



19 MAY.

228602 228602

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a
la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a fa-
vor de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, de nacionalidad
norteamericana, residente en 230 Park Avenue, NEW YORK 17
(N.Y. - EE.UU.), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE ESTERES Y AMIDAS".

228602



5.-

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de metal alcalino, metal alcalinotérreo y sales de amina aromática terciaria de ésteres y compuestos del tipo de amida a partir de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos de amino o hidroxi-alcana.

10.-

La reacción de ácidos grasos, cloruros ácidos grasos y ésteres ácidos grasos con ácidos sulfónicos 2-amino- ó 2-hidroxi-alcana y las sales de metal alcalino de los mismos para producir sustancias activo-superficiales aniónicas como agentes humectantes, desengrasantes, plastificantes y de dispersión ya se conoce. En la Patente de EE.UU. nº 1,932,180 se describen varios procedimientos para la preparación de tales sustancias activo-superficiales. Los procedimientos se dividen en tres categorías, en las cuales

15.-

(1) un ácido graso libre disuelto en una amina alifática se mezcla con un ácido sulfónico de amino-alcana (taurina) y se calienta hasta su ebullición, (2) un éster de alquilo de ácido graso se calienta con la sal sódica de un ácido sulfónico de amino-alcana, y (3) un cloruro ácido carboxílico se trata en medio acuoso con un ácido sulfónico

20.-

2-amino-alcana en presencia de sosa cáustica. Este último procedimiento es el que más se utiliza en la preparación de los agentes activo-superficiales vendidos bajo la denominación de "Igepons".

25.-

La preparación del cloruro ácido carboxílico empleado como intermediario no solamente es peligrosa, sino que exige mucho tiempo y gasto, puesto que requiere el empleo del costoso tricloruro de fósforo. Además, cuando se trata el cloruro ácido con una taurina o una sal de taurina, se obtiene un agente aniónico que contiene una cantidad considerable de sal, v.g., cloruro sódico, lo que resulta sumamente indeseable si se emplea el agente activo-superficial aniónico en fórmulas de pastilla de jabón.

30.-

La presencia de cloruro sódico explica por qué algunos "Igepons" de venta corriente poseen gran higroscopicidad. La separación de la sal libre del "Igepon" es muy costosa.

35.-

La reacción de un ácido graso con un ligero exceso de una taurina, según la precitada patente, resulta en una producción deficiente. El empleo de cantidades equivalen-

La reacción de un ácido graso con un ligero exceso de una taurina, según la precitada patente, resulta en una producción deficiente. El empleo de cantidades equivalen-

22,8602



- 40.- tes de reactivos en esta reacción provoca una notable descomposición de taurina. Con el fin de salvar estos inconvenientes, en la técnica se ha propuesto obtener un producto libre de sal por condensación experimental de un mol de un ácido graso con un mol de una sal de taurina a una temperatura de aproximadamente 220°C., no hallándose ventaja alguna sobre el método de cloruro ácido. Se puede reducir el tiempo de deshidratación si la temperatura, según el ácido graso empleado, se eleva rápidamente a 250-260°C, o más aun en la proximidad del final de la reacción, al utilizar un vacío en torno a 15 mm. de mercurio. Sin embargo, en este caso, una pequeña cantidad del ácido graso se destila con el agua formada durante la reacción de deshidratación. Para favorecer la reacción de deshidratación, se puede agregar aproximadamente un 10% de sulfato sódico anhidrido a la mezcla de reacción. Después de la destilación del ácido graso y del agua formada, el producto final, una vez enfriado, es una mezcla de jabón sólido susceptible de ser pulverizado.

- 60.- Se ha comprobado que las desventajas inherentes a los precitados procedimientos fácilmente pueden ser subsanadas mediante una operación que elimina la preparación y el empleo del cloruro ácido graso, utilizando un tiempo de reacción mucho más corto, y rinde un producto libre de sal. Esencialmente, el procedimiento consiste en calentar un ácido carboxílico con un metal alcalino, metal alcalinotéreo o una sal de amina terciaria de una taurina o de un ácido sulfónico 2-hidroxi-alcana en presencia de un compuesto saturado de boro como catalizador a reducida presión, o en una atmósfera inerte. En efecto, una particularidad y característica crítica del procedimiento reside en que el ácido carboxílico debe ser empleado en exceso respecto de la cantidad molar teórica, v.g., 1.2 para aproximadamente 10.0 moles, preferentemente 1.5 a 2.0 moles del ácido carboxílico, con 1 mol de una sal de una taurina o una sal de un ácido sulfónico 2-hidroxi-alcana. El empleo de un compuesto saturado de boro como catalizador se precisa para conseguir una reacción acelerada. Todas las sales se convierten en el producto final libres de cualquier sal inorgánica. Del mismo modo se puede preparar un producto libre de sal con

19 MAY.

228602



- 80.- una relación molecular de 2 moles de ácido carboxílico para 1 mol de la sal de una taurina o la sal de un ácido sulfónico 2-hidroxialcana. Puesto que se emplea un exceso de ácido monocarboxílico, el producto esencialmente contendrá algún ácido carboxílico libre, pero ninguna sal inorgánica.
- 85.- A consecuencia de ello, el producto final resulta especialmente adaptable a fórmulas para pastillas de jabón, cremas para el cutis, lociones, pomadas, y en productos alimenticios, como agentes espumantes, y otros empleos en los que la presencia de una sal ácida mineral de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o amina terciaria resulte indeseable, según se indicará a continuación.
- 90.- La temperatura de reacción, lo que depende del ácido carboxílico utilizado y el tiempo de reacción deseado, puede variar de 200-320°C. Esta última escala de temperatura se emplea para una breve duración de la reacción, como por ejemplo inferior a 5 minutos, mientras que para un tiempo de reacción más largo, como de 2 horas, se emplea una escala de temperatura de 220-260°C. La condensación o reacción de esterificación puede efectuarse a reducida presión o en una atmósfera inerte. Cuando se emplean reducidas presiones, se prefieren presiones absolutas de mercurio de 10-200 mm. Se pueden emplear presiones inferiores a 10 mm. de mercurio si el ácido graso no es demasiado volátil. Por consiguiente, el vacío dependerá de la volatilidad del ácido carboxílico y la temperatura de reacción.
- 95.- Si la reacción ha de ser efectuada a presión atmosférica, se hace pasar un gas inerte, como nitrógeno, por la mezcla de reacción para favorecer la separación del agua formada.
- 100.- Del mismo modo se puede separar el agua empleando un disolvente inmiscible en el agua, como xileno, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, hidrocarburos clorados, bencenos de alquilo, naftalenos de alquilo, etc. El empleo de disolventes inmiscibles tiene la desventaja de su elevado coste, debido al gasto de recuperación y pérdidas de disolventes y la velocidad de reacción queda afectada por la insolubilidad de la mayoría de las sales ácidas sulfónicas en estos disolventes.
- 105.-
- 110.-
- 115.-

La relación molecular de los reactivos consiste, pues, según se indicó anteriormente, en un ligero exceso molecu-

19 MAY 1951



120.- lar de ácido carboxílico, preferentemente dentro del límite del 20% al 100% de exceso de molécula-gramo de ácido carboxílico para 1 mol de metal alcalino, metal alcalinotérreo o sal de amina terciaria de una taurina o un ácido sulfónico 2-hidroxi-alcana.

125.- También, si se desea obtener una mezcla específica jabonosa de ácido carboxílico de sal taururo acilada (elevado contenido en jabón), puede utilizarse ácido graso adicional para lograr la composición final. Así pues, 10 o más moles de ácido carboxílico pueden utilizarse en combinación con 1.0 ml de taurina, seguido por tratamiento con

130.- un agente alcalino apropiado para producir sales. Por encima del 100 por 100 de exceso de ácido carboxílico, el coste del producto final se eleva ligeramente por mayores exigencias de calor y las elevadas pérdidas de ácido carboxílico.

135.- Por consiguiente, es preferible emplear el ácido carboxílico en proporción del 20 al 50% de exceso de molécula-gramo. En algunos casos, un exceso del 100 por 100 de ácido carboxílico se requiere para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción.

140.- El tiempo de reacción dependerá de la temperatura de reacción y la velocidad de separación de agua. Para los mejores resultados, se prefiere un breve tiempo de reacción utilizando elevada temperatura. Sin embargo, se puede aplicar un tiempo largo de reacción con bajas temperaturas para conseguir un buen rendimiento de producto final. El tiempo, en tal caso, puede variar, no superando un periodo de más de 10 horas. Al utilizar elevadas temperaturas, se puede completar la reacción dentro de 15 segundos a 2 horas.

145.- El compuesto saturado de boro empleado como catalizador varía desde 0.01 a 10% del peso de los reactivos, preferentemente dentro del límite de 0.1 a 3%. Debe hacerse notar que la naturaleza o carácter del compuesto saturado de boro es indiferente, pues en efecto, cualquier compuesto susceptible de formar ácido bórico o productos de des-

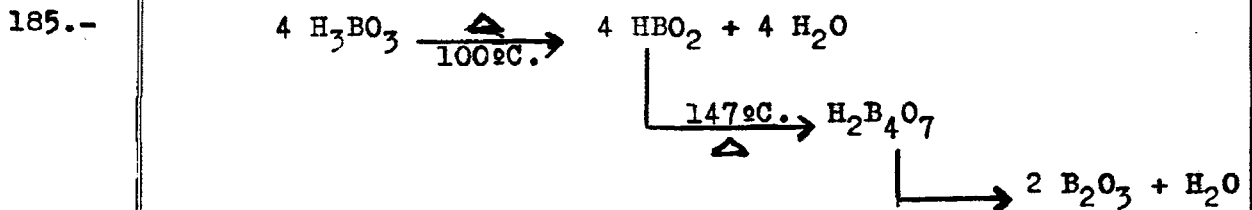
150.- hidratación de ácido bórico empleado durante el proceso de la presente invención es igualmente aplicable. Los compuestos de esta índole comprenden ácido bórico, bórax, ácido flúobórico y sales, y productos de adición de fluoruro de

155.-



- 160.- boro con éter dietílico, agua, alcoholes inferiores, como metanol, etanol, propanol y similares; amoniaco y varias aminas alifáticas y aromáticas, etilamina, anilina, ácidos carboxílicos, v.g., ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido esteárico, y similares; amidas, como acetamida, propionamida y similares; fenoles, tiofenoles, cresoles, naftoles y similares. Se supone que el compuesto saturado de boro opera como molécula de tipo coordinador, así como catalizador de deshidratación. No obstante, no se ha determinado si la catálisis tiene lugar sobre las partículas del catalizador o si algo del catalizador se disuelve en la mezcla de reacción. Sin tener en cuenta el fenómeno que se produzca, la presencia de un compuesto saturado de boro como catalizador en el procedimiento de la presente invención, resulta esencial porque acelera notablemente la velocidad de reacción, permitiendo la continuidad del mismo. Además, el catalizador impide la descomposición de la taurina. Esto es de suma importancia, dado que la descomposición de la taurina aumenta notablemente el costo del procedimiento y produce mal olor en el producto. En la práctica, resulta preferible emplear ácido bórico, por ser fácilmente asequible a bajo precio.
- 165.-
- 170.-
- 175.-
- 180.-

Asímismo se sabe que el ácido bórico se deshidrata formando los siguientes compuestos (anhidridos de ácido bórico):



190.- y dado que ninguna catálisis apreciable durante la reacción se produce bajo 130°C., resulta posible que $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ó B_2O_3 ó una mezcla de estos sean los verdaderos catalizadores.

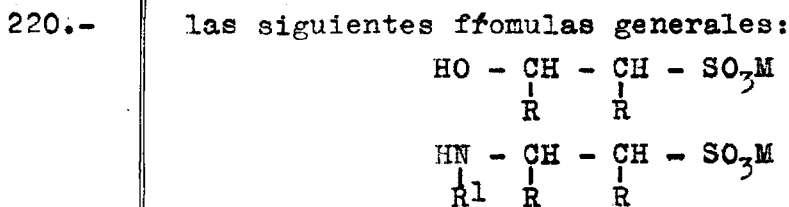
195.- Como ejemplos de ácidos carboxílicos que pueden emplearse durante la condensación o reacción de esterificación pueden utilizarse cualesquiera ácidos carboxílicos de por lo menos 6 átomos de carbono saturados, no saturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos cíclicos, no importa la naturaleza o carácter del ácido mientras contenga un grupo de ácido carboxílico. Los ácidos de este tipo que pueden

228602



- 200.- utilizarse incluyen los siguientes: ácido caproico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido de talloel, ácidos de talloel hidrogenados, ácidos de sebo hidrogenados, ácidos nafténicos, ácidos abietínicos, ácidos benzoicos de alquilo, como ácido dodecilbenzoico, ácido nonilbenzoico, ácido octilbenzoico, ácidos alquilnaftoicos, como ácido nonolnaftoico; ácidos de oxo-alcoholes y aldehidos, ácidos de fracciones de petróleo oxidadas, etc. Las mezclas ácidas de
- 205.- varios aceites animales y de plantas naturales, como de oliva, de sebo, de ricino, de cacahuet, de coco, de soja, de semilla de algodón, de ucahuba, de linaza; aceites de pescado, como de bacalao, de arenque, de Menhaden, etc.; pata de buey, esperma, palma, maíz, manteca, babassu, capoc, cañamón, mostaza, semilla de caucho, nabina, cartamo, sésamo,
- 210.- etc., pueden ser también empleadas.
- 215.-

Las sales de ácido sulfónico 2-amino-alcana y las sales de ácido sulfónico 2-hidroxi-alcana que se condensan con los precitados ácidos carboxílicos se caracterizan por las siguientes fórmulas generales:



- 225.- en las que R representa hidrógeno, metil o etil, R¹ representa hidrógeno o un radical hidrocarburo, teniendo de 1 a 20 átomos de carbono, v.g., metil, etil, propil, butil, amil, hexil, ciclohexil, fenil, heptil, octil, dudocil, oleil, linoleil, estearil, abietinil, etc., y M representa un metal alcalinotérreo, v.g., calcio, magnesio, bario, metal alcalino, v.g., litio, sodio, potasio, o una amina terciaria, v.g., trioctilamina, N,N-difenilmetilamina, N,N-dimetiloctadecilamina, etc. De igual modo pueden utilizar seaminas secundarias altamente impedidas, especialmente
- 230.- las que no suelen formar fácilmente amidas con ácidos grasos.
- 235.-

Como ejemplos de ácidos sulfónicos 2-amino-alcana y ácidos sulfónicos 2-hidroxi-alcana, que reaccionan en la forma de sus sales con los citados ácidos carboxílicos pa-

228602



240.- ra formar agentes activo-superficiales aniónicos, se ilustran los siguientes:

Acidos sulfónicos 2-amino-alcana

- Taurina
- Ditaurina
- 245.- N-metil taurina
- N-metil ditaurina
- N-etil taurina
- N-propil taurina
- N-isopropil taurina
- 250.- N-butil taurina
- N-isobutil taurina
- N-terc.-butil taurina
- N-amil taurina
- N-hexil taurina
- 255.- N-ciclohexil taurina
- N-fenil taurina
- N-heptil taurina
- N-octil taurina
- N-dodecil taurina
- 260.- N-oleil taurina
- N-linoleil taurina
- N-estearil taurina
- N-abietinil taurina
- N-dihidroabietinil taurina
- 265.- N-metil-2-metil taurina
- N-metil-2-etil taurina
- N-metil-1,2-dimetil taurina

Acidos sulfónicos 2-hidroxi-alcana

- Acido isetiónico
- 270.- Acido sulfónico 2-hidroxi-propano
- Acido sulfónico 2-hidroxi-2-butano
- Acido sulfónico 2-hidroxi-1-butano

275.- Los citados ácidos sulfónicos 2-amino-alcana y ácidos sulfónicos 2-hidroxi-alcana se emplean en la forma de sus sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, etc., o de amina secundaria o terciaria. Las sales se preparan fácilmente por neutralización del ácido con una cantidad equivalente de un metal alcalino, metal alcalinotérreo, hidróxido ó carbonato o aminas secundarias o terciarias alifáticas o



280.-

aromáticas, como por ejemplo:

228602

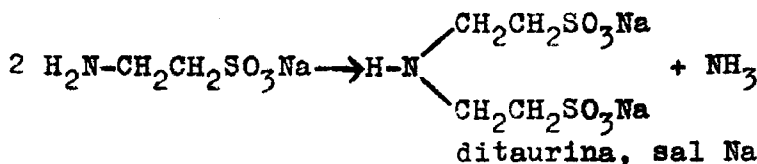
- N,N-difenilmetilamina
- trioctilamina
- N,N-dimetilododecilamina
- N,N-dioctodeciletilamina
- N,N-dihexadecilmetilamina

285.-

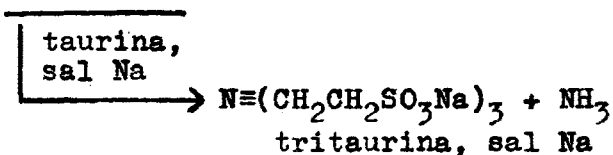
Las sales de taurina y sales de ácido sulfónico 2-hidroxialcana pueden ser utilizadas como soluciones acuosas o como polvos secos. En el primer caso, el agua se separa durante la reacción en presencia de ácido carboxílico. El ácido carboxílico favorece la estabilización de las taurinas. En ausencia de ácido carboxílico, el calentamiento de las taurinas a elevada temperatura produce la evolución de una amina o amoniaco para formar di- ó tri-taurinas:

290.-

295.-



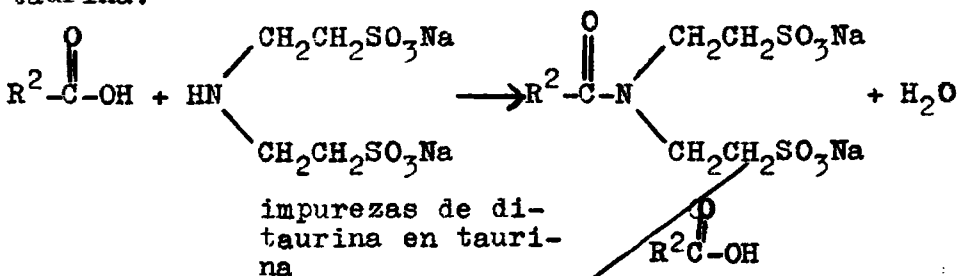
300.-



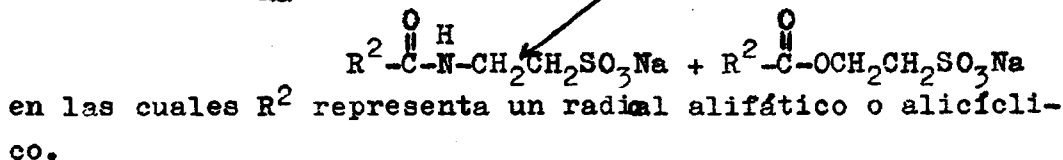
En vista de los elevados rendimientos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención, se supone que las siguientes reacciones también tienen lugar además de la reacción principal del ácido carboxílico con la taurina:

305.-

310.-



315.-



De modo idéntico la tritaurina podría reaccionar para formar una molécula de amida aniónica, dos moléculas de éster aniónico y una molécula de agua.



228602 MAY 5 1958

- 320.- Los productos obtenidos por este procedimiento son valiosos agentes activo-superficiales aniónicos, y poseen gran variedad de usos comerciales. La propiedad más sobresaliente de estos productos es su gran actividad en superficies e intersuperficies que favorece su empleo en un amplio campo de la técnica. Por ejemplo, pueden ser utilizados como agentes humectantes, espumantes o de lavado en el tratamiento y elaboración de textiles; para convertir sustancias líquidas o sólidas que "per se" son insolubles en el agua, como hidrocarburos, alcoholes superiores, aceites, grasas, ceras y resinas, en emulsiones cremosas, soluciones claras, o finas dispersiones estables; para la carbonización, para la coloración, para el empaste de colorantes, para operaciones de abatanado, encolado, impregnado y blanqueado, como agentes desengrasantes en agua dura, en procedimientos de curtido y mordentado, para la coloración de acetato con colorantes insolubles, para la preparación de colorantes en su forma finamente dividida, para polvos colorantes dispersibles, para producir espuma de extintores de incendio, como medio para mejorar el poder absorbente de cuerpos fibrosos y como medio de reblandecimiento de cueros y pieles.
- 325.- Además, estos productos son valiosos emulgentes para composiciones insecticidas y pulverizadores agrícolas, como DDT, 2,4-D, toxafeno, clordana; como pulverizantes latentes o de aceite mineral, sulfato de nicotina, metoxiclor, etc., y son dispersantes eficaces para polvos pesticidas, como los que contienen los citados tóxicos.
- 330.- Estos productos, de igual modo, son valiosos para su empleo como aditivos en productos de petróleo, como fuel-oils, aceites lubricantes, grasas, y como aditivos del agua o la salmuera empleada para la recuperación del aceite de estratos petrolíferos por la técnica de inundación.
- 335.- Otros usos valiosos se refieren a su empleo en composiciones limpiametales, composiciones de limpieza en seco, aditivos, cauchos crudos, inhibidores espumantes para emulsiones de cuacho crudo sintético, agentes de flotación espumantes, aditivos para materiales de construcción de carreteras, como agentes para el arrastre de aire del hormigón y cemento, aditivos para composiciones de asfalto, plastificantes y modificantes para plásticos de vinilo, resinas
- 340.-
- 345.-
- 350.-
- 355.-



- 360.- alquídicas, resinas fenol-formaldehído y otros materiales plásticos del tipo polimérico, para su incorporación a adhesivos, pintura, linóleo, para su incorporación a agentes de enlace empleados en distintos materiales aislantes y en construcción, como medios refinadores en digestores de lana durante la preparación de pulpa, como aditivos a lechadas de pulpa en operaciones de batido para impedir la espuma y asimismo para favorecer la operación de batido en la fabricación del papel, y como medio en la preparación de material absorbente viscoso.
- 365.-
- 370.- Del mismo modo pueden utilizarse los productos como emulsores para la polimerización de emulsiones, como agentes de mercerización, agentes humectantes, agentes rehumectantes, agentes de dispersión, detergentes, agentes de penetración, agentes plastificantes, dispersores de jabones cálcicos, agentes lavaplatos, agentes antiestáticos, desinfectantes, insecticidas, agentes contra la polilla, bactericidas, fungicidas y biocidas. Pueden utilizarse también como agentes antiempañantes, aplicables sobre el vidrio y otras superficies donde la acumulación de una neblina acuosa resulte perjudicial. También son útiles en la industria del rayón como aditivos al material absorbente o al baño de hilado y para favorecer la clarificación del rayón viscoso. Aplicados a los fluidos hidráulicos, mejoran las características de viscosidad.
- 375.-
- 380.-
- 385.- Los productos son de especial utilidad para el fraccionamiento de emulsiones de petróleo. Pueden ser utilizados para el fraccionamiento de emulsiones de petróleo crudo y agua salina, según se obtiene de los pozos petrolíferos, o para impedir emulsiones de agua-en-aceite resultantes de la acidificación de pozos petrolíferos por la introducción del agente dentro del pozo, o para fraccionar o impedir emulsiones que pudieran resultar de un procedimiento por inundación de agua para la recuperación del petróleo de estratos petrolíferos. Del mismo modo pueden ser utilizados para el fraccionamiento de emulsiones encontradas durante un procedimiento de refinación de petróleo.
- 390.-
- 395.- Son útiles como inhibidores de corrosión, como inhibidores de oxidación, en la protección de metales, en especial de metales ferrosos, en baños limpiadores de metales

28602¹⁹



400.- ácidos, en composiciones limpiadoras ácidas y en baños de electrochapado. Otros usos valiosos son los de disolventes, o en composiciones disolventes, como agentes limpiadores para pinceles y brochas, como aditivos para pinturas, lacas y barnices, como lubricantes, como grasas y agentes de empaquetadura.

405.- Los productos pueden ser utilizados en la preparación de cremas para el cutis, lociones, pomadas y otros preparados cosméticos como fijadores de ondas del cabello, cremas para afeitar, champús, dentífricos, etc.; también pueden ser empleados en productos alimenticios como agentes espumantes, agentes emulsores y agentes reblandecedores.

410.- Pueden ser empleados como medios para el acondicionamiento del suelo, como auxiliar para el rectificado, fresado y elaboración de metales, bien sea en solución acuosa, emulsiones o en aceites, como medio para la fijación de colorantes para cueros y fibras naturales o sintéticas, como en la coloración nivelada de fibras, como auxiliar para estimular el crecimiento de las plantas, como aditivo del cemento para mejorar la fuerza del hormigón resultante, o para mejorar su tiempo de endurecimiento y su resistencia a la congelación y descongelación o desconchado, y como medio de curación y penetrantes para su empleo en fertilizadores.

415.- Los siguientes ejemplos ilustrarán aun más la naturaleza del procedimiento perfeccionado, el cual, no obstante, no queda limitado por los mismos; indicándose en ellos todas las partes por peso.

420.- Los dos siguientes ejemplos utilizan los componentes reactivos sin catalizador, y se dan a título de comparación. El Ejemplo I puede considerarse como exponente de las condiciones de reacción óptimas, sin el empleo de catalizador. El Ejemplo II indica los rendimientos pobres obtenidos sin catalizador a elevada temperatura.

Ejemplo I

425.- En un matraz de 250 cc. con tres tubuladuras, provisto de agitador, tapón y salida hacia un vacío de aspirador se colocaron 11.8 partes de taururo de metilo sódico y 26.4 partes de ácido esteárico. El matraz se colocó dentro de un baño de aceite controlado termostáticamente a 220°C. y mantenido a esta temperatura durante 10 horas con agitación

430.-

435.-



228602

440.-

y bajo vacío de aspirador. El producto, fundido a 220°C., se enfrió, y la masa curtida, cerosa y frágil resultante se descascaró. El peso del producto final era de 36.3 partes, y el análisis del mismo indicó una actividad del 65%. Esto corresponde a una conversión del 90% de la ataurina metflica a N-estearoil taurina, sal Na.

445.-

El análisis del producto es el siguiente:

N-estearoil taurina, sal sódica

Agente activo superficial aniónico "Igepon"	65%
Acido esteárico	26.9%
Taurina metflica, sal sódica	1.5%
Producto de descomposición de ácido esteárico	3.7%
Otro (por diferencia)	2.9%

450.-

455.-

La determinación del agente activo-superficial aniónico activo en el precitado análisis se hizo por el método de azul metileno descrito en Nature 160, 759 (1947) y Trans. Faraday Soc. 44, 226-239 (1948). La determinación de ácido esteárico se hizo por extracción con éter de petróleo y titración del residuo de éter de petróleo. La sal sódica de taurina metflica se determinó por titración de la solución que se había extraído con éter de petróleo para separar el ácido graso y los demás componentes (por diferencia) se determinaron del peso del residuo de éter de petróleo sustrayendo el ácido esteárico.

460.-

465.-

Ejemplo II

470.-

En un cubilete se colocaron 36.8 partes (0.2 equivalente a amino) de sal sódica de taurina metflica cruda y 85.2 partes (0.3 mol) de ácido esteárico. El contenido del cubilete se calentó hasta fundirse bajo intensa agitación. 6.66 partes de la mezcla agitada se colocaron en un tubo de ensayo de 8", y el contenido se calentó en un baño metálico de Wood, que se reguló a 300°C. durante 10 minutos mientras se mantenía el contenido del tubo bajo presión absoluta de mercurio de 25 mm.

475.-

El producto se analizó por el método de azul metileno, como en el Ejemplo I, El porcentaje de conversión a N-estearoil taurina, sal sódica, fué del 52.3% basado sobre el contenido de amino al principio. Se obtuvo el 99% del exceso

228602
1954
5 CENTIMOS

480.- teórico de ácido graso (determinado por extracción con éter de petróleo y titración cáustica.

Este Ejemplo claramente ilustra que, a pesar de una temperatura más elevada, que se supone dará una reacción más rápida, se obtuvo un rendimiento más pobre.

485.- Los siguientes ejemplos demostrarán los resultados obtenidos por el procedimiento en el que un compuesto saturado de boro se emplea como catalizador.

Ejemplo III

490.- Este ejemplo es similar al Ejempló I, con excepción de la adición de ácido bórico como catalizador, y un tiempo de reacción más breve.

Los siguientes materiales se mezclaron íntimamente y fundieron en un cubilete por agitación a 140°C.

495.- 36.8 partes (0.2 mol) de sal sódica de polvo de taurina metflica (no completamente secada), 85.2 partes (0.3 mol) de ácido esteárico y 3.66 partes de ácido bórico. 7.44 partes de la fusión se agregaron a un tubo de ensayo y colocaron bajo vacío desde un aspirador de agua. 20.30 mm. de presión absoluta de mercurio. El tubo de ensayo se colocó en un baño de aceite regulado a 220°C. durante 2 horas. Hubo una evolución vigorosa de agua durante el periodo de reacción.

500.- El análisis para el componente activo superficial aniónico por el método de azul metileno indicó que el producto contenía 0.01055 mol de surfactante aniónico. Esto corresponde a 89.1% de conversión de taurina metflica en surfactante. El producto era ligeramente curtido y apareció casi blanco al ser reducido a polvo.

Ejemplo IV

510.- Acido esteárico y polvo de taurina metflica (sal sódica) se mezclaron en la relación de 1.5 moles de ácido esteárico por 1 mol de polvo de taurina metflica. A 5.89 partes de la mezcla en un recipiente de vidrio se agregaron 0.18 partes de ácido bórico, y la mezcla resultante se calentó a 280°C. durante 18 minutos bajo presión absoluta de mercurio de 25 mm. Se obtuvo el 97.4% de conversión de taurina metflica en surfactante aniónico por análisis de azul metileno. El ácido graso se extrajo y tituló. La titración mostró el 99% de ácido graso no reaccionado recuperado. Una

515.-

228602

19 MAY. 1955



520.- reacción de amidificación similar a la anterior, pero sin catalizador de ácido bórico indicó notable descomposición de taurina metílica a 260°C., resultando en un producto obscuro obtenido con rendimiento pobre.

Ejemplo V

525.- En un matraz de 500 cc. con cuatro tubuladuras provisto de agitador, condensador (hacia abajo) y termómetro se colocaron 66 partes (0.3 mol) de ácidos grasos de coco estabilizado, 36.83 partes (0.2 mol) de polvo de taurina metílica, (87.4% de taurina metílica basada en amina tritratable) y 5.14 partes de ácido bórico, C.P. (5% de la carga). El contenido del matraz se calentó de 2.22 a 2.32°C. durante 1 hora con agitación a presión absoluta de mercurio de 20 mm. Se obtuvo 99.72 partes de un producto ligeramente curtido. El análisis para surfactante aniónico por el método de azul metileno indicó 1.96 milimoles por gramo, o 97.6% de conversión de taurina metílica a surfactante. El producto espumaba bien en el agua, y dió una buena dispersión de jabón cálcico. (utilizando oleato sódico en agua dura).

530.-

535.-

Ejemplo VI

540.- En un matraz de 2 litros que estaba provisto de un eficaz agitador, termómetro y condensador de aire, dirigido hacia una salida de vacío se colocaron 423 partes (1.5 moles) de aceite oleico C.P., 170.3 partes (1.0 equivalente de amino), de polvo de taurina crudo parcialmente secado (que contenía alguna sal sódica, ácido isetiónico) y 17.8 partes de ácido bórico de grado reagente. El contenido del matraz se calentó bajo vacío parcial a 250°C., y se mantuvo a 256-258°C., a presión absoluta de mercurio de 35 mm. durante 2 horas. El producto final, que pesaba 569.5 partes, era un sólido blando ligeramente parduzco al dejarlo enfriar a la temperatura ambiente. El análisis para surfactante aniónico por el método de azul metileno indicó 1.79 milimoles por gramo. Esto corresponde a ligeramente más del 100% de rendimiento al ser multiplicado por el peso del producto final (1.02 moles de surfactante de 1.0 equivalente de taurina). El producto poseía un buen poder de dispersión de jabón cálcico.

545.-

550.-

555.-

228602^{19 MM}



560.-

Ejemplo VII

En un vaso de resina de 4 litros equipado de un eficaz agitador, termómetro y calentador de aire, con una línea de vacío, se colocaron 607.7 partes (3.3 equivalente de amino total) de sal sódica, taurina metílica seca pulverizada, 1347.9 partes (4.95 equivalente) de ácidos grasos de sebo y 39.1 partes (0.645 mol) de ácido bórico. La mezcla se calentó con agitación bajo vacío parcial a 225°C., y luego, durante 2 horas, a 225°C. El producto era un sólido curtido duro al enfriar. El análisis indicó el 87% de conversión de amino total en la taurina inicial en surfactante aniónico.

565.-

570.-

Ejemplo VIII

En un tubo de ensayo se colocaron 1.57 partes (0.01 mol) de 95% de sal sódica, 2-hidroxi-etano sulfonato, 4.26 partes (0.015 mol) de ácido esteárico y 0.117 partes de ácido bórico. El tubo de ensayo se colocó dentro de un baño de aceite regulado a 240°C. El tubo de ensayo se evacuó a 20 mm. de mercurio, y se mantuvo el vacío durante el calentamiento del tubo en el baño por espacio de 2 horas. Hubo vigorosa evolución de gas (vapor H₂O) durante este periodo. El rendimiento del sólido curtido obtenido era de 5.623 partes.

575.-

580.-

Los contenidos del tubo se enfriaron y analizaron por el método de azul metileno. Se encontró 1.650 milimoles de surfactante aniónico por gramo de muestra. Esto corresponde a 92.8% de conversión de la sal ácida sulfónica 2-hidroxi-etano.

585.-

El segundo experimento se efectuó de modo idéntico al anterior, con excepción de que no se agregó ácido bórico. El rendimiento fué de 5.70 partes de producto. Se encontró 0.3056 milimoles de surfactante aniónico por parte de producto (17.4% de conversión de sal sódica, 2-hidroxi-etano sulfonato en surfactante).

590.-

Ejemplo IX

Un equivalente de taurina metílica (polvo) y 1½ equivalentes talloel refinado se calentaron a 250°C. en presencia de 12 partes de ácido bórico durante 2 horas bajo presión absoluta de mercurio de 25 mm. para dar un producto surfactante aniónico crudo.

595.-



228602

600.-

Ejemplo X

Un equivalente de taurina, sal sódica y $1\frac{1}{2}$ equivalentes de ácidos nafténicos comercialmente asequibles se calentaron a 250°C. durante 2 horas bajo presión absoluta de mercurio de 25 mm. en presencia de 10 partes de ácido bórico, para dar una mezcla de ácidos nafténicos- surfactante aniónico.

605.-

Ejemplo XI

Un equivalente de taurina butílico acuoso, sal sódica, se concentró en una lechada bajo vacío, y se agregaron $1\frac{1}{2}$ equivalentes de ácido láurico y 0.2 mol de ácido bórico. La mezcla se calentó hasta pasar al estado líquido, y se redujo gradualmente la presión a 35 mm. de mercurio mientras se calentaba a 220°C. La mezcla se agitó a presión absoluta de mercurio de 35 mm. durante 2 horas, manteniendo la temperatura en 220°C. El producto final en agua resultó ser una solución espumosa.

610.-

615.-

Ejemplo XII

En un vaso de resina de 4 litros, provisto de un eficaz agitador, termómetro y corto condensador de aire unido a un separador y la línea de vacío, se colocaron 1.365 partes (5.302 moles) de ácido palmítico, 652 partes (3.537 moles de amino total o 2.9 moles de amino secundario) de taurina metílica secada de pulverización, sal sódica, y 40 partes (0.646 mol) de ácido bórico. La mezcla se calentó a 225°C., reduciendo gradualmente la presión a 15.25 mm. de mercurio. La mezcla se agitó luego a 220°C. durante 2 horas. El producto final, que pesaba 1950.4 partes se vertió en bandejas planas para su solidificación. El producto, de ligero color parduzco, se redujo a continuación en una trituradora de martillos a un polvo de un color muy claro. El análisis para surfactante aniónico por el método de azul metileno indicó el 92.8% de conversión basado en amino total en la taurina metílica. El análisis para ácido graso por titración cáustica de éter de petróleo extractable indicó que se recuperó el 60% del exceso teórico de ácido graso.

620.-

625.-

630.-

635.-

Ejemplo XIII

En un cubilete se colocaron 36.8 partes (0.2 equivalente de amino) de taurina metílica, sal sódica, y 85.29 par-



640.- tes (0.3 mol) de ácido esteárico. El contenido del cubi-
lete se calentó hasta su fundición y agitó íntimamente.
6 partes de la mezcla agitada y 0.18 partes de ácido bórico
se colocaron en un tubo de ensayo de 3 pulgadas. El tu-
bo se introdujo en un baño de aceite controlado a 280°C. du-
rante 10 minutos bajo una presión absoluta de mercurio de
25 mm. El producto se analizó por el método de azul meti-
leno para surfactante aniónico, y se extrajo con éter de
petróleo para determinar la cantidad recuperada de ácido
graso.

650.- % de conversión = 90.4% basada en amino total en la
taurina cruda
% de recuperación de ácidos grasos = 98% basado en
titración cáustica de éter de petróleo ex-
tractable

655.- Un segundo experimento efectuado según se describió an-
teriormente dió una conversión del 99% basado en el método
de azul metileno. Otros posibles catalizadores fueron uti-
lizados y comparados con compuestos saturados de boro en la
reacción de condensación entre ácido esteárico y taurina me-
tálica. Los resultados obtenidos se indican en la siguien-
te tabla:

Tabla

Catalizador	Cantidad de catalizador ⁺	% de conversión a 2 horas a 225°C.	Surfactante aniónico, 10 min. a 280°C.
665.- Ninguno	Ninguna	75	58
Acido bórico	2%	91	99
NaHSO ₄	2%	66	52
CaSO ₄	2%	77	48.5
Al ₂ O ₃	2%	74	57
670.- Tripoli-fosfa- to sódico	2%	80	61
SnCl ₂	2%	67	47.5
ZnCl ₂	2%	68	39
SiO ₂ (silica gel)	2%	72	57
675.- Bórax	2%	-	83
B ₂ O ₃	2%	-	69

+ Como % de peso del peso de ácido esteárico más el peso del
polvo de taurina metálica cruda.

Resulta claramente manifiesto, por la precedente tabla,

228602¹ 9 MAY 1955



680.-

que los mejores resultados se obtienen cuando se emplea un compuesto saturado de boro como catalizador, y que el % de conversión de los co-reactivos a agente activo-superficial aniónico (surfactante) resulta eficaz en breves periodos de tiempo y elevadas temperaturas y largos periodos de tiempo a bajas temperaturas.

685.-

Ejemplo XIV

Una décima de molécula-gramo de polvo de sal sódica, N-etil-aurina se mezcló con 0.2 moléculas-gramo de ácido cáprico y 1.5 gramos de ácido bórico que se calentó con agitación a 225°C. La presión se redujo gradualmente a una presión absoluta de mercurio de 100 mm. durante un periodo de una hora, y entonces se calentó durante hora y media con agitación bajo presión absoluta de mercurio de 100 mm. El producto final, que contenía algún ácido cáprico sin reaccionar, dió una excelente solución espumante en agua.

690.-

695.-

Ejemplo XV

A 5.08 partes de una solución acuosa que contenía 0.01 mol de sal sódica, N-butyl taurina, se agregaron 4.25 partes (0.015 mol) de ácido esteárico y 0.12 partes (0.002 mol) de ácido bórico. La lechada se calentó en un tubo de ensayo a 100°C. bajo vacío hasta que se hubo separado casi toda el agua. El tubo ahora se colocó en un baño de aceite regulado a 280°C. El contenido del tubo se colocó bajo vacío de aspirador de agua (presión absoluta de mercurio de 20-30 mm.) y luego se calentó en el baño durante 10 minutos. El tubo se quitó del baño, y el peso del producto obtenido era 6.209 partes.

700.-

705.-

Un segundo experimento se realizó de modo idéntico que el anterior, excepto que no se utilizó catalizador de ácido bórico. El análisis de los dos productos por el método de azul metileno indicó que el producto de reacción catalizado por ácido bórico contenía casi dos veces la cantidad de agente activo-superficial aniónico que el producto de reacción, obtenido sin ácido bórico.

710.-

715.-

Ejemplo XVI

A 0.1 gramo-equivalente de sulfonato 2-hidroxi-propano sódico se agregó 0.2 gramo-equivalente de resina de madera. La mezcla se agitó a 260°C. durante 3 horas bajo presión absoluta de mercurio de 25 mm. El producto dió soluciones

19 MAY. 1950
228602



720.- detergentes de poca espuma en agua.

Ejemplo XVII

725.- A 1.697 gramos de sal cálcica cruda de N-metil taurina (conteniendo 0.01 molécula-gramo de sal cálcica de N-metil taurina) en un tubo de ensayo se agregaron 4.26 gramos (0.015 mol) de ácido esteárico y 0.12 gramos (0.002 mol) de ácido bórico. La mezcla se calentó en un baño de aceite regulado a 280°C. durante 10 minutos, manteniendo el contenido del tubo bajo un vacío de presión absoluta de mercurio de 20-30 mm. El producto de reacción pesaba 5.493 gramos.

730.- Un segundo experimento se efectuó de modo idéntico al arriba indicado, a excepción de que no se utilizó ácido bórico.

735.- El análisis de ambos productos por el método de azul metileno indicó que el producto catalizado con ácido bórico contenía aproximadamente el doble de agente activo-superficial aniónico que el producto no catalizado.

Ejemplo XVIII

740.- A 0.01 mol de sulfonato 3-metilamina-2-butano sódico (N-metil-1,2-dimetil taurina, sal sódica) en un tubo de ensayo se agregaron 0.02 mol de x-dodecilbenzoico ácido y 0.002 mol de ácido bórico. La mezcla se calentó en un baño de aceite a 250°C. durante 2 horas, manteniendo el contenido del tubo a una presión absoluta de mercurio de 20-30 mm. El producto de reacción dió una solución espumante en agua.

745.- Ejemplo XIX

750.- A 0.01 mol de sulfonato 3-hidroxi-2-butano en un tubo de ensayo se agregaron 0.015 mol de ácido mirístico y 0.002 mol de ácido bórico. El tubo se calentó durante 15 minutos en un baño de aceite a 280°C., manteniendo el contenido del tubo bajo vacío de presión absoluta de mercurio de 20-50 mm. para favorecer la separación del agua. El producto de reacción dió una solución detergente en agua.

Ejemplo XX

755.- En un tubo de ensayo se colocaron 6.62 gramos (0.01 mol de 2-metil taurina acuosa activa al 24.3%, 4.26 gramos (0.015 mol) de ácido esteárico, y 0.12 gramos (0.002 mol) de ácido bórico. En un segundo tubo se colocaron los mismos pesos de reactivos, pero omitiendo el ácido bórico. Los dos tubos se calentaron en un baño de aceite a 100°C.

228602



760.- hasta que la destilación de agua se hizo lenta. Los tubos, a continuación, se colocaron en un baño de aceite a temperatura constante controlado a 230°C. Los tubos se calentaron en un baño de aceite durante 2 horas a presión absoluta de mercurio de 30 mm. El segundo tubo se hizo negro y mostraba considerable pérdida de peso. El producto dentro del primer tubo era de color pardo y contenía un 50% más de surfactante aniónico que el producto del segundo tubo.

765.-

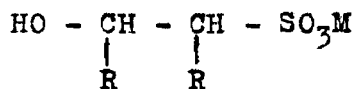
N O T A

770.- En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

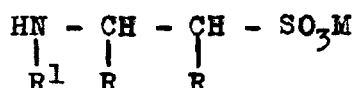
1) Un procedimiento para la preparación de ésteres y amidas, caracterizado porque comprende calentar a una temperatura de 200-320°C. y una presión inferior a la presión atmosférica, en presencia de un compuesto saturado de boro como catalizador, 1.2 a 10.0 moles de un ácido carboxílico de al menos 6 átomos de carbono seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos alifáticos o alicíclicos con 1 mol de una sal de ácido sulfónico de alcana seleccionada de la clase que consiste en las de las siguientes fórmulas:

775.-

780.-



785.-



790.- en las que R representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y grupos de alquilo inferior, R¹ representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un radical hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, y M representa una sal que forma un grupo seleccionado de la clase que consiste en metales alcalinos y metales alcalinotérreos.

795.-

2) Un procedimiento, según la Reivindicación 1), caracterizado porque la sal de ácido sulfónico de alcana es la sal sódica de taurina.

3) Un procedimiento, según la Reivindicación 1), ca-

19 MAY. 1956



800.- racterizado porque la sal de ácido sulfónico de alcana es la sal sódica de N-metil taurina.

4) Un procedimiento, según la Reivindicación 1), caracterizado porque la sal de ácido sulfónico de alcana es la sal sódica de N-etil taurina.

805.- 5) Un procedimiento, según la Reivindicación 1), caracterizado porque la sal de ácido sulfónico de alcana es la sal sódica de ácido isetiónico.

6) Un procedimiento, según la Reivindicación 1), caracterizado porque la sal de ácido sulfónico de alcana es la sal sódica de ácido sulfónico 2-hidroxi-propano.

810.- 7) Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES Y AMIDAS".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de veintidós páginas escritas a máquina.

815.- Madrid, a 19 de Mayo de 1956

ALFONSO UNGRIA