



350302

SPAN 3326

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-ALQUIL-N-(2-HIDROXIALQUIL)-POLIHIDROXIALQUILAMINAS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH, residente en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania).

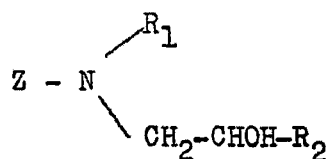
MEMORIA DESCRIPTIVA

- Según la patente alemana 1 220 438, por adición de óxidos de alquileo terminales superiores a N-metil-polihidroxiálquilaminas secundarias, se obtienen las respectivas N-metil-N-(2-hidroxiálquil)-polihidroxiálquilaminas terciarias; por ejemplo, a partir de N-metil-glucamina y óxido de octileno-1,2, se obtiene la respectiva N-metil-N-(2-hidroxióctil)-glucamina. Estos productos resultan utilizables como agentes auxiliares de la industria textil, como detergentes y como emulgentes.
10. El invento aquí expuesto se refiere a un pro-



cedimiento para la preparación de N-alquil-N-(2-hidroxi-  
alquil)-polihidroxi-  
alquilaminas terciarias utilizables como plastifi-  
cantes textiles, de la fórmula general

5.



donde

10.

$\text{R}_1$  significa un radical alquílico con 8 a 18 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno,

15.

$\text{R}_2$  significa un radical alquílico con 6 a 18 átomos de carbono

(la suma de los átomos de carbono existentes en los radicales

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  es de 24 a 36, y en particular de 28 a 32) y

20.

representa un radical polihidroxi-  
alquílico con 3 a 6 átomos de carbono y cuyo número de grupos hidroxílicos es a lo menos la mitad del número de los átomos de carbono,

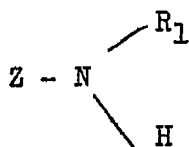
25.

o de los respectivos compuestos cuaternarios, que presentan todavía otro radical, unido al nitrógeno, que contiene 8 átomos de carbono a lo sumo. El procedimiento se caracteriza



por hacerse reaccionar, de manera ya de sí conocida, N-alquil-  
polihidroxialquilaminas secundarias de la fórmula

5.



con óxidos de alquileo terminales que contienen de 8 a 20  
átomos de carbono y, eventualmente, por cuaternizarse las  
aminas terciarias resultantes mediante la introducción de  
radicales orgánicos que contienen a lo sumo 8 átomos de  
carbono.

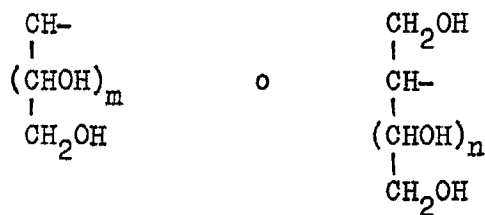
10.

En las fórmulas anteriores, el número de los

15.

grupos hidroxílicos existentes en el radical Z es de preferen-  
cia menor en 1 que el número de los átomos de carbono conte-  
nidos en dicho radical. Por consiguiente, entran en cuenta  
para Z radicales de las constituciones

20.



25.

donde



m significa los números enteros 1 a 4 y  
n significa los números enteros 0 a 3.

Los productos terciarios o cuaternarios preparables según este invento son materias nuevas.

5.

Las aminas secundarias de la fórmula general  $Z - NH - R_1$  que se han de utilizar como materiales de partida en el procedimiento de este invento pueden prepararse de manera ya de sí conocida; por ejemplo, mediante reacción de las aminas primarias  $R_1 - NH_2$  con halohidrinas o con epóxidos de constitución correspondiente provistos de grupos hidroxílicos. Así, por ejemplo, a partir de una alquilamina primaria y glicerinochlorohidrina, o respectivamente glicida, se obtienen polihidroxi alquilaminas secundarias  $Z - NH - R_1$ , donde el radical Z puede tener la constitución que se ha indicado antes ( $m = 1$  o respectivamente  $n = 0$ ).

10.

15.

Compuestos de constitución análoga con  $m = 3$  ó  $4$  y respectivamente  $n = 2$  ó  $3$  son asequibles por hidrogenación de pentosas o hexosas, o sus oligómeros, valiéndose de níquel de Raney en presencia de alquilaminas superiores. En calidad de hexosas entran en cuenta, por ejemplo, la glucosa, la manosa, la galactosa, la fructosa, la sorbosa o sus mezclas, como por ejemplo el azúcar invertido; pero también pueden emplearse sus oligómeros, como por ejemplo la maltosa. Asimismo pueden elaborarse mezclas de

20.

25.



diversas hexosas o respectivamente mezclas de hexosas y pentosas.

Los radicales alquílicos de las aminas

- $R_1 - NH_2$  utilizables para la preparación de los materiales de partida  $Z - NH - R_1$  pueden ser saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada y de origen sintético o natural. Los radicales  $R_1$  existentes en las aminas pueden proceder de octilaminas, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, cetilamina, estearilamina u oleilamina. También son utilizables las aminas cuyas cadenas de carbono están interrumpidas a proximidad del grupo  $NH_2$ , y en particular entre los átomos de carbono 2 y 3 o respectivamente 3 y 4 (contando a partir del grupo  $NH_2$ ), por un átomo de oxígeno etéreo. Tales aminas, en las que el grupo  $NH_2$  y el átomo de oxígeno etéreo están separados uno de otro por tres átomos de carbono, se obtienen, por ejemplo, mediante adición de acrilonitrilo o alcoholes grasos de la correspondiente longitud de cadena y reducción del grupo de nitrilo.

- Esta reducción sirve también para convertir en las aminas primarias los nitrilos obtenidos a partir de ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos. Por lo tanto, los radicales alquílicos de estas aminas pueden hallarse en forma de mezclas de homólogos, como las que son asequibles por ejemplo a partir de grasas de origen natural, por ejemplo de grasas procedentes de plantas o de animales terrestres o



- marinos, como el aceite de palma, el aceite de linaza, el aceite de semilla de algodón, el aceite de cacahuete, el aceite de colza, la manteca de cerdo, el sebo o aceites de pescado o de cetáceos. También se prestan para la preparación de las
5. aminas fracciones de los ácidos grasos contenidos en todas estas grasas. Para mayor conveniencia, las aminas que se utilicen no han de estar demasiado insaturadas; es decir, los índices de yodo de los ácidos grasos de partida no deben, de preferencia, ser superiores a 50 y, en particular, a 30. Asimismo pueden elaborarse aminas procedentes de ácidos grasos endurecidos prácticamente por completo y con índices de yodo inferiores a 10 y, de preferencia, inferiores a 5.
- 10.
15. Los epóxidos terminales que conforme a este invento se han de hacer reaccionar con las N-alquil-N-polihi-droxialquilaminas secundarias son asequibles de manera sencilla por epoxidación de olefinas terminales, las cuales a su vez pueden prepararse de diversa manera, por ejemplo mediante
20. fraccionamiento de parafinas de petróleo.
- Para la alcoxilación de las N-alquil-N-poli-hidroxialquilaminas, se calienta una mezcla de los materiales de partida a temperaturas con las que todavía no se
25. desdobra agua de la polihidroxialquilamina, preferentemente a temperaturas del orden de 120 a 170° C. Los materiales de partida se utilizan de preferencia en cantidades equimoleculares;



pero también puede actuarse con excesos moderados de uno de los componentes, excesos que pueden llegar, por ejemplo, hasta el 30 % molar. La reacción se desarrolla también en ausencia de catalizadores con velocidades utilizables técnicamente.

5. No son necesarios disolventes, aunque, sobre todo con partículas pequeñas, se puede actuar en presencia de disolventes inertes. En el modo operatorio técnico se renuncia la mayoría de las veces al disolvente o se le emplea en cantidades tan pequeñas que alcanzan a lo sumo al 50 % en peso de toda la mezcla reaccional.
- 10.

- Los productos brutos resultantes están la mayoría de las veces teñidos de un color amarillento; su consistencia depende en gran medida de la naturaleza de los dos radicales  $R_1$  y  $R_2$ . Con los radicales  $R_1$  y  $R_2$  de cadena lineal y uniformes respecto a la longitud de las cadenas, los productos del procedimiento son sólidos y se cristalizan bien. A medida que aumenta el número de los isómeros de distinta longitud de cadena presentes en el producto, los productos se van volviendo cerosos o pastosos. También las ramificaciones de las cadenas acarrear consistencia pastosa.
- 15.
  - 20.

- Si se tiene el propósito de convertir las N-alkil-N-(2-hidroxi-alkil)-polihidroxi-alkilaminas terciarias así obtenidas en los correspondientes compuestos cuaternarios, se introduce un radical que contenga a lo sumo 8 átomos de carbono, de manera ya de sí conocida, por reacción
- 25.



- de las primeras con agentes de cuaternización conocidos. A estos agentes de cuaternización pertenecen, por ejemplo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo u otros sulfatos de dialquilo, los haluros de alquilo (como, por ejemplo,
5. el bromuro de metilo o de etilo) y la alquilhalogenhidrinas (como, por ejemplo, la etilenbromohidrina, la propilenbromohidrina, la glicerinoclorohidrina, la epiclorohidrina, etc.). También pueden emplearse los compuestos alquil-aromáticos, como por ejemplo el cloruro de bencilo o el bromuro de bencilo.
  10. En el caso de los agentes de cuaternización alifáticos, entran preferentemente en consideración los que tienen radicales alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono. Los agentes de cuaternización que contienen grupos hidroxílicos o grupos epóxidos presentan interés particular porque se mejora la solubilidad
  15. de los compuestos cuaternarios obtenidos y de sus sales a causa de la presencia de las funciones de oxígeno.

- Los productos del procedimiento terciarios o cuaternarios obtenidos en forma de productos brutos pueden emplearse ya como plastificantes textiles. Si se quiere,
20. estos compuestos, principalmente los terciarios, pueden purificarse mediante recristalización o reprecipitación en disolventes orgánicos apropiados.

- Estos productos del procedimiento son poco
25. solubles en agua; para la recristalización o respectivamente la reprecipitación son aptos los disolventes orgánicos solu-



bles en agua, como los alcoholes monovalentes o polivalentes con 1 a 4 átomos de carbono, o los alcoholes etéreos, como por ejemplo los monoéteres de dichos alcoholes monovalentes con etilenglicol, etilendiglicol, propilenglicol o butilenglicol o los monoéteres o diéteres de dichos alcoholes monovalentes con glicerina. Los productos terciarios del procedimiento son solubles en estos disolventes, pero también lo son en las cetonas inferiores solubles en agua. De estos disolventes resultan, sobre todo aptos para la recristalización o la reprecipitación, los que tienen puntos de ebullición hasta 100° C. Los productos purificados se segregan del disolvente utilizado en estado cristalino o amorfo, según la naturaleza de los radicales alquílicos.

15. EJEMPLOS

Para la preparación de las N-alquil-N-(2-hidroxialquil)-glucaminas que se describen en los Ejemplos 1 a 6, se calentaron a unos 150° C, en la autoclave, después de expulsar el aire de ésta por medio de nitrógeno, cantidades equimoleculares de N-alquil-glucamina con el epóxido terminal que se había de elaborar en cada caso, durante 8 horas. Después del enfriamiento de la autoclave se retiró el producto de reacción amarillento, y, en este estado y sin ulterior elaboración, se le utilizó para los ensayos que se describen más adelante. Al purificar el producto bruto mediante reprecipita-



ción en acetona, se obtuvo una masa incolora, en parte cristalina y en parte cerosa.

El efecto técnico que se logra con estos productos se demostró en tejidos rusos de algodón.

5.

Estos se lavaron 15 veces consecutivas en una lavadora de tambor, empleando un detergente comercial destinado a las lavadoras. La substancia activa de este detergente constaba en esencia de una combinación de sulfonato capilaractivo y jabón. La temperatura máxima alcanzada en la operación de lavado en ebullición fue de 95 a 100° C.

10.

Algunas de estas muestras de tejido, para fines de comparación, se aclararon sin añadir plastificante al agua de aclaración y se secaron, mientras en otros ensayos se añadió el agua del enjuague final una cantidad tal de solución en isopropanol del plastificante en examen que la concentración en el baño de aclaración fuera de 0,2 g por litro de substancia activa. La aclaración se efectuó en cada caso durante 5 minutos. Luego se secaron los tejidos, se climatizaron y se sometieron a las pruebas que a continuación se describen.

15.

20.

1) Evaluación manual del tacto.

25.

Varias personas juzgaron a mano la blandura del tejido ruso tratado y cada una de ellas dió notas según



la escala siguiente:

- Nota 1: el tacto es pleno y muy blando
- Nota 2: el tacto es blando
- 5. Nota 3: el tacto es de dureza mediana
- Nota 4: el tacto es duro.

Siempre que las notas de evaluación atribuidas por las diversas personas no coincidieron, se tomó el término medio de las notas individuales.

10. 2) Determinación de la compresibilidad

Para obtener en la evaluación del efecto una medida objetiva de la blandura lograda, se determinó la compresibilidad de los tejidos rusos lavados. Esta compresibilidad se basa en el hecho de que las diversas fibras están flojas en los tejidos blandos, ocupan más espacio y se pueden dislocar más fácilmente unas hacia otras que en los tejidos que se han vuelto duros con el lavado. En consecuencia, los géneros textiles blandos, a igualdad de carga, pueden comprimirse más que los géneros textiles duros. El principio de construcción del aparato empleado para medir puede reconocerse en la figura que se adjunta. El material en examen descansa sobre la placa de base 1 y es comprimido por el pulsador, que se mueve encima en sentido vertical. El pulsador consta de la placa pulsadora 2, del eje vertical 3 y del

15.

20.

25.



- apoyo 4 y es movido por el eje vertical 3; el cual, sin embargo, durante la medición descansa sobre la placa de base sin ningún roce en absoluto. En la prolongación del eje del pulsador se halla el detector 5 de un reloj de medición 6, en cuya escala se lee, como unidad mínima, 0,01 mm. Para
5. ajustar a 0, se baja la placa 2 del pulsador hasta la placa de base 1 y se mueve el detector 5 hacia abajo hasta que reposa sobre la base 4 el pulsador. Para que la presión del reloj al medir influya lo menos posible en la medición, una
10. lámpara de efluvios indica, en el aparato empleado, el momento del contacto entre el detector 5 y la base 4.

- Una vez ajustado el punto 0 del reloj de medición, se deposita sobre la placa de base 1 el trozo de tejido en examen, el cual debe cubrir la placa por completo y rebasarla por los bordes. Se baja entonces el pulsador (superficie, 25 cm<sup>2</sup>; peso, 50 g) hasta encima del trozo de tejido en examen y se mide el espesor de éste al cabo de un minuto de espera. Se repite todavía por dos veces esta operación con
15. el mismo trozo de tejido, pero aumentando, con la colocación de pesas sobre la placa 2 del pulsador, la presión medidora en 10 cc (500 g) y en 25 veces (1 250 g) el valor inicial.
- 20.

- Si se designan como  $d_2$ ,  $d_{20}$  y  $d_{50}$  los espesores del tejido medidos con la carga inicial (2 p/cm<sup>2</sup>), con
25. 10 veces la carga inicial (20 p/cm<sup>2</sup>) y con 25 veces la carga inicial (50 p/cm<sup>2</sup>), la compresibilidad relativa  $Z_w$  del tejido



sometido a la aclaración suave se calcula según las fórmulas:

$$z_w^{20} = (d_2 - d_{20}) : d_2 \quad \text{y} \quad z_w^{50} = (d_2 - d_{50}) : d_2$$

5. Para hallar una relación con los valores correspondientes del tejido no sometido a aclaración suave, se determinó de la misma manera la compresibilidad relativa  $Z_h$  del tejido no sometido a aclaración suave, y a base de las magnitudes obtenidas se calcularon los porcentajes de compresibilidad para las cargas de 20 y 50 p/cm<sup>2</sup>. Con estos valores se formó el término medio que sirve de compresibilidad porcentual  $Z_{\%}$  para evaluar el efecto logrado con los diversos agentes de avivamiento. La compresibilidad porcentual del tejido no sometido a la aclaración suave es del 100% según la definición. El valor  $Z_{\%}$  se calcula según la fórmula:
- 10.
- 15.

$$Z_{\%} = \frac{100 z_w^{20}}{2 z_h^{20}} + \frac{100 z_h^{50}}{2 z_h^{50}}$$

20.

Se indica además la magnitud

$$\Delta Z_{\%} = Z_{\%} - 100,$$

25. que expresa la mejora porcentual de la compresibilidad aportada por la operación de aclarado suavizante.



Se prepararon y se sometieron a ensayo de su acción suavizante los productos siguientes:

EJEMPLO 1

5. Z : radical polihidroxialquílico procedente de la glucosa  
R<sub>1</sub>: mezcla octílica  
R<sub>2</sub>: mezcla alquílica de C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>  
Producto bruto: pasta amarilla  
Producto purificado: pasta blancoamarillenta
10. Tacto: 1,5  
Compresibilidad:  
Z<sub>%</sub>: 139 %      $\Delta$  Z<sub>%</sub>: 39 %

EJEMPLO 2

15. Z : radical polihidroxialquílico procedente de la glucosa  
R<sub>1</sub> : mezcla dodecílica  
R<sub>2</sub> : mezcla alquílica de C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>  
Producto bruto: pasta pardoamarillenta
20. Producto purificado: pasta blancoamarillenta  
Tacto: 1,5  
Compresibilidad:  
Z<sub>%</sub>: 135 %      $\Delta$  Z<sub>%</sub>: 35 %



EJEMPLO 3

5. Z : radical polihidroalquílico procedente de la glucosa  
R<sub>1</sub>: mezcla hexadecílica  
R<sub>2</sub>: mezcla alquílica de C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>  
Producto bruto: pardoamarillento, sólido  
Producto recristalizado: cristales blancos, de punto de fusión 41 - 43° C  
Tacto: 1,5  
Compresibilidad:  
10. Z<sub>%</sub>: 137 %      Δ Z<sub>%</sub>: 37 %

EJEMPLO 4

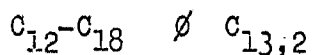
15. Z : radical polihidroalquílico procedente de la glucosa  
R<sub>1</sub> : mezcla octadecílica  
R<sub>2</sub> : mezcla alquílica de C<sub>13</sub> - C<sub>16</sub>  
Producto bruto: pardoamarillento, sólido  
Producto recristalizado: cristales blancos de punto de fusión 43-45° C  
20. Tacto: 2,0  
Compresibilidad:  
Z<sub>%</sub>: 133 %      Δ Z<sub>%</sub>: 33 %

EJEMPLO 5

25. Z : radical polihidroalquílico procedente de la glucosa



$R_1$ : mezcla alquímica de ácidos grasos de coco



$R_2$ : mezcla alquímica de  $C_{13}-C_{16}$

5. Producto bruto: pasta pardoamarillenta

Producto purificado: pasta amarillenta

Tacto: 1,5

Compresibilidad:

$Z_{\%}$ : 139 %     $\Delta Z_{\%}$ : 39 %

10.

EJEMPLO 6

$Z$  : radical polihidroalquílico procedente del azúcar invertido

15.  $R_1$ : mezcla alquímica de ácidos grasos de coco



$R_2$ : mezcla alquímica de  $C_{13}-C_{16}$

Producto bruto: pasta pardo amarillenta

20. Producto purificado: pasta amarillenta

Tacto: 2,0

Compresibilidad:

$Z_{\%}$ : 133 %     $\Delta Z_{\%}$ : 33 %



Ensayo de comparación A

sin plastificante

Tacto: 4,0

Compresibilidad:

5.  $Z_{\%}$ : 100 %       $\Delta Z_{\%}$ : 0 %

Ensayo de comparación B

N-metil-N-(2-hidroxiocetil)-glucamina, según la patente alemana 1 220 438, Ejemplo 2

10.

Tacto: 4,0

Compresibilidad:

$Z_{\%}$ : 102 %       $\Delta Z_{\%}$ : 2 %

15.

Como se reconoce por los índices para el tacto y la compresibilidad, los productos conocidos no influyen en absoluto en la dureza del tejido ruso tratado. Cuando se emplean los productos de este invento, en cambio, puede comprobarse tanto subjetiva como objetivamente la blandura del material.

-----



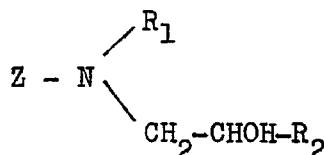
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº H 61 792 IVb/12qu del 9 de Febrero de 1.967.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevas N-alquil-N-(2-hidroxialquil)-polihidroxialquilaminas de la fórmula general

10.



donde

15.  $\text{R}_1$  significa un radical alquílico con 8 a 18 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno,

$\text{R}_2$  significa un radical alquílico con 6 a 18 átomos de carbono  
(la suma de los átomos de carbono existentes en los radicales

20.

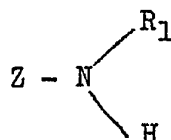
$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  es de 24 a 36) y

Z representa un radical polihidroxialquílico



con 3 a 6 átomos de carbono y cuyo número de grupos hidroxílicos es a lo menos la mitad del número de los átomos de carbono,

5. utilizables como plastificantes textiles, o de los respectivos compuestos cuaternarios, por reacción de las correspondientes N-alquil-poli-hidroxi-alquilaminas secundarias con óxidos de alquileo y, eventualmente, cuaternización de los productos de la reacción, caracterizado por hacerse reaccionar N-alquil-poli-hidroxi-alquilaminas de la fórmula general
- 10.



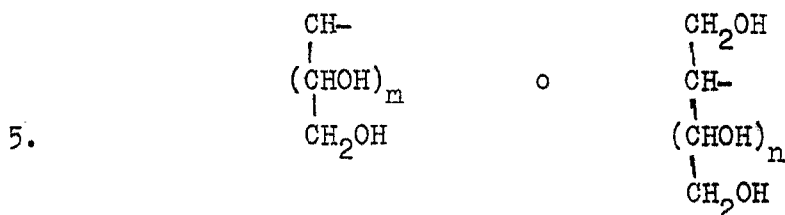
15. con óxidos de alquileo terminales que contienen de 8 a 20 átomos de carbono y, eventualmente, cuaternizarse, por introducción de radicales orgánicos que contienen a lo sumo 8 átomos de carbono, las N-alquil-N-(2-hidroxi-alquil)-polihidroxi-alquilaminas terciarias así obtenidas.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los radicales  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  contienen juntos de 28 a 32 átomos de carbono.

25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado en que Z representa un radical de la consti-



tución



donde

10.  $\underline{m}$  significa uno de los números enteros 1 a 4 y  
 $\underline{n}$  significa uno de los números enteros 0 a 3.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la cadena alquílica del radical  $R_1$  está interrumpida entre los átomos de carbono 2 y 3 o respectivamente 3 y 4 por un átomo de oxígeno etéreo.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por calentarse a temperaturas de 120 a 170° C mezclas de cantidades aproximadamente equimoleculares de la amina  $Z\text{-NH-R}_1$ , o respectivamente del óxido de alquileo terminal, con exclusión del oxígeno y, eventualmente, en presencia de disolventes inertes, que sin embargo ascienden a lo sumo al 50 % en peso de la mezcla reaccional.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por cuaternizarse, mediante la introducción de un radical hidroxialquílico o epoxialquílico que contenga



de 1 a 4 átomos de carbono, las N-alkuil-N-(2-hidroxi-alkuil)-polihidroxi-alkuilaminas terciarias obtenidas.

5. 7.- Procedimiento para la preparación de N-alkuil-N-(2-hidroxi-alkuil)-polihidroxi-alkuilaminas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 8 de Febrero de 1.968

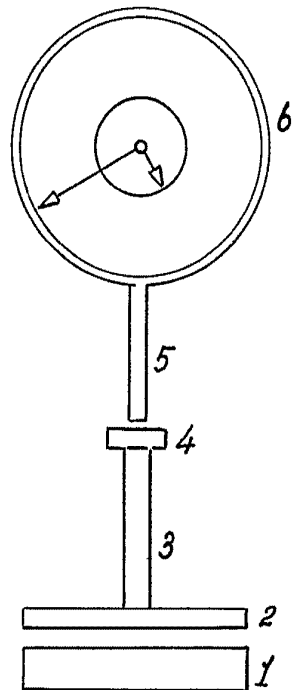
p. a.

**JAIMESERRA**

*Jaimeserra*  
Procedente de JESUS RODRIGUEZ



Fig. 1



Madrid, 8 FEB. 1968  
p.p. Jaime Isern