Filtrol" y 2 partes de agua. La presión de vapor fué de 140 libras por pulgada cuadrada. Después de eliminación del agua, filtración y destilación de los ácidos monoméricos bajo presión reducida, el residuo ascendió a 48 partes de ácidos polimerizados con un valor de yodo de 114, un equivalente de neutralización de 302, un equivalente de saponificación de 287 y un color Gardner de 8. Los ácidos monoméricos, que ascendieron a 52 partes, presentaron un valor de yodo de 59, un equivalente de neutralización de 324, un equivalente de saponificación de 289 y un color Gardner de 1.

15.

20.

25.

EJEMPLO 8

Se calentaron en una autoclave de tipo agitador, durante un período de 4 horas y media a una temperatura



- de 215^o C, 100 partes de ácido oleico comercial con 8 partes de "Filtrol" y 1 parte y media de agua. Se eliminó el agua de la mezcla reaccional, se enfrió y se filtró para eliminar el "Filtrol", después de lo cual se separaron los ácidos sin polimerizar de los ácidos polimerizados mediante destilación bajo presión reducida. Los ácidos polimerizados ascendieron a 48 partes con un valor de yodo de 115, un equivalente de neutralización de 301, un equivalente de saponificación de 285 y un color Gardner de 7. Los ácidos monoméricos ascendieron a 52 partes y presentaron un valor de yodo de 58, un equivalente de neutralización de 315, un equivalente de saponificación de 277 y un color Gardner de 1.

EJEMPLO 9

15. En una autoclave basculante se calentaron, a una temperatura de 180°C y durante un período de 5 horas, 100 partes de ácido oleico comercial, 20 partes de "Filtrol" y 1 parte de agua. Luego los productos de la reacción se liberaron del agua, se filtraron y se separó la fracción monomérica mediante destilación bajo presión reducida. Los ácidos polimerizados ascendieron a 53 partes con un valor de yodo de 112, un equivalente de neutralización de 300, un equivalente de saponificación de 286 y un color Gardner de 11. Los ácidos monoméricos ascendieron a 47 partes y presentaron un valor de yodo de 52, un equivalente de neutralización de 305, un equivalente de saponificación de 278 y un color Gardner de 1.

De la descripción que precede y de los ejemplos es evidente que el método o procedimiento del presente

29 JUL 1950



invento puede llevarse a la práctica con una variedad sustancial de materias primas, que el tiempo del tratamiento, la temperatura del tratamiento, la cantidad de arcilla y la cantidad de agua pueden variarse dentro de una gama sustancial y que el tipo exacto de los productos finales poliméricos y monoméricos varía en cierto modo según las condiciones específicas del tratamiento y de la materia prima tratada.

5. En general, la materia prima tratada es una mezcla de ácidos grasos con elevado contenido de ácido oleico y bajo contenido de ácidos poliinsaturados. De preferencia se utilizan de 2 a 6 partes de arcilla del tipo "Filtrol" por 100 partes de materia prima. Se utilizan, de preferencia de 1 a 5 partes de agua por 100 partes de materia prima. La temperatura preferida oscila entre 215 y 240°C y el tiempo preferido de tratamiento está comprendido entre 2 y 4 horas, pero en cualquier caso, el período de tratamiento tiene la duración suficiente para reducir el equivalente de neutralización del polímero a un valor inferior a 320 y, de preferencia, alrededor de 300 o inferior. Cuando se lleva a cabo el procedimiento preferido se obtiene como resultado la conversión de aproximadamente el 50% del ácido oleico presente en ácidos policarboxílicos y, principalmente, en ácido dicarboxílico con 36 carbonos constituido por la dimerización de las dos moléculas de ácido oleico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las si





güentes reivindicaciones.

5. 1.- Un método para dimerizar un ácido graso monoinsaturado y en especial ácido oleico, tipo comercial caracterizado porque comprende calentarlo a una temperatura comprendida entre 180° y 300°C, durante un período de una a seis horas en presencia de 1 a 20% de mineral de arcilla cristalina con un pH de 2-7 y alrededor de 1 a 5% de agua y agitar el ácido graso, el mineral de arcilla cristalina y agua durante dicho tratamiento, coordinándose se la temperatura, el tiempo, la cantidad de mineral de arcilla cristalina y la cantidad de agua para proporcionar polimerización en donde se combinan dos moléculas de ácido graso monoinsaturado para formar una sola molécula de ácido dicarboxílico.
10. 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el ácido graso monoinsaturado es ácido oleico componente de una mezcla de ácidos grasos animales, comprende en su realización el tratamiento antes indicado, calentando la mezcla de ácidos grasos a una temperatura de, sustancialmente, 180 a 260°C durante un período de, sustancialmente, dos a cuatro horas, y separando al término de la operación la arcilla activada por ácido de la mezcla de ácidos grasos animales mediante filtración y destilando los ácidos grasos monocarboxílicos de un residuo de ácidos grasos policarboxílicos.
15. 3.- Un método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que cuando el ácido oleico constituye el componente comparativamente rico de una materia prima comprende en su realización el tratamiento indicado en la
- 20.
- 25.



- reivindicación 2, a una temperatura de, sustancialmente, 215 a 240°C, durante un período de, sustancialmente, 2 a 6 horas, pero suficientemente prolongado para reducir el equivalente de neutralización del componente polimérico por debajo de 320, agitar la materia prima, el material de arcilla cristalina y el agua durante el período de calentamiento, separar el agua de los ácidos y el mineral de arcilla cristalina después de terminado el tratamiento de calentamiento, filtrar el mineral de arcilla cristalina y separar los ácidos monoméricos de los ácidos poliméricos mediante destilación bajo presión reducida.
5. 10.

4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización, se seleccionan preferentemente como ácidos grasos insaturados, el ácido oleico, el ácido undecilénico, el ácido erúxico, el ácido elaidico y los ácidos grasos animales.

15.

5.- Un método según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado en que particularmente para dimerizar un ácido graso monoinsaturado comprende calentar dicho ácido graso hasta una temperatura, sustancialmente, en la gama de 215-240°C, durante un período de, sustancialmente, 2 a 4 horas en presencia de, sustancialmente, 2-6% de mineral de arcilla cristalina con un pH de 3-5 y alrededor de 1-5% de agua y agitar el ácido graso, el mineral de arcilla cristalina y el agua durante dicho tratamiento, coordinándose la temperatura, el tiempo, la cantidad de mineral de arcilla cristalina y la cantidad de agua para proporcionar la polimerización con lo que se combinan dos moléculas de ácido graso monoinsaturado para formar una sola molécula

20. 25.

de ácido dicarboxílico.

5. 6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado en que también particularmente la dimerización de ácidos grasos monoinsaturados con formación de ácidos grasos policarboxílicos comprende calentar los ácidos grasos monoinsaturados y agitarlos en presencia de un mineral de arcilla cristalina que tiene un pH de 2-7, siendo el peso del mineral de arcilla sustancialmente del 1 al 20% y en especial 2 a 6%, del peso de los ácidos grasos y en presencia continua de una pequeña cantidad de agua del orden de 1-5% del peso de los ácidos grasos hasta que el equivalente de neutralización de los productos polimerizados se reduce en no más de 25 unidades por encima de su equivalente de saponificación, llevándose a cabo la reacción a una temperatura de, sustancialmente, 180-300°C, y en especial 215-240°C, siendo suficientemente elevada la temperatura que se utiliza para promover la reacción al grado especificado, filtrar los ácidos mixtos para separar la arcilla y destilar los ácidos grasos, sin reaccionar del residuo.
- 10.
- 15.
- 20.

7.- Un método para dimerizar un ácido graso monoinsaturado y en especial ácido oleico.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 JUL 1970

p.a.

M.^a LUISA ISERN SUYAS

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

