

mc/

193663

21 JUL



193663

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

a favor de

D^a. Julia ONDIVIELA MOLERO - de nacionalidad española - do-
miciliada en BARCELONA, c/ Muntaner, n^o 231,

por:

" Procedimiento para la obtención de productos que modifican
la relación de tensiones superficiales entre un cuerpo in-
soluble y un medio líquido, especialmente si éste es acuoso

====:OOO:=====

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento
para la obtención de productos que modifican la relación en-
tre las tensiones superficiales de cuerpos insolubles y me-



193663

dios líquidos, especialmente si éstos son acuosos, y que en consecuencia, son apropiados para su uso como humectantes, emulsionantes y detergentes.

5 Este procedimiento, se funda en la sulfonación de monoésteres de polialcoholes y ácidos grasos, saturados o no saturados, conteniendo en su molécula ocho átomos de carbono por lo menos.

10 Para poner en práctica el proceso, se hace actuar sobre el éster del polialcohol, ácido sulfúrico muy concentrado, en presencia de deshidratantes, que pueden ser: un exceso del mismo ácido sulfúrico concentrado, anhídrido sulfúrico, anhídrido acético, ácido clorosulfónico, cloruro de sulfurilo, y en general cualquier reactivo que sea capaz de combinarse con agua en las condiciones en que se lleva a cabo
15 la reacción.

La temperatura de reacción, puede oscilar desde cero grados hasta sesenta grados C. dependiendo ello de la naturaleza del monoéster que se sulfona, y como regla general puede indicarse que la temperatura de la reacción puede
20 ser tanto más elevada cuanto menor sea el grado de insaturación de la cadena carbonada y más suave la acción del deshidratante empleado. La temperatura de trabajo, viene también limitada por el punto de fusión del monoéster que se trabaja, así como por la excesiva viscosidad de la masa. Pero esto
25 puede obviarse mediante el empleo de diluyentes adecuados, los cuales han de tener ante todo la propiedad de no sulfonarse bajo las condiciones en que se efectúa la reacción. Pueden ser utilizados, por ejemplo, el tetracloruro de carbono, tricloroetileno, cloroformo, y otros productos. También pueden
30 emplearse en ciertos casos, catalizadores adecuados, tales como el anhídrido fosfórico y el carbón activado; pero en ge-

21 JUN

193663



neral no es necesario recurrir a ellos.

Se ha encontrado también, que no es indispensable partir de los monoésteres previamente preparados, y que la reacción tiene también lugar de una forma satisfactoria, cuando se utilizan compuestos capaces de combinarse con pérdida de agua, dando lugar a la formación del monoglicérido deseado. Este es el caso de una mezcla de ácidos grasos y un polialcohol, y el de mezclas de poliésteres de ácidos grasos y el correspondiente poliol. Este punto quedará convenientemente aclarado por las consideraciones y ejemplos que siguen.

Los productos así obtenidos, formados por el sulfonato del monoéster de ácidos grasos mezclado con el exceso de ácido sulfúrico y los productos a que ha dado lugar el deshidratante, deben ser neutralizados con una base, previo lavado o prescindiendo de él, y llevados a una forma de presentación que haga fácil su empleo para los distintos usos a que se destina.

En general no es ningún inconveniente que se hallen presentes en el producto terminado, las materias procedentes de la neutralización del ácido sulfúrico o de los deshidratantes empleados, por lo que puede procederse a la neutralización inmediata. Esta puede ser llevada a cabo, por ejemplo, vertiendo el producto procedente de la sulfonación sobre agua helada, y neutralizando después, por adición de una solución de la base elegida. Debe cuidarse, sin embargo, de que no haya elevaciones de temperatura, ya que siempre es posible la hidrólisis del éster orgánico, sobre todo en medio alcalino; es por ello que es conveniente proceder muy lentamente y con buena agitación. A veces puede ser ventajoso el empleo de bicarbonato sódico finamente tamizado, que se añade directamente sobre la mezcla ácida. El inconveniente del gran

193663

21 JUN



aumento de volumen de la masa, debido al desprendimiento de anhídrido carbónico, viene compensado por la desaparición del peligro de alcalinización o sobrecalentamientos parciales.

5 La pasta obtenida, puede ser empleada directamente para la mayoría de los usos a que se destina. Pero para darle una presentación más agradable y hacer más fácil su uso, puede ser llevada al estado de polvo seco, con o sin adición previa de sulfato sódico o fosfato disódico, y secado subsiguiente por cualquiera de los procedimientos empleados para obtener jabones en polvo.

10 En algunos casos especiales puede ser conveniente disponer de producto puro. Puede recurrirse para ello al clásico procedimiento de obtención de las sales de calcio: neutralización con lechada de cal, filtración de las sales cálcicas insolubles, tratamiento con la cantidad calculada de carbonato sódico y filtración o centrifugado del carbonato cálcico formado, con lo que tendremos una solución de la sal sódica del producto prácticamente pura. El producto puede ser separado por concentración y secado posterior.

15 En cuanto a la naturaleza de las reacciones que se desarrollan durante el proceso, por su complejidad, no podemos dar más que una explicación basada en hipótesis, y que no tiene otro objeto que hacer más comprensible la naturaleza del procedimiento que se describe.

25 La presente patente no puede, en modo alguno, ser limitada por la fórmula de constitución que se estima tienen los productos que se describen, ni por las reacciones químicas que se presume que tienen lugar durante la formación de los mismos.

30 Los ácidos grasos que se emplean no son, desde



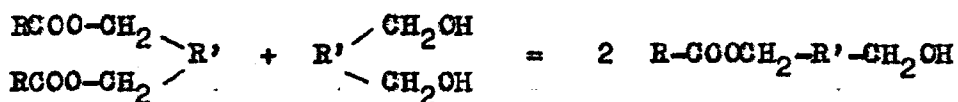
luego, puros, sino las mezclas de varios de ellos y de otros productos orgánicos procedentes del desdoblamiento de las grasas naturales, y ello no permite formular con seguridad las reacciones que tienen lugar ni las fórmulas de constitución de los productos resultantes. Además, es posible que los diferentes productos orgánicos que integran la mezcla que denominados "ácidos grasos naturales" reaccionan de manera diferente con los polialcoholes y el ácido sulfúrico, y precisamente éstas diferencias podrían justificar gran parte de las cualidades del producto final.

Ahora bien, si designamos por R-COOH a una molécula de ácido graso, cualquiera que sea la naturaleza de R, y por CH₂OH-R'-CH₂OH a una molécula de un polialcohol, podremos dar una idea de las reacciones que hipotéticamente tienen lugar.

Haciendo reaccionar una molécula de ácido graso con una molécula de un polialcohol, tendremos:



o bien haciendo reaccionar una molécula de un poliéster con una molécula de un polialcohol:



Ambas reacciones tienen lugar al calentar la mezcla, en presencia de determinados catalizadores, tales como la sosa caústica, el ácido bórico, jabones metálicos, etc., Ahora bien, se ha encontrado que también tiene lugar la formación de monoésteres, como productos intermedios, al tratar una

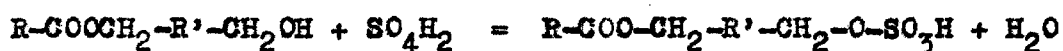
193663

- 6 -

21 Jul 1953



mezcla en proporciones estequiométricas de los productos
 anteriormente citados con ácido sulfúrico, en presencia
 de ciertos deshidratantes, que pueden ser los mismos que
 se han mencionado al tratar de la sulfonación de los monoés-
 5 teres, prosiguiendo luego la reacción en otro sentido, dan-
 do lugar a la formación de un nuevo producto, probablemente
 según la ecuación:



10

producto que al ser neutralizado con un álcali, sosa caústica
 por ejemplo, conducirá a la formación del sulfato doble co-
 rrespondiente:

15



20

Sin embargo parece que éstas reacciones no trans-
 curren tan sencillamente, pues según la naturaleza de los des-
 hidratantes empleados, de las características de la cadena
 carbonada del ácido graso y del régimen de temperaturas segui-
 do, tienen lugar reacciones secundarias que pueden llegar a
 tener gran influencia sobre la naturaleza del producto final.
 Efectivamente, al emplear deshidratantes enérgicos, tales como
 el ácido clorosulfónico, el anhídrido sulfúrico, el cloruro
 25 de sulfurilo, etc., parece que tienen lugar deshidrataciones
 más profundas, que pueden influir considerablemente sobre las
 propiedades del producto final.

25

30

En el caso de emplearse ácidos grasos no saturados,
 al mismo tiempo que tienen lugar las reacciones que se descri-
 ben, habrá fijación de ácido sulfúrico en el doble enlace, con
 la consiguiente formación del correspondiente ácido sulfhi-

193663²¹



droxilado. Y no siempre es indeseable que así ocurra, ya que ello dá lugar a productos con elevado contenido de SO_3 combinado, y que presentan excelentes propiedades como humectantes.

5 Empleando ácidos grasos hidroxilados, el hidroxilo libre es también susceptible de ser esterificado por el ácido sulfúrico, dando productos de buenas propiedades humectantes y emulsionantes. Este parece ser el caso que se describirá en el ejemplo 2º.

10 Ejemplo 1º.— Se parte del producto de la reacción del ácido ricinoleico con el glicol anhidro, esterificados por el conocido procedimiento de calentar la mezcla de los mismos en presencia de catalizadores adecuados y a temperatura relativamente elevada. Para nuestros fines, es
15 utilizable un monoglicólido técnico, cuyo índice de saponificación sea de 165-175, y cuyo índice de yodo esté comprendido entre 68 y 75. La sulfonación se lleva a cabo en un sulfonador de acero inoxidable, con agitador de rastrillos y vis helicoidal. Se cargan 100 Kgrs. de monoglicólido junto con un disolvente inerte, 12 Kgrs. de tricloroetileno,
20 por ejemplo. La mezcla se enfría a cero grados por circulación de salmuera y se introducen lentamente 200 Kgrs. de ácido sulfúrico de 98%, manteniendo la temperatura inferior a 5 grados C. La sulfonación se dá por terminada cuando el
25 producto es soluble en ácido sulfúrico al 6%.

 Inmediatamente se procede al lavado. En un lavador de acero inoxidable, con agitador, se prepara una solución de 100 Kgrs. de hielo 100 Kgrs. de agua y 50 Kgrs. de sal común. Se deja caer lentamente el producto de la sulfonación sobre la mezcla, manteniendo la temperatura inferior
30 a 15 grados C. Se deja luego una hora en reposo, y se decan-

21 JUN



193663

tan las aguas ácidas separadas. En el mismo aparato se procede a la neutralización con lejía de sosa caústica al 30%, hasta un pH = 6'5 aproximadamente, y se lleva a la concentración deseada por adición de agua.

5 El aceite viscoso así obtenido es totalmente soluble en agua y es un buen agente humectante y emulsionante, estable en aguas calcáreas hasta los 35 grados hidrotimétricos, y resistente a los ácidos y a los álcalis diluidos. Substituye a los sulforricinatos con ventaja, en todas sus
10 aplicaciones.

Ejemplo 2º.- Dos moléculas de glicerina anhidra se tratan a temperatura inferior a 50 grados C. con seis veces su peso de ácido sulfúrico fumante conteniendo 13% de anhídrido sulfúrico libre. A continuación, y a la misma temperatura, se añade una molécula de triestearina. Se deja
15 reaccionar hasta que una muestra es soluble en agua caliente con muy débil opalescencia. Se vierte el producto en su peso de agua helada, se eleva algo la temperatura y se decantan las aguas ácidas. Se añade su peso de una solución al 10%
20 de sulfato sódico o sal común, previamente calentada a 80 grados, y se repite el lavado hasta obtener unas aguas de loción prácticamente exentas de ácido sulfúrico. Operando como se ha dicho, los lavados pueden efectuarse con facilidad. El producto así obtenido contiene apreciable cantidad de agua
25 y pequeña proporción de estearina y ácido esteárico libres. Neutralizando con lejía de sosa caústica, se obtiene una pasta susceptible de ser secada y que es un excelente suavizante, humectante y espumante. Recibe especial aplicación en cosmética como emulsionante neutro y como espumante y estabilizador frente a las aguas calcáreas en los jabones para la
30 barba, dando producto de excelente calidad, a lo que ayuda su elevado poder humectante.



193663

Ejemplo 32.- Diez partes en volumen de dietilenglicol, monoesterificado con ácido láurico, se disuelven en 15 partes en volumen de tetracloruro de carbono, y se enfría todo con agua helada. Se añade entonces lentamente una solución de 5 partes en volumen de ácido clorosulfónico disuelto en diez partes en volumen de tetracloruro de carbono. Esta adición se lleva a cabo de manera que la temperatura no se eleve sensiblemente. Cuando ha sido introducida toda la solución de ácido clorosulfónico, se pasa una corriente de un gas inerte para arrastrar el ácido clorhídrico que se ha formado durante la reacción. Finalmente se neutraliza el producto con una solución de sosa caústica u otro álcali, pudiendo entonces ser separado el tetracloruro de carbono por destilación o evaporación. El producto obtenido tiene una gran poder espumante, y a muy pequeñas concentraciones hace descender notablemente la tensión interfacial frente a las grasas y la tensión superficial, presentando cualidades que le hacen apto para ser empleado como detergente y humectante.

Los ejemplos citados no son en modo alguno limitativos, y han sido descritos para aclarar la naturaleza de las reacciones y del modo operatorio seguido así como las propiedades de los productos que se obtienen al variar las condiciones. La neutralización final, puede ser efectuada con cualquier base, y si hemos hecho referencia a la sosa caústica es por ser la más económica y la que dá lugar a productos de más extenso campo de aplicación. Pero en ciertos casos y para exaltar alguna propiedad particular del producto, se puede recurrir a la acción de otras bases, tales como el amoníaco, que facilita productos que deshidratados, son fácilmente solubles en aceites e hidrocarburos, lo que es interesante para la preparación de emulsiones. Para mejorar

21 JU



193663

5 éste poder emulsionante, es también adecuado "equilibrar" la molécula neutralizando con bases orgánicas de elevado peso molecular, como la mono, di o trietanolamina, amilaminas, anilina, quinoleína, dimetil-anilina, etc. Asimismo, al hacer referencia a los polialcoholes, entendemos por tales cualquier substancia polihidroxilada, tales como el ácido tartárico, el ácido múico, ácido sacárico, ácido glucónico, poliglicerinas, ciclosa, galactosa, sorbita, manita, arabita, etc. En ciertos casos será ventajoso económicamente no partir de productos puros, sino de mezclas más fácilmente asquibles. Tal es el caso de las poliglicerinas, en que puede emplearse perfectamente una mezcla de glicerinas polimerizadas, sin necesidad de recurrir a una di o triglicerina pura.

10

15

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la obtención de productos que modifican la relación de tensiones superficiales entre un cuerpo insoluble y un medio líquido, especialmente si éste es acuoso, que consiste en sulfonar mono-esteres de polialcoholes y ácidos grasos, saturados o no, pero que contengan en su molécula por lo menos 8 átomos de carbono, añadiendo al ester, lentamente y agitando, ácido sulfúrico muy concentrado y después de terminada la reacción, verter éste sulfonado bruto en agua helada y neutralizar el producto.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el mono-ester se produce en la misma operación haciendo reaccionar ácidos grasos y un polialcohol o una mezcla de poliesteres de ácidos grasos y el

30

21



193663

correspondiente poliol.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de deshidratantes, tales como el anhídrido sulfúrico, el anhídrido acético u otras sustancias capaces de combinarse con agua en las condiciones de la reacción.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas desde cero grados hasta 60 grados sobre cero, según la naturaleza de los productos reaccionantes, pudiendo emplearse además, diluyentes adecuados que no sufran la sulfonación en las condiciones de la reacción, y/o catalizadores, tales como el anhídrido fosfórico o el carbón activado.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sulfonado bruto se lava vertiéndolo sobre una solución que contenga aproximadamente 100 kg. de hielo, 100 kg. de agua y 50 kg. de sal común, dejando caer lentamente el sulfonado y manteniendo la temperatura a menos de 15°C., después de lo que se decantan las aguas ácidas separadas y se procede a la neutralización con un álcali.

25 6.- Procedimiento para la obtención de productos que modifican la relación de tensiones superficiales entre un cuerpo insoluble y un medio líquido, especialmente si éste es acuoso.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 21 JUN. 1950

P. A.
JOSE M. BOLIBAR
P. P.