

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 454922

- classe

XXIV

Giulio Natta e Piero Pino a Milano

Ddp: 6 giugno 1949; Dcs: 8 febbraio 1950

Procedimento per la produzione di esteri di acidi mono e policarbossilici

E' noto che i composti olefinici ed anche gli acidi non saturi possono reagire con ossido di carbonio e con idrogeno in presenza di catalizzatori per formare dei composti aldeidici che possono successivamente venire ossidati ad acidi dai quali per esterificazione con alcoli è possibile ottenere degli esteri e dei poliesteri. E' pure noto che certi composti olefinici possono reagire con nichel carbonile ed alcoli per formare direttamente degli esteri di acidi carbossilici. Quest'ultimo procedimento presenta però l'inconveniente di dover usare grandi quantità di nichelio come reattivo e di richiedere l'impiego di acidi per favorire la decomposizione del nichel tetracarbonile. Richiede inoltre un'ulteriore operazione per recuperare il nichelio e ritrasformarlo in nichel tetracarbonile. Tale reazione può essere anche effettuata cataliticamente, ma in tutti questi casi le pressioni indicate sono sempre molto elevate (oltre le 100 at.). Non risulta invece che siano stati trovati dei processi esclusivamente catalitici che permettano di ottenere in una sola operazione dei mono e poliesteri operando a pressione non molto elevata.

Il presente ritrovato consente invece di ottenere in una sola operazione e con alte rese la produzione di esteri di acidi mono o policarbossilici facendo reagire dei composti olefinici o poliolefinici o degli esteri di acidi non saturi con ossido di carbonio ed alcole, con l'impiego di catalizzatori solidi molto attivi contenenti cobalto operan-

do a pressioni più basse di quelle finora indicate.

Contrariamente a quanto è stato osservato da altri, che la reazione avrebbe luogo cataliticamente soltanto a pressioni elevate, è stato ora trovato che la reazione può essere condotta a bassa pressione e risulta cinematicamente poco influenzata dalle pressioni qualora si usi un catalizzatore solido capace di assorbire fortemente l'ossido di carbonio.

Un impiego di pressioni elevate in tale caso può essere utile cinematicamente solo per aumentare la solubilità dell'ossido di carbonio nella fase liquida ed accelerare quindi il rinnovo dell'ossido di carbonio sulla superficie del catalizzatore solido sospeso nella fase liquida. Si è ora trovato che lo stesso effetto può essere ottenuto con una forte agitazione operando a pressioni relativamente basse, ad esempio tra 10 e 100 atm. e che quindi in queste condizioni non è necessario operare alle alte pressioni proposte da altri.

La forte agitazione crea una notevole superficie di contatto tra fase gassosa e liquida ed accelera il processo di diffusione dell'ossido di carbonio tra la fase gassosa ed il catalizzatore sospeso.

Il processo qui descritto consente inoltre di ottenere dei poli-esteri impiegando composti contenenti più di un doppio legame e tale procedimento è nuovo indipendentemente dalle condizioni di pressioni usate.

I composti olefinici impiegati per questo

procedimento non devono contenere più di un atomo di carbonio quaternario legato direttamente a ciascun doppio legame olefinico. Come composti olefinici si intendono qui
5 non solo gli idrocarburi olefinici, le poliolefine della serie alfatrica, ma anche altri composti alifatici organici ossigenati (acidi, esteri, aldeidi, acetali, alcoli ed eteri non saturi), aventi una catena di atomi di carbonio contenente uno o più doppi legami olefinici non uniti a due atomi di carbonio
10 contenente uno o più doppi legami olefinici non uniti a due atomi di carbonio quaternario.

15 Inoltre è necessario che il composto olefinico impiegato presenti una bassa pressione di vapore (ad esempio inferiore ad una atmosfera) alla temperatura alla quale avviene la reazione (100-200°).

20 Nel caso che si impieghino come reattivi degli idrocarburi olefinici o poliolefinici ad alto peso molecolare, ossido di carbonio ed alcole, si ottengono nei prodotti di reazione degli esteri e di acidi carbossilici
25 aventi almeno un atomo di carbonio in più del composto olefinico impiegato.

30 Nel caso invece che si impieghi come reattivo un estere di un acido non saturi della serie alifatica (ad esempio oleato di metile) e lo si faccia reagire con ossido di carbonio od alcole metilico si ottengono, come prodotti di reazione, dei diesteri metilici di acidi bicarbossilici (ad esempio
35 aventi 19 atomi di carbonio). Usando una miscela di oleati e linoleati alchilici si ottengono delle miscele molto complesse di poliesteri.

40 Per reazione dell'oleato di butile o del linoleato di butile e di una loro miscela con CO e alcole butilico si ottengono gli esteri butilici di poliacidi che presentano interesse come plastificanti per resine sintetiche.

45 Usando come materia prima degli idrocarburi olefinici occorre che questi contengano almeno 8-10 atomi di carbonio, affinché la reazione decorra facilmente nel modo voluto, ed in questo caso possono bastare pressioni di ossido di carbonio molto basse (ad esempio tra 10 e 100 atm.).

50 Nel caso invece che si usino come materia prima degli esteri di acidi non saturi, la reazione avviene facilmente anche partendo da esteri di acidi a basso numero di atomi di carbonio (quale il crotonico).
55

60 Affinchè la reazione abbia luogo rapidamente occorre impiegare, oltre ad una forte agitazione, anche catalizzatori molto attivi contenenti cobalto che presentano rispetto a quelli di nichelio il vantaggio di

non dare composti carbonilici volatili. Come catalizzatore si può usare composti di cobalto capaci di fornire con l'ossido di carbonio derivati carbonilici od usare cobalto metallico. Il cobalto metallico ottenuto
65 per decomposizione del formato o per riduzione con ossido di carbonio dell'ossido di cobalto supportato su di un supporto inerte (ad esempio Kieselgur) è un buon catalizzatore.

70 La reazione ha luogo a pressioni di ossido di carbonio superiori alle 10 atm. e preferibilmente operando con un eccesso di alcole rispetto a quello occorrente per la reazione. La temperatura di reazione può
75 essere mantenuta, a seconda della reattività del composto olefinico, tra i 100° ed i 200°. Per gli idrocarburi olefinici sono preferibili temperature vicine a 150°, per gli esteri di acidi non saturi alquanto superiori.
80 Gli esteri di acidi carbossilici così ottenuti del catalizzatore e per sbattimento con acidi diluiti da quella parte del cobalto che fosse eventualmente passata in soluzione. In generale questo trattamento è sufficiente
85 per ottenere dei prodotti incolori o solo molto leggermente colorati. Per distillazione si può separare il composto olefinico e l'alcole che non hanno reagito dal prodotto della reazione che è meno volatile.
90

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di esteri di acidi mono o policarbossilici per
95 reazione di composti olefinici o poliolefinici con ossido di carbonio ed alcoli, caratterizzato dal fatto che il composto olefinico, che deve avere a 150° una tensione di vapore inferiore ad una atmosfera e non deve
100 possedere due atomi di carbonio quaternario legati direttamente al doppio legame olefinico, viene fatto reagire direttamente con ossido di carbonio e con alcole, in presenza di un catalizzatore solido contenente
105 cobalto, a temperature comprese tra 100° e 200° ed a pressioni superiori alle 10 At. operando con fortissime agitazioni nell'interno dell'apparecchio di reazione allo scopo di accelerare la diffusione dell'ossido
110 di carbonio dalla fase gassosa a quella liquida.

2. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il composto olefinico è costituito da esteri
115 di acidi non saturi e che si ottiene, come prodotto della reazione, una miscela di esteri di poliacidi aventi almeno un atomo di carbonio di più dell'estere dell'acido non saturo di partenza.
120

3. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che come composto olefinico si impiega dell'oleato alchilico e che come prodotto di reazione si ottiene una miscela di esteri di diacidi che possono essere impiegati come plastificanti.

4. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che come composti olefinici si usano degli esteri di acidi grassi contenenti acido linoleico e che come prodotto della reazione si ottiene una miscela di esteri di poliacidi molto poco volatili che possono essere usati come plastificanti.

5. Procedimenti secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata in presenza di un forte eccesso di alcole rispetto al quantitativo teoricamente occorrente per la rea-

zione.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore contenente composti di cobalto capaci di fornire con l'ossido di carbonio dei derivati carbonilici.

7. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene cobalto metallico.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene cobalto metallico ottenuto per decomposizione termica del formiato di cobalto.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene del cobalto metallico ottenuto per riduzione dell'ossido di cobalto con ossido di carbonio.