

148871



148871

148871

Memoria Descriptiva
de la
Patente de Introducción

que por 10 años, para España y sus posesiones, se solicita a favor de la Casa CHEMISCHE FABRIK R. BAUMHEIER KOM.-G. S. de nacionalidad alemana, domiciliada en ZSCHOBELLAU BEI OSCHATZ IN SA. (Alemania), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE ÁCIDO SULFÚRICO SOLUBLES EN AGUA DE ACEITES O GRASAS, ÁCIDOS GRASOS O ALCOHOLES GRASOS SIN SATURAR". - - - - -

Memoria descriptiva

5 Ya se conoce el procedimiento de tratar con etilés-
teres de ácido clorosulfónico ácidos grasos sin saturar.
También se conoce el procedimiento de sulfonar ácidos gra-
sos y sus derivados con el producto de la reacción de áci-
do sulfúrico concentrado sobre sales acéticas, pudiéndose
añadir agentes deshidratantes, como ácido fosfórico con-
centrado, anhídrido fosfórico y cloruro de fósforo. Tam-
bién se conoce el procedimiento de tratar ácidos grasos
hidroxilados sin saturar con los productos de la reacción
10 de ácido sulfúrico humeante sobre ácidos grasos inferiores.



148871-

así como el de hacer reaccionar ácidos grasos con el producto de la reacción de ácido acético glacial sobre SO_3 .

Se conoce por fin el procedimiento de añadir grupos alcohólicos como grupos etéricos mediante la reacción de ésteres de ácido sulfúrico sobre ácidos grasos o ácidos grasos sulfónicos.

Según el presente procedimiento se mezclan los aceites o grasas sin saturar, y respectivamente sus ácidos, con ácido sulfúrico sustituido una o dos veces con un resto orgánico. Se condensa luego la mezcla del ácido sulfúrico sustituido sobre el cuerpo graso sin saturar empleando uno o varios agentes de condensación. Como tales se emplean ácido clorosulfónico, oxicloriguro de fósforo, cloriguro de fósforo, cloriguro de aluminio, cloriguro de tionilo, cloriguro de sulfurião, pentóxido de fósforo y más precisamente sólo los o en mezcla. Los substituyentes del ácido sulfúrico pueden ser alcoholos, acilos, arilos, alcarilos y aralcoholos así como sus productos de sustitución, por ejemplo compuestos amino, nitro o halogenados.

La adición de ácido sulfúrico sustituido a la sustancia para hacer soluble en agua puede efectuarse directamente o también de forma que uno o ambos los componentes de la reacción se encuentre en solución, como es en sí conocido. Además, también la condensación subsiguiente puede efectuarse en solución.

Con la reacción del agente de condensación sobre la mezcla de sustancia grasa y de ácido sulfúrico sustituido se obtienen aceites neutros claros muy estables en presencia de álcali, ácido sulfúrico y especialmente de sales de cationes polivalentes, como sulfato de magnesio, que poseen buenas propiedades humectantes y que así pueden, por ejemplo, ser empleados en la industria textil para fi-



nes de dispersión y emulsión, para amasar polvos difícilmente humedecibles y como adición jabonosa y deterderva.

45 Se comprobó además que se obtienen productos más espumosos y deterdervos, de una estabilidad electrolítica por lo menos igual, si en lugar de ácidos grasos se mezclan alcoholes grasos con ácido sulfúrico sustituido una o dos veces con un resto orgánico y se condensa con adición ulterior de uno o varios agentes de condensación. Los ésteres 50 de ácido sulfúrico de alcoholes grasos son ya conocidos como agentes humectantes y deterdervos. También se propuso sulfonar alcoholes grasos por medio de ácidos alcohilosulfónicos, pero en ambos casos los compuestos obtenidos 55 no tienen un número molecular suficientemente elevado para actuar de agentes protectores de las fibras. El segundo procedimiento mencionado tiene además el inconveniente de que hay que trabajar a una temperatura elevada y que, como tienen lugar sólo una eterificación, se pierde el alcohol introducido con el ácido sulfúrico. Además puede ser 60 empleado solo para ácido sulfúrico monoalcohílico y no para ésteres de ácido sulfúrico dialcohílico y arílico. Se verifican pérdidas de alcoholes superiores de gran valor porque se forman diésteres de ácido sulfúrico y éteres mezclados ; de ello resulta disminuido el rendimiento y 65 empeorado el producto.

Si por ejemplo se emplea como agente de condensación ácido clorosulfónico u oleum, el agente de condensación ejerce una acción también sulfonante.

70 Ejemplo 1 :

Se añaden lentamente, removiendo, 160 partes de ácido butilsulfúrico en 80 partes de aceite de ricino. Se agita luego a 40° con 100 partes de ácido clorosulfónico hasta la solubilidad en agua del sulfonato, se pone sobre



75 hielo y se lava con una solución salina hasta que no
tenga ácido. La solución de sal sódica es muy estable en
presencia de ácidos y de buena acción humectante.

Ejemplo 2 :

80 Se mezclan a 5 - 15° 180 partes de ácido trisulfúri-
co de glicerina con 280 partes de ácido graso de aceite de
oliva y se condensa la mezcla a 40° con 200 partes de áci-
do clorosulfónico. Se espera hasta que el sulfonato sea so-
luble en agua, se deja reposar aún 2-3 horas y se neutrali-
za en presencia de solución de sal. El aceite neutro se se-
85 para, es de color claro y muy apto como aceite de avivar
en la tintorería del algodón.

Ejemplo 3 :

90 Se mezclan 112 partes de dimetilsulfato, calentando
ligeramente, con 300 partes de aceite de ricino hasta ob-
tener una solución clara y se enfria luego agitando. En es-
ta emulsión se mezclan luego removiendo a 20°, 350 partes
de ácido clorosulfónico. El sulfonato se pone pronto solu-
ble en agua y es elaborado luego de la manera corriente.
Las sales de cal y magnesia son solubles en agua.

95 Ejemplo 4 :

Se mezclan lentamente, removiendo, 140 partes de áci-
do acetilsulfúrico con 260 partes de ácido ricinólico a
15-20° y se condensa con ácido clorosulfónico. Se sigue re-
moviendo a 30° hasta la solubilidad en agua del sulfonato.
100 Se lava con una solución de hielo y sal de Glauber, se neu-
traliza en la mayor parte, se separa la capa de aceite ca-
si neutra y se acaba de neutralizar.

Ejemplo 5 :

105 Se mezclan intimamente, removiéndolas, a una tempera-
tura inferior a 20°, 94 partes de ácido acetilsulfúrico con
81 partes de aceite de ricino y se sigue removiendo duran-

te algunas horas el producto de la reacción. Se añaden luego a 20° de temperatura, por porciones, 116 partes de ácido clorosulfónico.

110 Durante este procedimiento se mezclan uniformemente, removiendo, 5 partes de cloruro de aluminio y, después de la adición, se deja reposar durante varias horas el producto de la reacción. El producto de la sulfonación es luego cuidadosamente separado y liberado así del exceso de ácido sulfúrico y de iones de aluminio y neutralizado. El aceite neutro de color rojo oscuro, muy viscoso, no revela 115 enturbiamiento alguno con sulfato de magnesio y solución alcalina ni con lejía de mercerización; el algodón se humedece rápidamente en una solución acuosa.

120 El aceite neutro así como el ácido sulfónico del producto de la reacción poseen una notable afinidad con la lana y ejercen por lo tanto una acción protectora de las fibras.

Ejemplo 6 :

125 Se disuelven 64 partes de ortoclorofenol en 50 partes de éter y se hacen reaccionar y se descomponen a 0° con 56 partes de ácido clorosulfónico, en ácido ortoclorofenilsulfúrico. A esta solución se le añaden 128 partes de aceite de ricino y se condensa luego a 40° con 140 partes 130 de ácido clorosulfónico con o sin adición de cloruro de aluminio o de fósforo. Después de algunas horas se neutraliza con lejía sódica. El aceite neutro se separa enseguida cuantitativamente. Es un aceite rojo oscuro que en solución acuosa produce mucha espuma y que es muy estable en presencia de ácidos minerales.

Ejemplo 7 :

135 130 partes de ácido glicolsulfúrico son mezcladas, removiendo bien, a 25° con 200 partes de ácido oleico. Des-



140 pués de breve tiempo se condensa con 35 partes de penta-
cloruro de fósforo aumentando lentamente la temperatura
hasta 45°. Después de dejar reposar 3 horas se lava el é-
ter de ácido sulfúrico por medio de una solución de sal de
145 Glauber y hielo, se neutraliza con amoníaco, se sala con
solución caliente de cloruro de sodio y se separa el aceite
neutro separado de la fase acuosa. Posee una buena esta-
bilidad en presencia de electrolitos.

Ejemplo 8 :

150 Se mezclan 70 partes de dimetilsulfato con 70 par-
tes de alcohol oleínico y se remueven con 100 partes de o-
leum al 20°. Se obtiene un producto bien soluble en agua,
espumoso y humectante que es depurado del exceso de ácido
sulfúrico y neutralizado. Experiencias comparativas con i-
guales cantidades de productos obtenidos con y sin adición
155 de dimetilsulfato muestran el progreso realizado con res-
pecto a los procedimientos hasta aquí conocidos. El pro-
ducto neutralizado, obtenido por medio del dimetilsulfato,
revela un poder humectante considerablemente mayor, la es-
puma que produce es, en estado ácido y neutro, varias ve-
ces superior a la de un producto obtenido sin adición de
dimetilsulfato. El sulfonato con adición de dimetilsulfato
160 es también más fácil de elaborar ya que no es descompuesto
tan fácilmente por los ácidos.

Ejemplo 9 :

165 30 partes de alcohol oleínico son mezcladas con 20
partes de alcohol cresilsulfúrico y 2 partes de cloruro de
aluminio, y removidas a temperatura normal con 40 partes
de ácido clorosulfónico.

La elaboración se efectúa como se ha dicho más arriba.
Se obtiene una pasta adecuada para el lavado de fibras de-
licadas.

170



Como el ácido acetilsulfúrico puede también emplearse el éster de ácido sulfúrico del ácido salicílico.

Ejemplo 10 :

175

En 242 partes de alcohol olefínico fundido se añaden 154 partes de ácido butilsulfúrico. Se condensa luego sulfonando a 40-50° con 100 partes de oleum al 25% hasta que el producto sea bien soluble en caliente en agua. Después de reposar 12 horas se pone sobre hielo y se separa el exceso de ácido sulfúrico. Después de la neutralización se obtiene un sulfonato pastoso blanco-amarillento de olor característico, soluble en agua y estable en presencia de ácidos y sales.

180

Ejemplo 11 :

185

Se disuelven 117 partes de clorofenol en 75 partes de tetracloruro de carbono y se añaden enfriando 105 partes de ácido clorosulfónico de forma que se obtiene una solución de p'-ácido clorofenilsulfúrico. La reacción tiene lugar inmediatamente con tumultuoso desarrollo de ácido clorhídrico. A esta masa de reacción se añaden, removiendo, 117 partes de alcohol olefínico y luego 21 partes de cloruro de aluminio, en frío o en caliente, a elección. Se verifica un fuerte desarrollo de vapores de ácido clorhídrico y la masa antes tenaz se pone muy líquida. Se eliminan mediante lavado las sales de aluminio y se neutraliza. Se obtiene un buen producto muy estable y espumoso de grandes propiedades humectantes.

190

195

Ejemplo 12 :

200

Se remueven 124 partes de ácido acetilsulfúrico a 30° en 71 partes de ácido olefínico y se añaden luego, removiendo lentamente, 20 partes de pentacloruro de fósforo.

Se verifica un fuerte desarrollo de vapores de ácido clorhídrico ; el producto



148871

148871



de la reacción es muy líquido y fácilmente soluble en agua, siendo por lo tanto en su comportamiento parecido más bien al sulfonato del aceite de ricino que al de un ácido graso, ya que estos últimos sulfonatos suelen ser bien solubles sólo en agua caliente.

Ejemplo 13 :

108 partes de cresol son transformadas con 100 partes de oleum a una temperatura de 0-10° en ácido cresilsulfúrico. Se deja luego reaccionar esta mezcla a 20° C sobre 200 partes de aceite de ricino y se condensa luego con ácido clorosulfónico. Después de reposar durante una noche se lava el producto con solución de sal de Glauber y se neutraliza con lejía sódica. Se obtiene un buen aceite neutro estable en presencia de ácidos y de electrolitos.

Ejemplo 14 :

Se hacen reaccionar 140 partes de ácido acetilsulfúrico sobre 100 partes de alcohol oleínico y se condensa luego con 20 partes de ácido clorosulfónico. Se obtiene un buen producto soluble en agua, espumoso y humectante. Tratándolo con solución saturada de sal de cocina se lava luego el producto y se neutraliza con lejía sódica u otra base.

REIVINDICACIONES

Se reivindican :

1). La propiedad y explotación exclusivas de un procedimiento para la obtención de derivados solubles en agua del ácido sulfúrico de aceites o grasas sin saturar, y respectivamente de sus ácidos grasos y de los correspondientes alcoholes grasos, caracterizado por mezclarse los mismos con ácido sulfúrico sustituido una o dos veces con un resto orgánico y condensarse, después de añadir ulteriormente uno o varios agentes de condensación.

14887-1

14887 1



235

2). Un procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado por el empleo de ácido sulfúrico sustituido por grupos alcohólicos, arílicos, acílicos, alcarílicos o aralcohólicos o sus productos de sustitución, por ejemplo grupos halogenarílicos.

240

3). Un procedimiento según las anteriores reivindicaciones caracterizado por constituir esencialmente :

» UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDO SULFURICO SOLUBLES EN AGUA DE ACEITES O GRASAS, ACIDOS GRASOS O ALCOHOLIOS GRASOS SIN SATURAR ».

Consta la presente Memoria descriptiva de nueve hojas numeradas y mecanografiadas, en una sola cara.

Sevilla, 14 de Octubre de 1939, Año de la Victoria.