

332771

PATENTE DE INTRODUCCION

Br. 291.

Memoria Descriptiva



sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES
DETERGENTES, TENSIOACTIVOS, APRESTADORES
Y PLASTIFICANTES".

Solicitante:

LEDOGA, S.p.A., entidad italiana,
residente en: Via Roberto Lepetit, 8,
MILAN, Italia.

La presente invención trata de éteres
resultantes de la reacción de sucrosa con acrílo-
nitrilo, acrilamida y ácido itacónico, sus produc-
tos de condensación con ácidos grasos, y los pro-
ductos de reacción de éstos con óxido etilénico.

5.



5. Los nuevos productos obtenidos mediante el presente método son solubles en agua y pueden ser usados como materiales iniciales para la preparación de agentes tensioactivos. Además, tienen propiedades plastificantes, aprestadoras y peliculígenas. De acuerdo con la presente invención, el método de preparación consiste en hacer reaccionar un mol de sucrosa con uno o más moles de acrilonitrilo, por ejemplo, en presencia de un catalizador fuertemente alcalino, a una temperatura entre 40 y 100°C.

10.

En la reacción se puede usar agua o un solvente orgánico inerte, tal como piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona y solventes de comportamiento similar, conteniendo grupos polares apropiados para tal fin.

15.

Como catalizadores se pueden usar hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, tales como los hidróxidos de sodio, potasio, litio, calcio o amonio, o alcóxidos alcalinos, tales como metóxido de sodio o potasio. Se prefiere, sin embargo, usar hidróxido de sodio o potasio.

20.

Aunque es posible trabajar a una temperatura de reacción entre 40 y 100°C, se prefiere una temperatura de 55 a 70°C, ya que una temperatura elevada promovería la polimerización del monómero usado y, por lo tanto, debe evitarse. Por otra parte, una temperatura demasiado baja decelera la reacción. Dado que las reacciones que se describen en la presente invención son principalmente exotérmicas, es a veces necesario proveer enfriamiento, especialmente al

25.

30.



comienzo de la reacción.

5. En dichas condiciones, el rendimiento es aproximadamente del 95-100 por ciento. Dado que los derivados resultantes no son volátiles, los componentes volátiles pueden ser eliminados de la mezcla de reacción por neutralización del catalizador y destilación de la mezcla bajo vacío. Las sales y demás impurezas pueden ser eliminadas por disolución del producto en un solvente orgánico apropiado, tal como alcohol metílico, filtración de la solución para eliminar las impurezas insolubles, y destilación para eliminar el solvente.

10. Los productos resultantes se pueden hacer reaccionar, además, con radicales de ácidos grasos apropiados a fin de obtener derivados acílicos que tienen excelentes propiedades tensioactivas. En realidad, se pueden obtener, ajustando el número y la naturaleza de las cadenas grasas introducidas, productos convenientes como detergentes, productos cosméticos, agentes emulsionantes, agentes espumantes, agentes dispersantes, etc.

15. Los ácidos grasos saturados e insaturados que más comúnmente se usan tienen 12 hasta 18 átomos de carbono, aunque se pueden usar ácidos de menor peso molecular. Para introducir los radicales acilo se pueden usar ésteres de ácidos grasos con alcoholes muy volátiles de bajo peso molecular, tales como los ésteres metílico y etílico, anhídridos, cloruros de acilo, y ésteres glicerídicos, tales como aceites y grasas animales y vegetales naturales o triglicéridas.

20.

25.

30.



sintéticas. La técnica empleada para obtener los derivados acílicos varía según el derivado graso usado, y se describirá en los ejemplos que a continuación se ofrecen.

5. Por lo tanto, los productos acílicos obtenidos de acuerdo con lo expuesto precedentemente pueden ser condensados con óxido etilénico, dando origen a estructuras oxietilenizadas cuyas propiedades detergentes son muy superiores a las de las sucro gliceridas oxietilenizadas conocidas. Esta superioridad es puesta en evidencia principalmente por el hecho de que todos los compuestos nuevos de la presente invención son sumamente eficaces; en cambio, las sucro gliceridas oxietilenizadas son significativamente diferentes en cuanto a sus propiedades detergentes, según el ácido graso de cadena corta (ácido láurico) o de cadena larga (ácido palmítico o esteárico) usado, siendo más eficaces las que contienen radicales cortos.
- 10.
- 15.

20. Otra característica importante de los nuevos detergentes es que tienen un poder detergente muy elevado a temperaturas relativamente bajas. Así, una solución de 5 g por litro, de una sustancia activa al 5 por ciento en los productos de adición usuales, a 50°C, tiene una detergencia comparable a la que tienen los detergentes comunes a 80°C.
- 25.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero sin limitarla.

EJEMPLO 1 :

Preparación del beta-cianoetiléter de sucrosa.

30. Una cantidad de 821 g de sucrosa se disuelve



- en aproximadamente 1 litro de agua, y se agregan con agitación 144 g de acrilonitrilo y 18 ml de KOH al 40 por ciento. La temperatura se mantiene a 60°C durante 45 minutos, y a 70°C, también por 45 minutos.
5. La reacción se inicia pronto, y es exotérmica; la viscosidad aumenta continuamente, y la mezcla de reacción torna clara. Al término de la reacción, el catalizador se neutraliza por ajuste del pH a 6,5-7 con ácido clorhídrico, luego la mezcla se evapora bajo vacío hasta sequedad. A fin de separar las sales inorgánicas, formadas en la neutralización, la masa sólida se disuelve en metanol anhidro y, después de filtrar, el metanol se destila bajo vacío, obteniéndose así 900 g de un producto vítreo, claro, amarillento, que es soluble en agua, metanol y dimetilformamida. Estas soluciones son viscosas.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 :

Preparación del di-beta-cianoetiléter de sucrosa.

20. Siguiendo el susodicho procedimiento, 820 g de sucrosa se disuelven en aproximadamente 1 litro de agua, y se agregan 9 ml de KOH acuoso, al 40 por ciento. Luego, 578 g de acrilonitrilo se agregan lentamente, de a gotas, a la mezcla agitada que se mantiene a 40°C durante 50 minutos, y a 80°C durante 35 minutos.
25. La separación del producto puro se efectúa de la manera arriba descrita. El producto viscoso pesa 1250 g y es soluble en agua, metanol, dimetilformamida y acetona.

EJEMPLO 3 :

30. Preparación del tri-beta-cianoetiléter de sucrosa.



Una cantidad de 82 g de sucrosa y 8,5 ml de KOH al 40 por ciento se disuelven en 850 ml de dimetilformamida. Luego, 28,9 g de acrilonitrilo se agregan de a gotas a la solución agitada. La temperatura se mantiene a 60°C durante 45 minutos, luego a 70°C por el mismo tiempo. Al término de la reacción, el catalizador se neutraliza con ácido sulfúrico diluido. El solvente se separa por destilación bajo vacío, y la separación del producto puro se realiza como en el ejemplo 1. El producto amarillento pesa 105 g y es soluble, tanto en agua, como en metanol.

EJEMPLO 4 :

Preparación del tetra-beta-cianoetiléter de sucrosa.

A una solución de 821 g de sucrosa en aproximadamente 1 litro de agua, se agregan 8 ml de KOH acuoso al 40 por ciento y 433 g de acrilonitrilo. La mezcla se calienta a 55°C durante 45 minutos, y a 70°C durante una hora. La separación se realiza de la manera descrita en el Ejemplo 1. El producto es vítreo, claro y amarillento, y pesa 1200 g; es soluble en agua.

EJEMPLO 5 :

Preparación del beta-carbamiletiléter de sucrosa.

En una solución de 342 g de sucrosa en 342 ml de agua, 71 g de acrilamida y 7 ml de KOH acuoso al 40 por ciento, se introduce 0,3 g de Cu reducido. La mezcla se calienta durante una hora a 60°C y durante otra hora a 70°C, luego se neutraliza (pH 6,5-7) con ácido clorhídrico diluido. El producto puro se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 1. Si el producto



se enfría en condiciones anhidras, puede ser molido. El rendimiento es del 95 por ciento; el producto es soluble en agua, metanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, formamida, etc.

5.

EJEMPLO 6 :

Preparación del di-beta-carbamiletiléter de sucrosa.

Siguiendo el mismo método del Ejemplo 5, pero usando una proporción de 2 moles de acrilamida por 1 mol de sucrosa, se puede obtener con un rendimiento del 90 por ciento un producto sólido, amarillo. Su solubilidad es similar a la del producto del ejemplo 5.

10.

EJEMPLO 7 :

A una solución de 342 g de sucrosa en 350 ml de agua se agrega una solución conteniendo 130 g de ácido itacónico previamente neutralizada con KOH, y 10 ml de KOH acuoso al 40 por ciento. La mezcla se calienta a 45°C durante dos horas, y a 80°C durante 45 minutos. Luego la solución se filtra por una resina catiónica, permutadora de iones ("Amberlite IR-210" o "Amberlite IRC-50"); la solución resultante se seca bajo vacío, y se obtiene así un terrón considerablemente viscoso, de color ámbar, soluble en agua, dimetilformamida, metanol, etc.; el rendimiento es del 96 por ciento, y el índice de acidez del producto es de 237,62 (índice de acidez calculado: 237,71).

15.

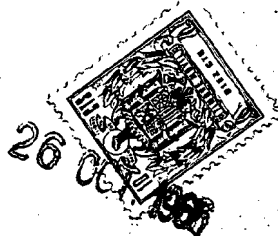
20.

25.

EJEMPLO 8 :

Siguiendo el mismo método del Ejemplo 7, pero con una proporción de 5 moles de ácido itacónico por 1 mol de sucrosa, se obtiene un producto cuyas

30.



características son similares a las del producto del Ejemplo 7. El rendimiento es del 94 por ciento, y el índice de acidez del producto es de 864 (índice de acidez calculado: 863,07).

5.

EJEMPLO 9 -

Una cantidad de 415 g (1 mol) del beta-cianoetiléter de sucrosa, disuelta en 2075 ml de dimetilformamida, se agrega a 71 g (0,5 mol) de laurato metílico y 4,5 g de carbonato potásico. La reacción se realiza a 90°C durante siete horas en una corriente de nitrógeno y con fuerte agitación. Al término de la reacción, la mezcla se evapora hasta sequedad bajo vacío, y el producto crudo se disuelve en butanol y se lava con agua para recuperar el cianoetiléter de sucrosa no reaccionado. La cristalización en metil-etilcetona, del producto resultante de la destilación del butanol, proporciona un producto muy viscoso, sumamente soluble en agua, y con buenas propiedades de lavado.

10.

15.

20.

EJEMPLO 10 :

Una cantidad de 198 g del beta-cianoetiléter de sucrosa, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, se disuelve en 1000 ml de dimetilformamida y se calienta hasta 90°C; se agregan 860 g de sebo y 10 g de K_2CO_3 . La solución se calienta hasta 120°C durante tres horas, haciendo pasar aire a través de la misma, y con fuerte agitación. La dimetilformamida se destila hasta sequedad bajo vacío; se obtienen 1060 g de producto crudo, en forma de cera de color ámbar oscuro, fácilmente dispersable en agua.

25.

30.



EJEMPLO 11 :

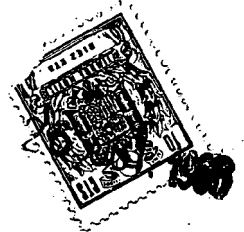
5. Una cantidad de 225 g del di-beta-cianoetiléter de sucrosa, obtenido como en el Ejemplo 2, se disuelve en 1125 g de dimetilformamida y se calienta hasta 90°C; se agregan 426 g de sebo y 10 g de K_2CO_3 . La temperatura se lleva hasta 120°C con fuerte agitación, y se mantiene durante tres horas. La dimetilformamida se destila hasta sequedad bajo vacío. El producto resultante se disuelve en 1400 ml de butanol y se lava con NaCl al 10 por ciento para eliminar completamente la dimetilformamida y sus productos de descomposición. El solvente se evapora, y se obtiene un residuo pastoso, de color ámbar oscuro, fácilmente dispersable en agua. El análisis indica un contenido de éter dicianoetilico de sucrosa, del 25 por ciento. La potencia dispersante y emulsionante del producto es buena.

EJEMPLO 12 :

20. Una cantidad de 225 g del tri-beta-cianoetiléter de sucrosa se disuelve en 1125 g de dimetilformamida y se calienta hasta 90°C. Se agregan entonces 10 g de K_2CO_3 y 426 g de sebo. La mezcla se calienta hasta 120°C durante tres horas, con agitación. Luego, el solvente se separa bajo vacío y el producto obtenido se disuelve en 1400 ml de butanol y se lava con solución acuosa de NaCl al 10 por ciento. El solvente se separa, y el residuo es pastoso, de color ámbar oscuro; es fácilmente dispersable en agua. El análisis indica un contenido de di-beta-cianoetiléter de sucrosa, del 25 por ciento. El producto tiene bue-

25.

30.



nas propiedades dispersantes y emulsionantes.

EJEMPLO 13 :

5. A una cantidad de 206 g de beta-carbamil-
etiléter de sucrosa, disuelta en 1300 ml de dimetil-
formamida, se agregan 420 g de manteca de cerdo y 10
g de K_2CO_3 . La reacción se realiza como en el ejemplo
12. El producto obtenido es amarillo oscuro; puede
ser dispersado fácilmente en agua y tiene propiedades
emulsionantes y dispersantes.

10. EJEMPLO 14 :

15. Una cantidad de 500 g del producto obtenido
en el Ejemplo 10 es polioxietilenizada con 1000 g de
óxido etilénico a 230-140°C en presencia de un cata-
lizador alcalino. Al término de la reacción, se ob-
tienen 1500 g de un aceite marrón claro que es muy
soluble en agua, con excelentes propiedades deter-
gentes, superiores, a 50°C, a las del producto simi-
lar obtenido por polioxietilenización de una sucro-
glicerida. La detergencia determinase, agregando un
20. 5 por ciento de la substancia tensioactiva a una mez-
cla de sales comúnmente usada para la preparación de
povos detergentes. El detergente así preparado, se
ensayó en una máquina de lavar automática, de uso
doméstico, empleando a 50°C una concentración de 5
25. g de detergente por 4 kg de ropa, y una tela conven-
cional EMPA (San Gallo). El punto de blancura de la
tela convencional lavada se determinó con un medidor
de blancura "Photovol", tricromático. Los resultados,
comparados con los obtenidos con sucroglicerida de
30. sebo oxietilenizada, se consignan en la tabla I.

28 OCT



5. juntamente con una comparación de otras propiedades de las dos substancias. La sucroglicerida de sebo oxietilenizada, empleada como testigo, se preparó por reacción de 1 mol de sebo con 0,5 moles de sucrosa, y condensación del producto resultante con 2 moles de óxido etilénico. Así, las proporciones eran las mismas que las usadas para la condensación del cianoetiléter de sucrosa con sebo y luego con óxido etilénico, de acuerdo con el ejemplo 10 y el presente ejemplo 14. También se consignan los datos del compuesto obtenido en el Ejemplo 17, que se ofrecerá más adelante.

TABLA I.

Productos polioxietilénizados	Punto de turbiedad	Poder humectante, 1 g/litro (prueba de penetración, segundos)	Tensión superficial, dinas/cm - 20°C				Poder detergente, 5 g por litro - 5% de algodón BFA en los productos de edición.
			Actividad superficial de concentración	Actividad superficial de concentración	Actividad superficial de concentración	Actividad superficial de concentración	
	5 g del agente tensoactivo, en solución de NaCl al 10%	10 g del agente tensoactivo, en solución de NaCl al 10%	1% 0,1% 0,01% 0,001%	1% 0,1% 0,01% 0,001%	1% 0,1% 0,01% 0,001%	50 g C	
Sucrogliserida de sabo oxietilénizada	549C	> 1009C	> 3600	487	190	65	42,3 41,6 44,2 52,1 8,6 11,2 12,4 20,7 64,0
El producto del Ejemplo 14	529C	> 1009C	1123	361	149	172	38,1 37,6 38,1 43,8 7,6 10,8 21,0 40,9 1,0
El producto del Ejemplo 17	489C	> 1009C	421	180	77	73	38,8 38,5 48,4 64,0 7,6 11,3 21,8 36,0 71,89





EJEMPLO 15 :

5. Una cantidad de 250 g del producto obtenido en el Ejemplo 11 se trata con 500 g de óxido etilénico en presencia de KOH como catalizador; se obtienen 750 g de un producto oleoso, marrón, soluble en agua, que tiene buenas propiedades de lavado, humectantes y dispersantes. El poder humectante a una concentración de 1 g por litro (prueba de penetración), es el siguiente: a 20°C, 1422 segundos; 10. a 40°C, 404 segundos; a 60°C, 164 segundos; y a 80°C, 129 segundos. La detergencia es como la descrita en el Ejemplo 14, y el punto de blancura tiene un valor de 70.

EJEMPLO 16 :

15. Una cantidad de 250 g del producto obtenido en el Ejemplo 12 se trata con 500 g de óxido etilénico en presencia de KOH como catalizador. Se obtienen 750 g de un producto oleoso, oscuro, soluble en agua, con buenas propiedades de lavado, humectación y dispersión. 20.

EJEMPLO 17 :

25. Una cantidad de 198 g del beta-cianoetiléter de sucrosa obtenido en el Ejemplo 1, se disuelve en 1000 ml de dimetilformamida y se calienta hasta 80°C; se agregan 660 g de aceite de coco, y la preparación se realiza de la manera descrita en el Ejemplo 10. El producto crudo, resultante de la destilación de la dimetilformamida hasta sequedad, es polioxietilenizada con 1720 g de óxido etilénico 30. como en el Ejemplo 14; se obtienen 2580 g de un

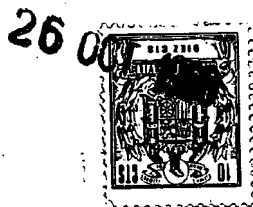


5. aceite marrón, soluble en agua, cuyo poder detergente es bueno. Sus características de actividad superficial son las siguientes: poder humectante, 1 g por litro (prueba de penetración): a 20°C, 421 segundos; a 40°C, 180 segundos; a 60°C, 77 segundos; y a 80°C, 73 segundos. La tensión superficial a 20°C es la siguiente: 1,0%, 34,82 dinas/cm; 0,1%, 38,53 dinas/cm; 0,01%, 48,1 dinas/cm; 0,001%, 64,09 dinas/cm. La tensión interfacial a 20°C es la siguiente: 1,0%, 7,61 dinas/cm; 0,1%, 11,36 dinas/cm; 0,01%, 21,82 dinas/cm; 0,001%, 36,47 dinas/cm.
- 10.

EJEMPLO 18 :

15. Una cantidad de 634 g del tetra-beta-cianoetiléter de sucrosa, obtenido de acuerdo con el ejemplo 14, se disuelve en 3170 ml de dimetilformamida, se calienta hasta 90°C, y se agregan 1600 g de aceite de palma y 30 g de carbonato potásico, calentando hasta 120°C durante tres horas en una corriente de nitrógeno y agitando a fondo. La dimetilformamida se separa por destilación, y se obtienen 1230 g de un producto ceroso, crudo, que se polioxietileniza con 2460 g de óxido etilénico, de la manera ya descrita, y proporciona un aceite de color marrón claro, cuyo poder detergente y emulsionante es bueno.
- 20.

25. A continuación, se ofrecen ejemplos que ilustran cómo el procedimiento aquí descrito puede ser realizado en dos etapas, sin aislación del producto de condensación entre éteres de sucrosa y gliceridas. También esta particularidad de la invención proporciona productos finales de propiedades
- 30.



muy valiosas, como los productos preparados, de acuerdo con los ejemplos precedentes.

EJEMPLO 19 -

5. Una cantidad de 342 g de sucrosa anhidra se disuelve en 1250 ml de dimetilformamida. La temperatura se hace subir a 90°C, luego se agregan 3,25 g de KOH finamente pulverizado. Seguidamente se agregan 61 g de acrilonitrilo, en tres porciones, con intervalos de media hora. Después de la última adición de acrilonitrilo, la temperatura se mantiene a 90°C durante una hora. Después de aumentar la temperatura hasta 130°C, se hacen pasar burbujas de nitrógeno a través de la mezcla, luego se agregan 16 g de K_2CO_3 anhidro. Se agrega una primera cantidad de 850 g de sebo, y cuando la mezcla de reacción es perfectamente homogénea y ya no se forman capas, se agrega una segunda cantidad del mismo tamaño. La reacción dura tres horas, luego la dimetilformamida se separa por destilación en vacío. Se obtiene una masa cerosa de color marrón claro, fácilmente dispersable en agua.

10.

15.

20.

EJEMPLO 20 :

Una cantidad de 500 g del susodicho producto y 1000 g de óxido etilénico se calientan a 120°C en presencia de 5 g de KOH como catalizador, en un recipiente cerrado. Se obtiene un aceite oscuro, soluble en agua, y con buenas propiedades de lavado.

25.

EJEMPLO 21 :

A una cantidad de 342 g de sucrosa, disuelta en 1250 ml de dimetilformamida, se agregan a 90°C

30.



5. 122 g de acrilonitrilo y 3,3 g de KOH finamente pulverulento. El método es el mismo que en el Ejemplo 17. La temperatura se hace subir entonces hasta 120°C, y 16 g de K_2CO_3 anhidro y 1540 g de aceite de coco se agregan en dos porciones. La segunda cantidad de aceite de coco se agrega cuando ya no se forman capas en la mezcla. La reacción dura tres horas. Luego, la dimetilformamida se separa bajo vacío, y se obtiene una masa cerosa, de color marrón claro, fácilmente dispersable en agua.
- 10.

EJEMPLO 22 :

15. Una cantidad de 1000 g del susodicho producto es oxietilizada siguiendo el método del ejemplo 20, y usando 2000 g de óxido etilénico, se obtiene un aceite oscuro, de buenas propiedades de lavado, fácilmente dispersable en agua.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES DETERGENTES, TENSIOACTIVOS, APRESTADORES Y PLASTIFICANTES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.

30. 1ª.- Procedimiento para preparar agentes detergentes, tensioactivos, aprestadores y plasti-

26 OCT



5. ficantes, caracterizado porque comprende condensar un mol de sucrosa con uno hasta cuatro moles de un monómero elegido de entre acrilonitrilo, acrilamida y ácido itacónico, en presencia de un catalizador básico a una temperatura entre 40°C y 100°C en un solvente, condensar el éter de sucrosa obtenido con un exceso, sobre un mol, de un éster alquílico inferior de un ácido graso de cadena larga, o una glicerida, y tratar el derivado acílico obtenido con una hasta 10 moles de óxido etilénico a 100-150°C, en presencia de un catalizador básico.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster alquílico inferior del ácido graso de cadena larga es laurato metílico.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la glicerida del ácido graso de cadena larga es una glicerida natural.

20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la glicerida natural es sebo, aceite de coco o aceite de palma.

25. 5ª.- "Procedimiento para preparar agentes detergentes, tensioactivos, aprestadores y plastificantes"; tal y como queda descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

LEDOG 26 OCT. 1966 S.P.A.