

AÑO 1959

Expediente núm.



246889

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

UNILEVER N.V., de nacionalidad

holandesa domiciliado en ROTTERDAM (Holanda)

calle de Museumpark núm. 1

por:

“PROCEDIMIENTO PARA LA SULFATACIÓN DE SUBSTANCIAS ORGÁNICAS”

Nº 6778

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES

246889

246889



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SULFATACIÓN DE SUBSTANCIAS ORGÁNICAS", a favor de la firma holandesa UNILEVER N.V., domiciliada en ROTTERDAM (Holanda), Museumpark 1.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la sulfatación de sustancias orgánicas que contienen uno o más grupos hidroxilo.

5. En muchos procedimientos industriales se sulfata en la fase líquida. Tales reacciones de sulfatación son empleadas en gran escala, entre otros, en la obtención de agentes de lavado sintéticos. Para ello se puede emplear diferentes medios sulfatadores y la selección de los mismos depende de las condiciones de la reacción y de la clase de producto a sulfatar.

10. Como ejemplo de tales procedimientos de sulfatación se



246889

puede citar la preparación de sulfatos monoalquílicos por esterificación de alcoholes grasos con ácido sulfúrico; el producto de sulfatación obtenido de esta manera produce, por neutralización con álcali, un excelente medio de lavado.

5. Anteriormente se ha propuesto una gran diversidad de procedimientos de sulfatación para solucionar problemas específicos que se presentan en el empleo de determinadas materias primas y de determinadas condiciones de reacción. Para algunos procedimientos de sulfatación es necesario un tiempo reaccional indeseablemente largo, a fin de obtener una sulfatación completa, mientras que en otros casos se producen dificultades a causa de una excesiva formación de espuma durante la reacción.
10. También suele suceder que las materias primas son tan viscosas que no es posible prácticamente una sulfatación que transcurra sin dificultades. En todos estos casos el resultado es, muchas veces, que la reacción no transcurre completamente, lo que tiene como consecuencia que el producto final resulta impurificado con materia prima no sulfatada.
- 15.

20. Ahora bien, el invento se refiere a un procedimiento mediante el cual se puede disminuir o evitar el efecto indeseado de uno o más de los anteriores factores, y conseguir una completa sulfatación, mientras que además es posible conseguir este objeto sin que sea necesario adicionar disolventes inertes, lo que, como es natural, constituye una complicación indeseada.

25. El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que la substancia orgánica es sulfatada en fase líquida y en presencia de una silicona.

30. Ya es conocido que las siliconas tienen propiedades anti espumantes, de modo que no es del todo inesperado el hecho de poder reducir la formación de espuma durante la reacción de



24677

- sulfatación por adición de tal sustancia. No obstante, como que la mayoría de los procedimientos de sulfatación industriales tienen por objeto el obtener productos que generen mucha espuma, apropiados como agentes de lavado, la presencia de siliconas en los procesos de sulfatación debía ser considerada, antes, como indeseable, pues las siliconas ejercen su efecto antiespumante en cantidades muy pequeñas y apenas es posible prácticamente separarla de los productos de reacción. Ahora se ha demostrado, sorprendentemente, que las propiedades espumantes de un agente de lavado obtenido por sulfatación en presencia de una silicona y neutralización del producto reaccional con álcali, por lo general no resultan esencialmente menores por la silicona presente, y que, por ello, la adición de una cantidad suficiente de silicona para evitar la anterior desventaja durante la reacción de sulfatación, es aceptable.
- Por sustancias orgánicas sulfatables en la presente se entiende compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos hidroxilo o mezclas de tales compuestos que puedan ser sulfatados con un agente sulfatador apropiado. Convenientemente la sustancia orgánica sulfatable es de una naturaleza tal que por la sulfatación y subsiguiente neutralización con álcali, se obtiene un producto que presenta efecto de limpieza. Tales sustancias contienen, en principio, un gran grupo hidrófobo inmediato al grupo hidrófilo introducido por la sulfatación.
- Substancias orgánicas sulfatables apropiadas son alcoholes de cadena recta o ramificada, ventajosamente alcoholes primarios y particularmente los fenoles alkilsubstituídos que tienen 7 a 20 átomos de carbono, por ejemplo p-alkilfenoles en los que el grupo alkilo contiene 7 a 16 átomos de carbono, y los compuestos de óxido de polietileno que son obtenidos por reacción de
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.



24000

5. óxido de etileno con alcoholes o fenoles. Como ejemplos se puede mencionar alcohol laurílico, una mezcla de alcoholes  $C_{11} - C_{16}$  obtenida por el conocido procedimiento de oxidación, y los productos de reacción de óxido de etileno u otro óxido de alqueno inferior con un alcohol primario de cadena recta o ramificada, que tiene 10-18 átomos de carbono. Son particularmente apropiados los productos de reacción de óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno con alcoholes grasos u oxoalcoholes que tienen 2-12 grupos alquenoxi en la molécula. También se puede sulfatar, de acuerdo con la invención, fácilmente con ácido clorosulfónico, mezclas de alcoholes grasos con alquilolamidas de ácidos grasos, por ejemplo la monoetanolamida de los ácidos grasos mixtos del aceite de coco ("monoetanolamida de coco"), si bien este material de partida tiene una viscosidad muy elevada que hacía prácticamente imposible la sulfatación de acuerdo con los métodos usuales anteriormente, y por ello se empleaba disolventes.

10. El agente sulfatador a emplear en cada caso depende de la clase de sustancia orgánica a sulfatar. Por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  al 100%), el oleum y el ácido clorosulfónico son medios de sulfatación apropiados.

15. Las siliconas que entran en cuenta son, ventajosamente, siliconas alifáticas, particularmente organosiloxanos en los que el carbono de los grupos alifáticos están enlazados al silicio, y que contienen el grupo siloxano Si-O-Si. La silicona debe ser, según se sobreentiende, de una clase tal que pueda ser dispersada bien bajo las condiciones de reacción; ventajosamente es adicionada en forma de un aceite o de una solución en una pequeña cantidad de hidrocarburos aromáticos. Las siliconas
- 20.
- 25.
- 30.



216889

que contienen grupos fenilo son menos apropiadas; los aceites y resinas de metilsilicona, por el contrario, se han acreditado mucho. El grado de polimerización de las siliconas tiene una influencia tan sólo pequeña sobre la eficacia para el efecto que entra en cuenta, pero, por regla general, los aceites de silicona tienen un mejor efecto que las grasas de silicona. Para los fines de la invención son siliconas apropiadas, por ejemplo, los productos obtenibles en el mercado "Rhodorsil 424" (Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc) y "Compound Si Antimousse A" (Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chauny et Cirey).

La reacción de sulfatación es llevada a cabo en la fase líquida y normalmente en ausencia de agua o de un disolvente inerte. En caso deseado se puede aplicar calor a fin de favorecer la reacción. La cantidad de silicona necesaria para la reacción a fin de obtener los resultados óptimos depende de las condiciones de la reacción y de la materia prima. En general se ha de adicionar 0.01-0.5%, ventajosamente 0.04-0.1% de silicona, calculado a base del peso de materia prima a sulfatar. Es conveniente evitar las cantidades superiores a 0.5% excepto en el caso en que se desee un agente de lavado poco espumante, porque por encima de este límite se hace apreciable una reducción del poder espumante del producto de reacción. Es ventajoso dispersar la silicona en la substancia orgánica antes de incorporar el agente sulfatador. Ventajosamente se emplea una cantidad de agente sulfatador que sea suficiente para sulfatar de modo prácticamente completo la materia prima. Así se utiliza, por ejemplo ácido clorosulfónico, ventajosamente en un exceso de 5% con respecto a la proporción equimolecular, mientras que el ácido sulfúrico en la mayoría de los ca-



246800

5.        sos es empleado en una cantidad de 3 moles por cada mol de  
          substancia a sulfatar.

10.        El procedimiento es llevado a cabo, ventajosamente,  
          en un recipiente cerrado. Cuando se emplea ácido clorosulfó-  
          nico, esto es necesario en vista del ácido clorhídrico gaseo-  
          so que se desprende, mientras que con el empleo de oleum o  
          ácido sulfúrico es muy conveniente por razones de seguridad.  
          Sucede que algunas sulfataciones transcurren uniformemente  
          y sin excesiva formación de espuma, siempre que la temperatu-  
          ra de la mezcla reaccional sea mantenida a un nivel convenien-  
          te, pero que, cuando la temperatura desciende demasiado du-  
          rante la reacción, por circunstancias imprevistas, al volver  
          a calentar a la temperatura de reacción apropiada, toda la  
          mezcla se convierte repentinamente en una masa de espuma.

15.        Después de haber introducido todo el agente de sulfa-  
          tación, la mezcla es mantenida a la temperatura de reacción  
          durante 10-15 minutos bajo agitación constante, a fin de com-  
          pletar la reacción. Si se emplea ácido clorosulfónico, median-  
          te este calentamiento ulterior se consigue asimismo que el  
20.        ácido clorhídrico sea expulsado lo más completamente posible  
          de la mezcla reaccional.

25.        El grado de sulfatación conseguido por el procedimiento  
          de acuerdo con la invención es, por regla general, de aproxi-  
          madamente 80% o más, y en el caso de alcoholes grasos, las  
          más de las veces asciende a 90-95%, cuando se trata de produc-  
          tos de condensación de alcohol y óxido de etileno a 90-98%,  
          con el alcohol cetílico a 80-85%, en el caso de etanolamidas  
          de ácidos grasos aproximadamente 80%, y utilizando productos  
          de condensación de alquilfenoles y óxido de etileno a 85-90%.  
30.        En el último caso se ha de evitar en lo posible la introduc-



ción de ácido sulfúrico en el anillo ~~benzénico~~, porque con ello se originan productos que irritan la piel.

La invención es explicada a base de los siguientes ejemplos. La silicona empleada en los mismos en el preparado SI Antimousse A de St. Cobain.

5.

E J E M P L O 1.

10. En un balón esférico, provisto de agitador, termómetro, salida de gas y entrada para el agente sulfatador, se introduce a gotas bajo continua agitación, a una temperatura de 25-30°C, 130 g de ácido clorosulfónico sobre 200 g de alcoholes de coco (una mezcla de alcohol laurílico y alcohol miristílico). La temperatura es mantenida dentro de estos límites refrigerando el balón con agua helada. Después de terminarse la adición de ácido clorosulfónico se agita todavía durante 15. otros 10 minutos, a fin de expulsar el aire o ácido clorhídrico gaseoso que haya podido quedar eventualmente rezagado. Después la mezcla reaccional es neutralizada con una solución acuosa de hidróxido sódico. Se toma una muestra del producto neutralizado y con ella se prepara una solución al 0.06% en 20. agua de 30° T.H. (16.8° alemanes de dureza) a 20°C, a fin de determinar el nivel de espuma. El nivel de espuma es medido dos veces, o sea, la primera vez directamente después de la agitación (a), y la segunda vez después que la solución ha reposado durante 5 minutos (b). La sulfatación ha sido llevada 25. a cabo dos veces, una en ausencia de silicona y la otra en presencia de 0.05% de silicona. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla:



T A B L A

246889

	Tiempo de adición del ácido clorosulfónico en min.	Rendimiento %	Nivel de espuma	
			a	b
Sin silicona	29	90	25	- 25
Con silicona	18	90	20	- 20

E J E M P L O 2.

Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se adiciona 160 g de ácido clorosulfónico, 200 g de un producto de condensación de alcoholes de coco y 1.5 moles de óxido de etileno. En ausencia de silicona la reacción no pudo ser terminada porque formaba una espesa masa de espuma. En presencia de 0.05% de silicona, por el contrario, se puede adicionar todo el ácido clorosulfónico en 18 minutos; después del desgasado y de la neutralización se obtiene un rendimiento de 96%. Los niveles de espuma determinados de la manera descrita en el ejemplo 1 ascienden a 175 (a) - 175 (b).

E J E M P L O 3.

Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se adiciona 170 g de ácido clorosulfónico a 200 g de un producto de condensación de oxoalcoholes que tienen 11-16 átomos de carbono, con 2 moles de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno en la proporción 1:1. En ausencia de silicona la adición de ácido clorosulfónico y el subsiguiente desgasado requirieron una hora, mientras que en presencia de 0.05% de silicona sólo fueron necesarios 27 minutos para ello. En ambos casos el rendimiento asciende a 89% y los niveles de espuma a 160 (a) - 160 (b).



EJEMPLO 4.

246889

5. Bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1, se adiciona 170 g de ácido clorosulfónico a 200 g de una mezcla consistente en 80% del producto de condensación de oxalcoholes citado en el ejemplo 3 y 20% de monoetanolamida de coco. La temperatura de reacción es de 34-30°C. En ausencia de silicona la reacción no pudo ser terminada a consecuencia de la formación de una espesa masa de espuma. En presencia de 0.05% de silicona el ácido clorosulfónico pudo ser adicionado en 22 minutos. El rendimiento asciende a 88% y los niveles de espuma a 155 (a) - 155 (b).

EJEMPLO 5.

15. Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se adiciona 140 g de ácido sulfúrico al 100% a 200 g de un producto de condensación de p-nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno. La temperatura de reacción es de 39-35°C. En ausencia de silicona la adición del ácido sulfúrico requirió 30 minutos y la mezcla reaccional retiene aire fijo, mientras que en presencia de 0.05% de silicona fueron necesarios 26 minutos para la adición de ácido sulfúrico y 10 minutos para el desgasado. En 20. ambos casos el rendimiento es de 88% y los niveles de espuma 150 (a) - 150 (b).

EJEMPLO 6.

25. Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se adiciona 240 g de ácido sulfúrico al 96% a 200 g de alcohol cetílico. La temperatura de reacción asciende a 39-35°C. La adición del ácido sulfúrico y el subsiguiente desgasado requieren 40 minutos en ausencia de silicona, y 36 minutos en presencia de 0.05% de silicona. En ambos casos el rendimiento es de 80% y los niveles de espuma 15 (a) - 5 (b).



240889

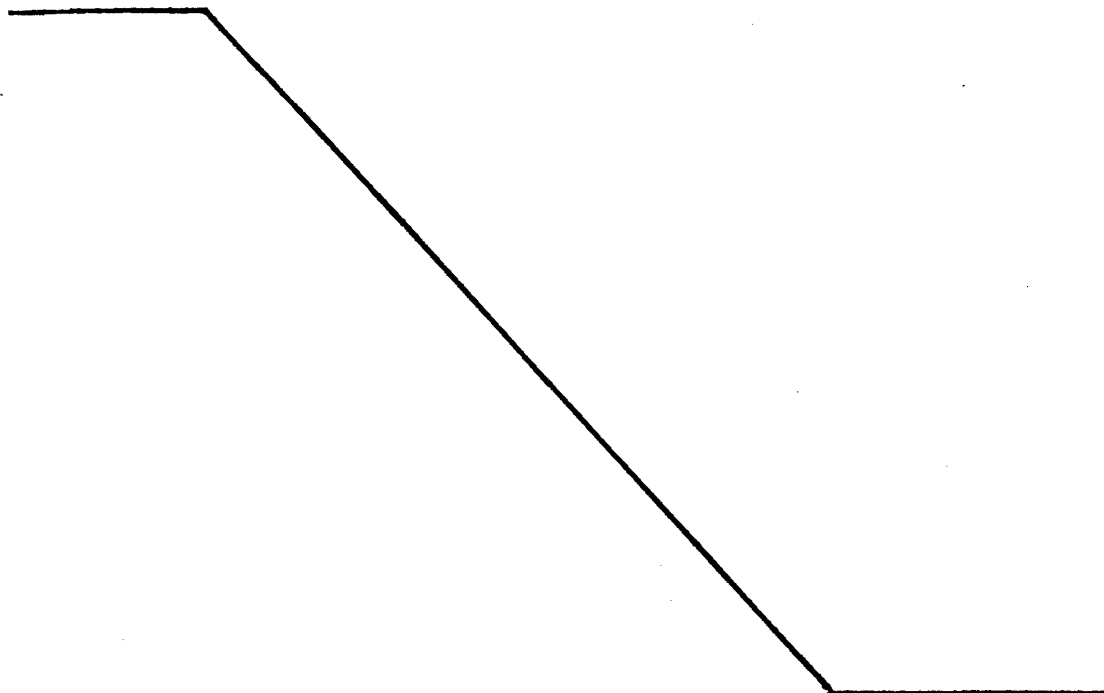
EJEMPLO 7.

5. Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se adiciona 210 g de ácido clorosulfónico a 200 g de un producto de condensación de alcohol sebácico con 8 moles de óxido de etileno. La temperatura de reacción es de 39-36°C. En ausencia de silicona son necesarios 45 minutos para la adición del ácido clorosulfónico y el desgasado; en presencia de 0.05% de silicona sólo 30 minutos. En ambos casos el rendimiento es de 85% y los niveles de espuma 35 (a) - 35 (b).

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.

= . =





N O T A

246889

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad inglesa número 1689/58 (prov.) del 17 de Enero de 1958.

5. 1. Procedimiento para la sulfatación de sustancias orgánicas, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en presencia de una pequeña cantidad de una silicona.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la silicona es un órgano siloxano alifático.
10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla reaccional contiene 0.01 a 0.5%, preferentemente 0.04 a 0.1% de silicona, calculado a base del peso del material a sulfatar.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sulfatación es llevada a cabo en ausencia de un disolvente inerte y/o de una cantidad esencial de agua.
5. 5. Procedimiento para la sulfatación de sustancias orgánicas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barna. para Madrid, a 16 de Enero de 1959

UNILEVER N.V.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLA  
P. M.

tr:mo  
mr.