

CASE LD.1/a

325277



325277

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I Ó N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 324759 "
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SUBSTANCIAS SURFAC-
TANTES", a favor de la firma italiana LEDOGA S.p.A., domici-
liada en MILANO (Italia), Via R. Lepetit, 8.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la solicitud de la patente principal se ha descrito, ejemplificado y reivindicado un procedimiento para obtener en una sola operación derivados esterificados y oxi-alkilados de compuestos orgánicos hidroxilados, que poseen excelentes propiedades surfactantes.

5.

En dicha solicitud los compuestos orgánicos hidroxilados que se ejemplifican son monoalcoholes y polialcoholes alifáticos y cicloalifáticos.



Ahora se ha descubierto que una clase especial de compuestos orgánicos hidroxilados, caracterizados por uno o más grupos nitrogenados en los que el nitrógeno carece de valencias saturadas con hidrógeno, pueden dar lugar a interesantes productos surfactantes cuando miembros de dicha clase se hacen reaccionar simultáneamente con ésteres de ácido graso y óxidos de alqueno en una sola operación y en presencia de un catalizador alcalino.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las sustancias orgánicas nitrogenadas e hidroxiladas capaces de dar productos surfactantes por reacción simultánea con miembros de las clases antes mencionadas incluyen, por ejemplo: los alcoholes monohídricos y polihídricos que contienen grupos de nitrilo, como los éteres cianoetílicos de alcoholes polihídricos; las aminas alifáticas hidroxiladas en las que el nitrógeno carece de valencias saturadas con hidrógeno, como por ejemplo la trietanolamina; y las amidas alifáticas hidroxiladas en las que el nitrógeno carece de valencias saturadas con hidrógeno, como por ejemplo las dietanolaminas de ácidos grasos. Los ésteres de ácidos grasos que aquí se consideran son aquellos en los que uno o más ácidos grasos, saturados o insaturados, con 6 a 30 átomos de carbono se esterifican con uno o más alcoholes alifáticos monohídricos o polihídricos provistos de 1 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, los aceites y las grasas naturales o sintéticos, la monoestearina, diestearina y triestearina, la monopalmitina, dipalmitina, tripalmitina, etc., el estearato y el palmitato de metilo, etc.

325277



- Los agentes de oxialquilación que normalmente se usan son los óxidos de alqueno inferior; por ejemplo, el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno, pero se prefiere sobre todo el óxido de etileno. En concepto
5. de catalizadores se usan sustancias alcalinas como hidróxidos, carbonatos, alcoholatos y sales de ácidos orgánicos con metales alcalinos, aminas terciarias en estado de bases libres o en forma de sales con ácidos alifáticos carboxilados, etc.; pero se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos.
10. El procedimiento de este invento se lleva a cabo haciendo que miembros elegidos entre todas las tres clases de sustancias que se han mencionado antes reaccionen simultáneamente a temperatura de 80°C a 200°C, en presencia de catalizadores alcalinos elegidos entre los mencionados antes, en ausencia
15. preferentemente de disolventes y con presiones inferiores a 50 atmósferas y preferentemente a presión de sólo unas atmósferas.
- A continuación se describe la modalidad preferida de actuación para llevar a cabo el procedimiento en forma dis-
20. continua según el invento, pero advirtiéndose que dicho procedimiento puede efectuarse también de manera continua introduciendo modificaciones apropiadas que están al alcance de los expertos en la materia.
25. Se introducen en un reactor el éster o los ésteres de ácido graso, el compuesto o los compuestos hidroxilados y el catalizador y se calienta a 80-110°C, agitando. El calentamiento debe mantenerse alrededor del límite inferior del intervalo de temperatura aquí indicado, para las sustancias

325277



nitrogenadas e hidroxiladas que sean termolábiles.

- Se expulsa el aire del espacio para la reacción, si no se ha hecho antes, por barrido con un gas inerte. El gas inerte se expulsa a su vez con óxido u óxidos de alquileo
5. y se ajusta la temperatura, dentro de la escala de 90 a 115°C, al grado apropiado para desencadenar la reacción. Tan pronto como ésta se inicia, se aporta óxido de alquileo de manera continua, ajustando el caudal de llegada y la presión dentro
10. del reactor a unas 2 a 4 atmósferas. Al mismo tiempo, se refrigera el reactor para llevar la masa reaccional a las temperaturas inferiores a 200°C que son más convenientes para dicha reacción, teniendo en cuenta que debe cuidarse de no degradar los reactivos termolábiles, si están presentes.

- Una vez introducido todo el óxido de alquileo, se
15. deja bajar la presión hasta el nivel atmosférico aproximadamente, se enfría el reactor hasta una temperatura apropiada, mientras se prosigue la agitación y el barrido con gas inerte, y se descarga el producto. El rendimiento de la operación es prácticamente cuantitativo.

- Con tal de que se observen las condiciones de temperatura que se han indicado, es también posible efectuar la operación de manera diferente, si las sustancias se dejan reaccionar simultáneamente y a las temperaturas ya indicadas con los catalizadores ya indicados. Así, por ejemplo, puede
20. iniciarse la reacción a presiones considerablemente mayores aún que 2-3 atmósferas y también, posiblemente, actuando en presencia de disolventes. Sin embargo, la modalidad preferi-
- 25.

325277⁶



da de operación, que se ha descrito antes, es la más económica, por cuanto asegura los mejores rendimientos de productos surfactantes.

5. Los productos obtenidos con el procedimiento de este invento tienen propiedades que están especialmente influidas por la extensión, naturaleza y grado de insaturación de las cadenas hidrofóbicas, por el tipo de las sustancias capaces de reaccionar con el óxido de alquileo, por el tipo y la cantidad del óxido de alquileo y por las condiciones en que se desarrolle la operación.
- 10.

- En particular, la simultaneidad de la reacción entre los compuestos de todas las tres clases que se han mencionado antes determina, en los productos preparados por este procedimiento y comparados con productos semejantes obtenidos haciendo reaccionar solamente dos compuestos a la vez, una distribución diferente de las cadenas hidrofóbicas de ácido graso, que, en este caso, se comportan también como reguladores o interruptores de la longitud de las cadenas polioxietilénicas.
- 15.

- Estos productos, extremadamente versátiles, poseen en general excelentes propiedades de dispersión, humectación, emulsión y/o detergencia y en la práctica suelen ser inócuos para la piel y las mucosas.
- 20.

- Además, cuando se usa óxido de etileno, los productos resultantes son por lo general solubles en agua y en muchos disolventes orgánicos, como acetona, metanol, etanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, dimetilformamida, benceno, etc., y resultan diversamente solubles en los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos.
- 25.



325277

En particular, los productos deterсивos obtenidos con el procedimiento de este invento son generalmente compatibles con los aditivos usuales para los detergentes. Ejemplos de dichos aditivos son: fosfatos, silicatos, boratos, carbonatos, sulfatos, cloruros alcalinos y la carboximetilcelulosa sódica.

Además, muchos tipos diversos de surfactantes conocidos, tanto biodegradables como no, son compatibles en mezcla con los surfactantes producidos según este invento.

10. Se exponen a continuación los datos de surfactación de algunos productos obtenidos con el procedimiento de una sola etapa según este invento.



325277

T A B L A

TENSION SUPERFICIAL A 20°C DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALGUNOS SURFACTANTES DEL INVENTO

Ej.	Mezcla de reacción	Partes Unida- en pe- des so	g de surfactante/100 cc de agua			
			0,001	0,01	0,1	1
5.			0,001	0,01	0,1	1
10.	I Eter beta-ciano- etilico de sacaro- sa, que contiene 3,58% de N	40				
	Sebo	60	$\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	47,4	40,3	38,4 38,2
	Oxido de etileno	200				
15.	VI Trietanolamina	25,5				
	Sebo	76,5	$\frac{\text{dinas}}{\text{CM}}$	47,09	40,43	38,21 38,88
	Oxido de etileno	200				
20.	VIII Trietanolamina	19				
	Eter beta-cianoetilico de sacarosa, que con- tiene 3,58% de N	26	$\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	50,22	40,50	34,90 36,95
	Sebo	55				
	Oxido de etileno	200				

325277



Los datos de la tabla demuestran que estos productos tienen excelente tensioactividad, plenamente comparable a la de los mejores productos puros conocidos, tales como el dipalmitato y el diestearato de oxietyl-sacarosa.

5. Siguen algunos ejemplos que tienen por fin ilustrar el procedimiento de este invento en algunas de sus aplicaciones, sin limitarlo de ningún modo.

EJEMPLO 1.

10. Se prepara por separado un éter beta-cianoetílico de sacarosa, con un contenido de nitrógeno aproximadamente igual al del mono-cianoetilato de sacarosa, como sigue:

Se disuelven en agua (840 cc) 821 g (2,4 moles) de sacarosa y, agitando, se añaden 144 g (2,71 moles) de acrilonitrilo y 18 cc de KOH al 40% en agua.

15. Se ajusta la temperatura a 60°C y se la mantiene a este nivel durante 45 minutos. Luego se la eleva a 70°C por 45 minutos más. Al final de la reacción, se neutraliza la masa límpida resultante a pH 6,5-7, con ácido clorhídrico,
20. y se la evapora en vacío hasta sequedad.

Para eliminar las sales formadas durante la neutralización, se recoge la substancia en metanol anhidro, que disuelve el éter cianoetílico de sacarosa, se filtra y se evapora el filtrado en vacío hasta sequedad.

25. Se obtienen 900 g de un producto vítreo, que mues-



325277

tra un contenido de 3,58% en peso de nitrógeno.

5. Se cargan en una autoclave 60 partes en peso de sebo, 40 partes en peso de éter beta-cianoetilico de sacarosa, que contiene 3,58% de nitrógeno y que se ha preparado en la forma expuesta antes, y 3 partes en peso de una solución acuosa de KOH al 50%. Luego se calienta a 80°C y agitando, en corriente de nitrógeno.

10. Cuando todo el aire y el agua se han eliminado, se expulsa el nitrógeno con óxido de etileno y se eleva la presión hasta 3 atmósferas mientras se calienta a 110-120°C.

15. Al cabo de unos 30 minutos, la presión baja, mientras la temperatura sube espontáneamente hasta 130°C. Se inicia entonces la aportación continua de óxido de etileno, que queda terminada en 3 horas. En total se introducen 200 partes en peso de óxido de etileno, regulando la temperatura mediante refrigeración de modo que no exceda de 150°C. Se prosigue la agitación durante 30 minutos más, se deja bajar la temperatura hasta unos 50°C, se barre con nitrógeno el óxido de etileno y se descarga un producto líquido, muy viscoso, oscuro y soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos.
- 20.

EJEMPLO 2.

25. Siguiendo el procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar, en presencia de 3 partes en peso de una solución acuosa de KOH al 50%, 80 partes en peso de sebo, 20 partes en peso de éter beta-cianoetilico de saca-

325277



rosa) que contiene 3,58% de nitrógeno y se ha preparado como en el ejemplo 1) y 200 partes en peso de óxido de etileno. El producto resultante es un aceite oscuro, muy viscoso, soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos.

5. Ejemplo 3.

Se prepara por separado éter beta-cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno que corresponde, en peso, aproximadamente al del di-cianoetilato de sacarosa, procediendo como sigue:

10. Se disuelven en 840 cc de dimetilformamida 8^o,1 g de sacarosa y 8,5 cc de solución acuosa de KOH al 50% y luego se añaden 28,9 g de acrilonitrilo. Se ajusta la temperatura a 60°C y se la mantiene a este nivel durante 45 minutos; luego se la eleva hasta 70°C por 45 minutos más.

15. Al final de la reacción, se neutraliza el producto con ácido sulfúrico diluido. Se destila la dimetilformamida en vacío, hasta que el producto está seco, y luego se trata éste como en la primera parte del ejemplo 1.

20. Se obtienen 105 g de éter beta-cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno de 6,20%.

25. Se cargan entonces en una autoclave 80 partes en peso de sebo, 20 partes en peso de éter beta-cianoetílico de sacarosa (que contiene 6,20% de nitrógeno) y 200 partes en peso de óxido de etileno y se hacen reaccionar en presencia de 3 partes en peso de solución acuosa de KOH al 50%, en las con-

= 11 =
325277



diciones que se han descrito en el ejemplo 1. Se obtiene un aceite negrozco muy viscoso, soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos.

EJEMPLO 4.

5. Se prepara por separado, de la manera que a continuación se expone, un éter beta-cianoetilico de sacarosa con un contenido de nitrógeno que corresponde aproximadamente, en peso, al del tri-cianoetilato de sacarosa:

10. Se añaden a una solución de 821 g de sacarosa en 840 cc de agua 8 cc de solución acuosa de KOH al 40% y 443 g de acrilonitrilo. Se calienta la mezcla en una autoclave durante 45 minutos, a 55°C, y luego durante 60 minutos, a 70°C. Al final de la reacción, se evapora el líquido en vacío hasta sequedad.

15. Se añade a la autoclave una cantidad de sebo de tal peso que dé una mezcla compuesta por 80, partes en peso, de sebo y 20 partes en peso calculadas como éter beta-cianoetilico de sacarosa con un contenido de 8,38% en peso de nitrógeno.

20. Luego se agregaron 200 partes en peso de óxido de etileno y la cantidad de KOH suficiente para llegar a un total de 1,5% de KOH, procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo I.

El producto final es un jarabe viscoso y oscuro, soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos.



325277

EJEMPLO 5.

5. Se prepara por separado, de la manera que sigue, un éter beta-cianoetilico de sacarosa con un contenido de nitrógeno que corresponde aproximadamente al del tetra-cianoetilato de sacarosa.

Se disuelven en 340 cc de agua 821 g de sacarosa y 9 cc de solución acuosa de KOH al 40%. Despacio y agitando, se añaden 578 g de acrilonitrilo.

10. Se ajusta la temperatura a 40°C por 50 minutos y luego se la eleva a 80°C por 35 minutos. Purificando el producto como en el ejemplo 1, se obtiene un éter beta-dianoetilico de sacarosa que contiene 9,78% de nitrógeno.

15. Siguiendo el método descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar, en presencia de 3 partes en peso de una solución acuosa de KOH al 50%, 80 partes en peso de sebo, 20 partes en peso de éter beta-cianoetilico de sacarosa (que contiene 9,78% de nitrógeno) y 200 partes en peso de óxido de etileno.

Se obtiene un jarabe pardo y muy viscoso, soluble en agua y en diversos disolventes orgánicos.

20. EJEMPLO 6.

En una autoclave ordinaria de oxialkilación, se cargan 76,5 partes en peso de sebo y 23,5 partes de trietanolamina anhidra, junto con 3 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido potásico al 50% como catalizador.



325277

5. Se calienta la mezcla, mientras se la agita, a 110-120°C, se evácu a el reactor a esta temperatura y se le barre dos o tres veces con nitrógeno. Luego se introducen gradualmente en la mezcla así tratada 200 partes en peso de óxido de etileno.

A continuación se exponen las variaciones de temperatura y de presión dentro de la autoclave registradas durante esta prueba.

10.	Tiempo (minutos)	0	5	15	25	35	45	55	65	75	90
-----	---------------------	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----

15.	Temperatura (°C)	120	125	141	139	139	141	145	144	141	130
-----	---------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

20.	Presión (atmósferas de manómetro)	0	1,4	1,3	1,9	2,8	2,8	3,6	2,85	2,60	0
-----	---	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	---

Al final, cuando ya ha reaccionado todo el óxido de etileno, la presión en el reactor desciende hasta cero.

Se enfría el producto así obtenido, se lava el reac-



tor con nitrógeno y luego se le vacía.

Se obtiene un aceite flúido y transparente, de color ambarino claro y con ún índice de refracción $n_D^{20} = 1,3665$.

5. El producto, que es perfectamente soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos, no contiene triglicérido original inalterado.

EJEMPLO 7.

10. En una autoclave ordinaria de oxietilenación se cargan 52,5 partes en peso de sebo y 47,5 partes en peso de N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-amida de ácido oleico, junto con 3 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido potásico al 50% como catalizador.

15. A dicha mezcla, calentada a 120°C, se añaden gradualmente y procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 6, 200 partes en peso de óxido de etileno.

Ajustando apropiadamente el aflujo de óxido de etileno y la refrigeración, la temperatura no excede nunca de 160°C.

20. El producto resultante es un aceite de color ambarino claro, fácilmente dispersable en agua y en muchos disolventes orgánicos. El producto puede decolorarse todavía más con 0,2% de peróxido de hidrógeno al 30% y calentamiento a 50-60°C durante 30 minutos a 1 hora.



325277

EJEMPLO 8.

5. En una autoclave de oxietilenación se cargan 55 partes en peso de sebo, 19 partes en peso de trietanolamina y 26 partes en peso de éter beta-cianoetilico de sacarosa (que contiene 3,58% de nitrógeno y se ha preparado como en el ejemplo 1), junto con 3 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido potásico al 50%. Después de eliminar el aire por barrido con nitrógeno, se añaden 200 partes en peso de óxido de etileno, agitando y a la temperatura inicial de 105°C.

10. El curso de la operación está ilustrado en la tabla que sigue, la cual expone los parámetros básicos:

Tiempo (en minutos)	0	5	20	30	45	60	70	75	80
------------------------	---	---	----	----	----	----	----	----	----

15. Temperatura (en °C)	105	110	135	140	140	142	148	135	130
----------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Presión (en atmósfera de manómetro)	0	1,4	2,4	2,7	3,2	3,3	3,4	3,4	2,4
---	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

20. Al final se descarga, a 50°C, un aceite viscoso y de color ambarino, perfectamente soluble en el agua y en muchos disolventes orgánicos.

= 16 =

325277'6



Como es lógico, cabe realizar variaciones sin salirse del espíritu del invento.



325277

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 8047/65 del 9 de abril de 1965:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 324759 , por procedimiento para la preparación de sustancias surfactantes, a partir de compuestos hidroxilados, ésteres de ácidos grasos y óxidos de alqueno, caracterizadas porque consiste en hacer reaccionar simultáneamente una o más sustancias orgánicas alifáticas o cicloalifáticas, monohidroxiladas o polihidroxiladas, con 1 a 18 átomos de carbono y que
10. contengan uno o más grupos nitrogenados en los que el nitrógeno carezca de valencias saturadas con hidrógeno, uno o más ácidos grasos provistos de 6 a 30 átomos de carbono y esterificados con uno o más alcoholes alifáticos, monohídricos o polihídricos, con 1 a 18 átomos de carbono, y uno o más óxidos de alqueno
15. con 2 a 4 átomos de carbono, en presencia de un catalizador alcalino, a temperatura de 70°C a 200°C y con presión de 1 a 50 atmósferas.
20. 2. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la sustancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es un miembro del grupo constituido por los éteres cianoetilicos de un alcohol polihídrico.



325277

3. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el alcohol polihídrico es la sacarosa.
4. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la sustancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es un éter cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi igual, al del éter monocianoetílico.
5. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la sustancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es un éter cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi igual, al del éter monocianoetílico.
10. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la sustancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es un éter cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi, igual, al del éter di-cianoetílico de sacarosa.
15. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, en que la sustancia orgánica hidroxilada es un éter cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi igual, al del éter tri-cianoetílico de sacarosa.
20. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la sustancia orgánica hidroxilada es un éter cianoetílico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi igual, al del éter tetra-cianoetílico de sacarosa.
25. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la sustancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es una amina alifática hidroxilada.



325277

9. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la amina alifática hidroxilada es la tri-etanolamina.
5. 10. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la substancia orgánica nitrogenada e hidroxilada es una amida alifática hidroxilada.
11. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado en que la amida alifática hidroxilada es la N,N-bis-(beta-hidroxi-etil)-amida del ácido oleico.
10. 12. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la substancia nitrogenada e hidroxilada está constituida por tri-etanolamina y un éter cianoetilico de sacarosa con un contenido de nitrógeno igual, o casi igual.
15. 13. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que los ésteres de ácido graso se eligen en el grupo que comprende los triglicéridos naturales y sintéticos de ácidos con 10 a 20 átomos de carbono.
20. 14. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador se elige en el grupo que comprende las substancias alcalinas como hidratos, carbonatos, alcoholatos y sales orgánicas de metales alcalinos, así como aminas terciarias en estado de bases libres o en forma de sales de ácidos carboxílicos alifáticos.



325277

15. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 13, caracterizado en que el catalizador es un hidróxido alcalino en la proporción de 0,1 a 5% en peso respecto al peso de la mezcla de compuesto hidroxilado nitrogenado y éster de ácido graso.

16. Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa en ausencia de disolventes.

17. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 324759 por "procedimiento para la preparación de sustancias surfactantes".

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

15.

Madrid, a 6 ABR. 1966

p.a.

JAIMÉ ISERA

Firmado: JOSE RODRIGUEZ