



289712

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVAS SULFOBETAINAS TENSIOACTIVAS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH. domiciliada en 4 DUSSELDORF-Holthausen (Alemania), Henkelstr. 67.

MEMORIA DESCRIPTIVA

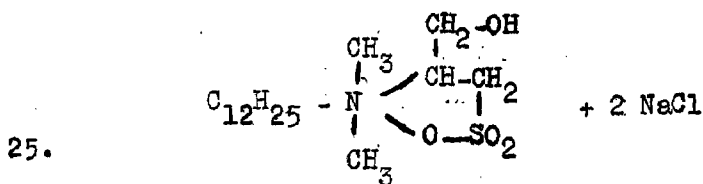
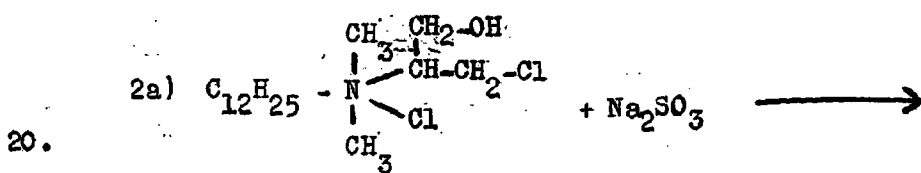
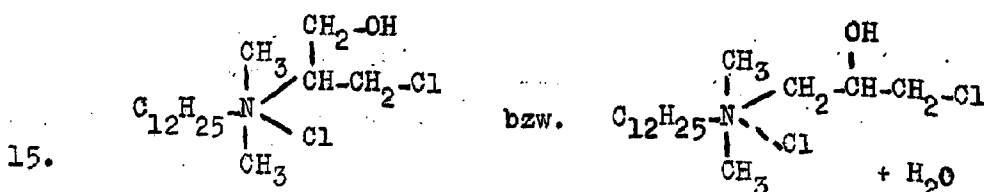
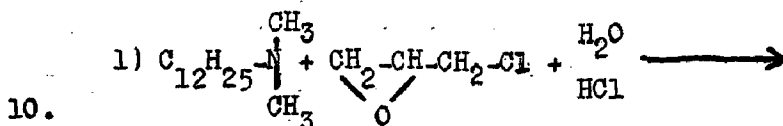
Se ha encontrado que pueden obtenerse fácilmente y con buen rendimiento, sulfobetainas tensioactivas conteniendo grupos oxidrilo (o mezclas de ellos) haciendo reaccionar la epiclorhidrina en presencia de agua y de un agente fijador de álcalis, con mono-aminas de grupo amínico terciario que contengan por lo menos un radical hidrófobo, es decir, que contenga por lo menos 8 átomos de carbono, que puede ser de cadena normal ó ramificada, y en caso dado substituida e interrumpida



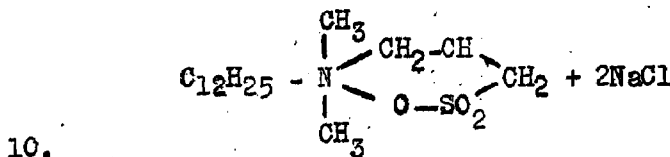
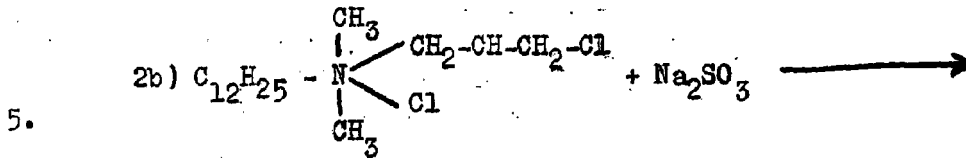
289712

por átomos o grupos de átomos diferentes y a continuación, el producto así formado se transforma en sal de amonio cuaternario mediante sales del ácido sulfuroso.

5. Si se emplea como amina terciaria la dimetil-dodecilemina con ácido clorhídrico como fijador de bases, y sulfito sódico como agente de sulfitado se supone que la mezcla de la reacción sigue las adjuntas ecuaciones



289712



15. En la primera etapa del proceso, según las fórmulas 1), la distinta posibilidad de reacción produce en la segunda etapa según las fórmulas 2a) y 2b), dos sulfobetainas de estructura diferente, de las cuales la más difícilmente soluble queda más concentrada en el producto final, al purificarlo por cristalización.

20. El empleo conjunto de un agente fijador de álcali en la primera etapa de la reacción, resulta de la necesidad de neutralizar enseguida como sal, las bases libres de amonio, que derivan inicialmente de la amina terciaria y el epóxido, pues en caso contrario, el átomo de cloro unido a la molécula orgánica se separa como ácido clorhídrico, y ya no queda disponible para la transformación ulterior según las ecuaciones 2a y 2b.

25. Prácticamente, se procede del modo siguiente: la amina terciaria se pone en suspensión en agua, se añe-

289712



de una cantidad equimolecular de epíclorhidrina, se agita fuertemente y a continuación, durante el transcurso de la reacción se añade a gotas un ácido, de modo que la concentración de iones hidrógeno de la mezcla se mantenga entre pH 7 y 8 pero que no pase nunca del valor 8.

La temperatura de trabajo está situada, en general, entre 0 y 100°C. Preferentemente se inicia la reacción exotérmica a temperatura ambiente, eliminando por refrigeración una parte del calor desprendido. En general, en esta primera etapa, no es necesario que la temperatura de reacción sobrepase de los 50°C.

La cantidad de agua a emplear puede variar entre amplios límites, por ejemplo de 20 a 80% de la totalidad de la mezcla reaccionante. Se recomienda trabajar bajo condiciones en las cuales la reacción (incluida la que eventualmente pueda contener el ácido añadido), esté comprendido entre 40 y 70% en peso.

La reacción ha terminado y ha sido bien conducida cuando toda la amina queda en solución clara, y se ha añadido una molecula de ácido sin que el valor del pH del producto de la reacción cambie a la zona ácida.

En muchos casos se ha demostrado conveniente combinar con la amina terciaria, una parte del ácido necesario, por ejemplo la mitad o una tercera parte del mismo, es decir, introducir en la reacción como sal, una parte considerable de dicha amina, Con esta medida se regula la concentración de iones hidrógeno entre los límites convenientes para que la transformación se

289712



5. inicie prácticamente por sí misma. Con ello la reacción queda atenuada pues se reduce la cantidad de amina terciaria susceptible de reacción y solo a medida que esta avanza se liberan nuevas porciones de amina por neutralización inmediata de la base cuaternaria.

10. Esta medida, tiene también la ventaja que desde un principio, los productos reaccionan mutuamente en una fase homogénea, pues la amina terciaria que ha de emplearse según la presente invención es en general muy soluble en la solución acuosa de su propia sal.

15. Continuando con la segunda fase de la obtención de sulfobetainas tensioactivas según la invención, a la mezcla reaccionante, debilmente alcalina, se le añade un equivalente molecular disuelto en un poco de agua, que en general, por razón económica se utiliza el sulfito sódico cristalizado comercial, y se calienta hasta que, practicamente no queden trazas de sulfito. La transformación con el sulfito se verifica convenientemente a temperaturas superiores a los 40°, con preferencia entre 70 y 100°C. A 100° la reacción necesita, en general, varias horas. Se puede acelerar trabajando a mayores temperaturas, por ejemplo, 150 o 200°C con tal que, por empleo de la presión se evite la vaporización del agua.

25. Para aislar o purificar la sulfo-betaina resultante de esta reacción pueden seguirse diversos procedimientos, según las condiciones de su empleo.

30. Si se desea unicamente separar del material en bruto, los subproductos orgánicos formados, se recomienda, primero deshidratar al vacio el producto de la reacción y tratar el residuo durante algún tiempo con



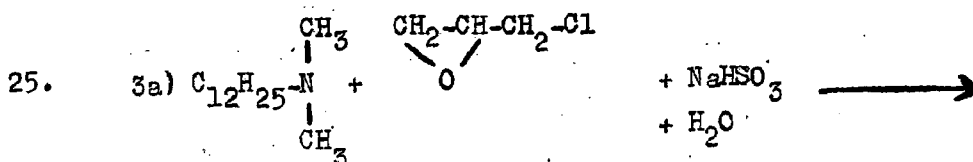
289712

acetona en la que disuelven los subproductos orgánicos, muestran que la sulfobetaina y la sal común formadas quedan insolubles.

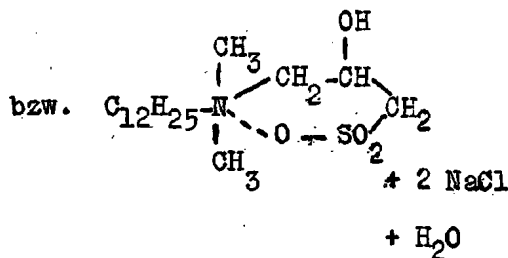
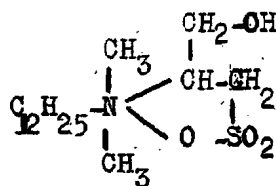
- Si se desea eliminar la sal común formada, el
5. residuo del tratamiento con acetona se trata con alcoholes de bajo punto de ebullición como, por ejemplo, alcohol metílico, etílico o isopropílico, etc., en los cuales las sales orgánicas formadas al contrario de la sulfo-betaina, son insolubles, lo que permite obtener esta, pura y cristalizada al concentrar la solución alcohólica.
- 10.

- Se ha observado además, que en muchos casos pueden emplearse también como fijadores de alcali, bisulfito sódico, piro-sulfito sódico y otras salesmácidas
15. del ácido sulfuroso y así, al realizar la reacción ulterior de formación de sulfo-betaina, no es necesaria ninguna adición más de sulfito. De este modo se consigue reunir, practicamente en una sola fase las dos reacciones parciales.

20. Las siguientes fórmulas explican la reacción que tiene lugar, según la ecuación 1a, en el caso de emplear las primeras materias indicadas.



289712



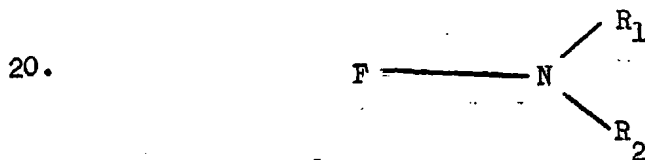
5.

Con esta forma de ejecución del procedimiento las condiciones de trabajo son las mismas anteriores, y quedarán aclaradas en uno de los ejemplos sucesivos.

10. La ventaja del proceso en una fase, comparado con el de dos fases consiste en que el contenido de sal del producto final queda reducido a la mitad.

15. El procedimiento para obtener, según la invención, sulfo-betainas tensio-activas con grupos oxhidrilos, es apto para aplicación muy extensa, con tal que puedan emplearse como primeras materias, aminas terciarias que contengan por lo menos un radical hidrófobo.

Estos productos básicos poseen la fórmula general



en la que

25. F, y en algún caso, también R₂, representan radicales de hidrocarburo hidrófobos de cadena normal o ramificada de la serie alifática,



289712

- cicloalifática o arilalifática con 8 a 22,
preferentemente 8 a 18 átomos de carbono, que
pueden estar unidos al nitrógeno directamente,
o sobre heteroátomos o grupos de hetero-átomos
que contienen miembros intermedios;
5. R_1 , y eventualmente R_2 son radicales de hidrocarburos
de cadenas normales o laterales, alifáticos,
cicloalifáticos o arilalifáticos,
con a lo sumo, 7 átomos de carbono que en algún caso
pueden estar unidos entre sí, directamente o por medio
de un grupo intermedio. Si R_1 y R_2 representan radica-
les hidrófobos, la suma de los átomos de carbono con-
tenidos en ellos no deben pasar de 36, o mejor de 24.
- Como materias primas para llevar a cabo el
procedimiento objeto de la invención, se han de consi-
derar las mono-aminas terciarias que tengan por lo
menos un radical hidrófobo y que, fuera del nitróge-
no terciario, no contengan otro grupo que pueda reac-
cionar con epíclorhidrina,mpor ejemplo:
20. Dimetil-octil-amina,
dimetil-decilamina,
dimetil-dodecil-amina,
dimetil-tetradecil-amina,
dimetil-hexadecil-amina,
25. dimetil-octadecilamina,
dietil-octilamina,
dietil-dodecil-amina,
di-isopropil-dodecil-amina,
dibutil-dodecilamina,
30. decil-piperidina normal,



289712

- hexadecil-morfolina normal,
metil-bencil-dodecilamina,
dibencil-dodecil-amina,
dioctil-metilamina,
5. di-dodecil-etilamina,
butil-bencil-octilamina,
di-octil-metil-amina,
y otras más.

10. De un interés práctico especial son las mezclas terciarias en las que el radical hidrófobo de hidrocarburo, consiste en radicales con 8 a 16 átomos de carbono, que pueden obtenerse de los ácidos grasos contenidos en el aceite de coco.

15. Como agente fijador de alcalí, pueden ser usados ante todo, ácidos minerales de todas clases, por ejemplo, ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, así como sales ácidas de dichos ácidos, etc., que se emplean por la facilidad de eliminación de sus sales cuando se desea obtener productos finales puros exentos de sal;
20. correspondiendo a una forma de ejecución especial del procedimiento, se emplea como fijador de álcali el bisulfito sódico o el piro-sulfito sódico, con lo cual la segunda fase del proceso se une a la primera.

25. Entran también en consideración los ácidos orgánicos carboxílicos o sulfónicos, por ejemplo, ácidos fórmico, acético, propiónico, oxi-propano-sulfónico, toluen-sulfónico, etc.

30. Las sulfobetainas que contienen oxidrilos, según la invención, y que en general no necesitan ser separadas para aprovechar sus propiedades tensio-activas



209712

en estado puro, son compuestos incoloros y bien cristalizados, solubles en agua con reacción neutra. Son además fácilmente solubles en alcoholes de los cuales a menudo pueden ser recristalizados y en general son insolubles, en acetona, lo que facilita su separación.

Los nuevos productos, según la invención, son utilizables en solución acuosa como humectantes, detergentes, emulsionantes y dispersantes.

EJEMPLO 1

10. Sal interna (sulfo-betaina) del ácido N-dodecil-NN-dimetilamonio-N-oxi-propano-sulfónico.

A una mezcla de 2,3 partes en peso de dimetil-dodecil-amina (0,1 mol) y 50 partes de agua se añaden algunas gotas de solución de fenolftaleina y a continuación, agitando, 9,25 partes de epíclorhidrina (0,1 mol). Tan pronto la mezcla se vuelve rosada, se empieza a añadir solución doble normal de ácido clorhídrico que se va adicionando de modo que la alcalinidad se mantenga en el producto cercano a la neutralidad, procurando que la mezcla no se vuelva nunca roja. La temperatura, que sube lentamente se mantiene, por refrigeración de la mezcla, todo lo más a unos 40°C, y luego se deja subir más rápidamente con lo cual al cabo de 3 horas, la reacción queda terminada cuando en total se han introducido 50 partes de ácido clorhídrico 2N (0,1 mol) sin que la mezcla presente reacción ácida.

Después de agitar durante 2 horas a 40°C, se añaden a la mezcla 25,2 partes de sulfito sódico cris-



289712

- talizado (0,1 mol) disueltas en 40 partes de agua y se calienta durante 6 horas a 100°C. Para aislar la sulfo-betaina formada, se evapora la mezcla y el residuo pegajoso se recubre con 400 partes de acetona. Después de una corta agitación, los cristales separados, fácilmente filtrables (40 partes) se introducen en 200 partes de alcohol etílico caliente, en el que es insoluble y se separa la sal común formada (11,8 partes); luego se evapora el alcohol. El residuo, en hermosos cristales, es la sal interna del ácido N-dodecil-NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico, y se obtienen 28,5 partes correspondientes a un rendimiento del 80% del teórico.
- 5.
- 10.
15. La sulfo-betaina recristalizada en 4 veces su peso de isopropanol se aglomera a 139-140°.

EJEMPLO 2

Sal interna (sulfo-betaina) del ácido N-hexadecil- -NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico

- A una mezcla de 53,8 partes de dimetil-hexadecil-
amina (0,2 mol) y 200 partes de agua se añaden 75 partes de ácido clorhídrico doble normal (0,15 mol) y enseguida 18,5 partes de epiclorhidrina (0,2 mol). Bajo agitación energética, la reacción se inicia rápidamente, vigilando el valor del pH, tal como se indica en el ejemplo anterior. Si este valor pasa de 8, se empieza la adición de las restantes 25 partes de ácido clorhídrico 2N (0,05 mol). La transformación termina cuando se ha adicionado dicha cantidad, sin que la mezcla reac-
- 20.
- 25.



289712

cionante pase a la zona ácida.

- Después de agitar durante 2 horas, se introducen 5 ó 4 partes de bisulfito sódico cristalizado, y se calienta durante 6 horas a 100° C. La mezcla, evaporada a sequedad en el vacío, y después de un tratamiento con 550 partes de acetona, da 95 partes de un magma cristalino incoloro del que se extrae la sal común que contiene (23,2 partes) por tratamiento con 500 partes de alcohol etílico.
10. Después de eliminar al alcohol, se obtiene 78 partes de la sal interna del ácido N-hexadecil-NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico, correspondiente a un rendimiento del 88% del teórico, que si conviene, puede ser purificado ulteriormente recristalizándolo en 6 veces su peso de isopropanol. La sulfobetaina se aglomera a 146-147° C.

E J E M P L O 3

Sal interna (sulfobetaina) del ácido N-n-octil-NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico.

20. A una mezcla de 31,4 partes de dimetil n-octilamina (0,2 mol) y 80 partes de agua, se añaden 25 partes de ácido sulfúrico 2N (0,05 mol) y 18,5 partes de epicloz hidrina. Tan pronto como la reacción empieza, se añaden en porciones y bajo constante control del valor del pH
25. (que no ha de pasar de 8), 75 partes más de ácido sulfúrico 2N (0,15 mol) y después de añadir 50,4 partes de sulfato sódico cristalizado, se calienta durante



289712

- 8 horas a 80°C. Se continúa el tratamiento de la mezcla según los datos del ejemplo 1 obteniéndose 49,1 partes de la sal interna del ácido N-n-octil-NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico, correspondientes a
5. un rendimiento de 83,5% del teórico. Para la purificación, se recristaliza la sulfo-betaina en 10 veces su peso de isopropanol. En esta forma se aglomera a los 165-166°C.

E J E M P L O 4

10. Sal interna (sulfo-betaina) del ácido N-coco-alquil-NN-dimetilamonio-N-oxi-propano-sulfónico.

- Con referencia a los datos de los ejemplos anteriores, a una mezcla de 45,8 partes de una N,N-dimetil-coco-alquilamina de 229 de peso molecular medio (0,2 mol) y 100 partes de agua se añaden 18,5 partes de epíclorhidrina (0,2 mol) y enseguida (en el espacio de 4 horas y del modo ya descrito, esto es, bajo constante control del pH) se añaden en total 100 partes de ácido clorhídrico 2N. Después de una adición de 50,4
15. partes de sulfito sódico cristalizado, se calienta a 90°C durante 7 horas. La mezcla, evaporada a sequedad al vacío, se agita con 500 partes en volumen de acetona se deja en reposo algún tiempo en un lugar refrigerado y luego se separa la parte insoluble. Esta
20. se calienta con 700 partes de isopropanol, se separa la sal común insolubilizada (23 partes) y se evapora el disolvente.
- 25.

Se obtienen 51 partes de la sulfo-betaina antes



289712

citada, que corresponden a un rendimiento del 76,8% del teórico. El producto da con agua soluciones claras y espumosas.

EJEMPLO 5

5. Sal interna (sulfo-betaina)-del ácido N-dodecil-
-NN-dimetilamonio-N-oxipropano-sulfónico.

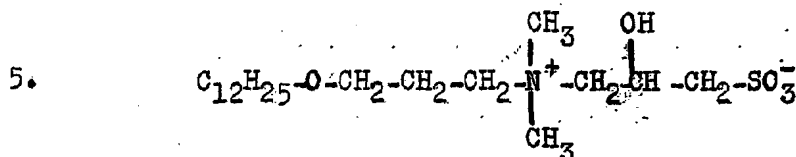
- A una mezcla de 21,3 partes de dimetil-dodecilamina (0,1 mol) y 50 partes de agua se añaden algunas gotas de fenolftaleina y enseguida agitando, 9,25 partes de
10. epiclorhidrina. En cuanto la mezcla fuertemente agitada a temperatura ambiente empieza a tomar un color rojizo, se comienza a añadir una solución acuosa al 20% de bisulfito sódico. La adición se efectúa en pequeñas porciones que dependen de la marcha de la reacción,
15. de modo que el valor del pH no pase de 8. Añadiendo ya todo el bisulfito (unas 10,4 partes de bisulfito sódico = 0,1 mol), se agita durante poco tiempo a temperatura ambiente y a continuación se calienta a 90° durante varias horas. La solución clara obtenida
20. se evapora a sequedad, a presión reducida, el residuo se trata con 400 partes de acetona y luego se separan por filtración los cristales insolubles en acetona (25,3 partes). La separación de la sal aún existentes (6 partes) y el aislamiento o purificación de la
25. sulfobetaina formada, se consigue según lo indicado en el ejemplo número 1.



EJEMPLO 6

289712

Sal interna (sulfobetaina) del ácido N-dodeciloxi-
propil-NN-dimetilamonio-N-oxipropeno sulfónico.



10. A una mezcla de 27,1 partes de N-dodeciloxipropil-
-dimetilamina de punto de ebullición (Kp_{0,1}) 122-123°
(0,1 mol) y 85 partes de agua, se añaden algunas go-
tas de solución de fenolftaleina y enseguida 9,25 par-
tes de epiclorhidrina (0,1 mol). Teniendo en cuenta
las precauciones descritas en el ejemplo 1, se añade
a la mezcla en pequeñas porciones y en unas dos horas,
un total de 48 partes de ácido clorhídrico 2N (0,096
moles). El producto de la reacción, aún debilmente al-
calino, después de una hora de agitación a 40°, se
adiciona con 25,2 partes de sulfito sódico cris-
talizado, a igual cantidad de agua, y luego se calien-
ta a 100°C.
20. Evaporando a sequedad, se obtiene un residuo pe-
gajoso, que se agita primero en frio con 400 partes de
acetona. La parte insoluble en acetona se libera del
cloruro sódico presente (11,5 partes) calentándolo
con 350 partes de alcohol y la sulfobetaina que queda
en la solución alcohólica, se aísla del alcohol por
evaporación. Se obtienen 26 partes que corresponden a
un rendimiento de 63,5% del teórico. La sulfobetaina



289712

puede obtenerse pura y en cristales, recristalízala en 8 veces su peso de acetona, o 3 veces su peso de isopropanol.



NOTA 289712

Descrito el objeto y utilidad de la presente invención, se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas sulfobetainas tensioactivas, conteniendo grupos oxi, caracterizado porque pueden interrumpirse monoaminas con grupos amino terciarios, que contienen por lo menos un radical hidrofobo de cadena rectilínea o ramificada, es decir uno de estos con por lo menos 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o mediante heteroátomos o bien grupos de heteroátomo, y se dejan reaccionar en presencia de agua y de agentes ligadores básicos con epiclorhidrina, y las sales amónicas cuaternarias conteniendo un grupo de clorhidrina, con ellas originadas se hacen reaccionar con sales del ácido sulfuroso.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cuaternización de la monoamina con epiclorhidrina y la reacción de la sal amónica cuaternaria, conteniendo un grupo de clorhidrina con sales del ácido sulfuroso se realiza en dos fases de procedimiento.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción entre la amina terciaria y la epiclorhidrina se realiza en la fase acuosa, a temperaturas entre 0° y 100°C, de preferencia entre 20° y 50°C, con lo que se mantiene el valor de pH en 8 a lo sumo, y de preferencia entre 7 y 8.
20. 25.



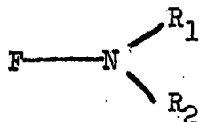
289712

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la reacción de la sal amónica cuaternaria, conteniendo un grupo de clorhidrina, formada en la primera fase, con las sales del ácido sulfuroso, se realiza a temperatura entre 40 y 200°C, de preferencia entre 70 y 100°C.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque se introduce una parte del ácido requerido para detener el valor de pH en 8 a lo sumo, por ejemplo la mitad o las tres cuartas partes de esta dosis, en forma de la sal de este ácido con la amina terciaria a utilizar como materia de partida.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cuaternización y la transformación de la clorhidrina cuaternaria formada, como agente ligador básico, se realiza en la primera fase, en el ácido sulfónico mediante utilización de sales ácidas del ácido sulfuroso o sus equivalentes técnicos.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque se utilizan como aminas terciarias las de la fórmula general





289712

en la que F y eventualmente también R_2 significan radicales hidrocarburos, de cadena rectilínea o ramificada, alifática, ciclialifáticos o aralifáticos, con 8-22, de preferencia 10-18 átomos de carbono, que pueden estar enlazados directa-

5. mente con el nitrógeno o bien sobre heteroátomos o grupos de heteroátomo, que contienen términos intermedios, R_1 y eventualmente también R_2 significan radicales hidrocarburo de cadena rectilínea o ramificada, alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con 7 átomos de carbono a lo sumo cada uno, que pueden enlazarse entre sí directamente o sobre un término intermedio; y en caso que F y R_2 representen radicales hidrofobos, la suma de los átomos de carbono contenidos en F y R_2 no debe exceder de 36, y de preferencia de 24.

10. 8. Procedimiento para la preparación de nuevas sulfobetainas tensioactivas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 19 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 JUL 1963

HENKEL & CIE. GmbH.

p.a.

JANE ISERN MERRALLES

R.P.

20.