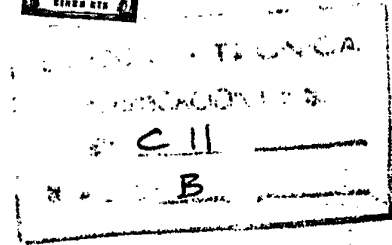


364.876



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



por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACEITES SULFOCLORADOS", a favor de la firma española HOUGHTON HISPANIA, S.A. domiciliada en BARCELONA, P^o Zona Franca, 61-67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aceites sulfoclorados destinados al engrase de cueros y pieles. Los aceites sulfoclorados que existen corrientemente en el mercado, consisten en una mezcla de aceite sulfatado y de parafina clorada. A estos productos, debe añadirse siempre una cierta cantidad de grasa natural, a fin de conseguir engrases aceptables.

Conocida esta premisa, se pensó que podría eliminarse este inconveniente introduciendo el cloro en la misma molécula engrasante, con lo que al disminuir el índice de



yodo, aumenta la estabilidad a la oxidación de los aceites, sin aumentar por otra parte el punto de congelación, cosa que ocurre si los enlaces dobles se saturan con hidrógeno. Asimismo, con la introducción del cloro en la molécula au-

5. menta la viscosidad, la densidad y la polaridad de los aceites engrasantes, obteniéndose una mayor plenitud y retención de estos aceites sobre las pieles.

10. En cuanto al proceso de sulfonación, se ha visto que el método corrientemente empleado y propugnado en la patente francesa 1.400.199, que es la utilización del SO_4H_2 , da lugar a aceites sulfoclorados extraordinariamente sensibles a las aguas duras; fácilmente hidrolizables, sobre todo en la etapa de decantación necesaria para eliminar el exceso de SO_4H_2 empleado, siendo además necesario un índice de yodo mínimo de 40 para que la sulfatación sea lo suficientemente alta para dar un producto emulsionable.
- 15.

20. El objeto de la presente patente de invención, consiste en el empleo del SO_3 como agente de sulfonación, dando lugar a productos con el grupo $-\text{SO}_3-$ unido directamente a la cadena carbonada (con el SO_4H_2 , éste grupo está unido a través de un átomo de oxígeno que lo hace menos estable); poco sensibles a las aguas duras; difícilmente hidrolizables dado que no existe en el proceso de obtención, la etapa de decan-
25. tación y siendo suficiente un índice de yodo de 20 para obte-



ner un producto emulsionable. Además, según sea la materia de partida, el grado de cloración y la temperatura a que ésta se efectúa, se puede obtener la más completa gama de aceites clorados, revalorizándose por la presente patente aceites

5. de pescado, que por su alta insaturación no eran utilizables con buenos resultados para el engrase de pieles.

A título de ejemplo, como materias primeras para la obtención de aceites sulfoclorados, pueden utilizarse cualquier tipo de aceites naturales o sintéticos, tanto del

10. tipo cérico, como el aceite de cachalote, como triglicéridos como el aceite de pata de buey, bacalao y sardina; ácidos grasos, alcoholes grasos y sus éteres; hidrocarburos de peso molecular elevado no saturados; olefinas; ésteres de ácidos grasos no saturados con alcoholes mono y polivalentes de la

15. serie alifática; aromática, cicloalifática o heterocíclica; ésteres de alcoholes grasos con ácidos de la serie alifática, aromática y cicloalifática. En general son preferibles como materias primeras las grasas, aceites y ceras naturales, no

20. saturadas tanto vegetales como animales. También se obtienen excelentes resultados con materias primeras de la anterior naturaleza, pero de origen sintético. Pueden también emplearse mezclas de las anteriores.

La cloración de las materias primas puede efectuarse de varias maneras, en continuo o discontinuo. El método

25.



más cómodo consiste en añadir el cloro gaseoso a la materia prima convenientemente agitada. Puede disolverse la materia prima en un disolvente adecuado, así como añadir el cloro disuelto en un disolvente inerte a la sustancia a clorar.

5. En cuanto a la temperatura de cloración, depende en gran manera de la materia prima y del producto final que se desea obtener. Con temperaturas inferiores a los 20°C, tiene lugar una reacción preferentemente de adición, mientras que a 100°C, el porcentaje de cloro reaccionado según una reacción de sustitución es muy elevado, desprendiéndose en este caso ClH que debe ser convenientemente absorbido.
10. Si la cloración se efectúa a 50-60°, el cloro reaccionado según una reacción de sustitución, puede considerarse que es la mitad que a 100°C, dependiendo su porcentaje en gran manera de la materia prima utilizada.
- 15.

- Así por ejemplo, con aceites muy insaturados del tipo del de sardina o bacalao, será conveniente efectuar la cloración a la temperatura lo más baja posible, con el fin de que todo el cloro reaccionado lo sea por una reacción de adición y disminuir así al máximo la insaturación; en cambio con aceites de un índice de yodo igual o inferior a 80, como son el cachalote o el sebo, será conveniente efectuar la cloración a temperatura más alta, sobre todo si se quiere un contenido en cloro elevado, con el fin de que queden un número
- 20.
- 25.



suficiente de dobles enlaces para que la sulfonación tenga lugar.

5. El control de la cloración puede efectuarse por determinaciones tanto del cloro como del índice de yodo, aunque para unas condiciones específicas determinadas, habiendo obtenido previamente una curva de calibración, es más cómodo seguir el curso de la cloración a través del índice de refracción o densidad.
10. Una vez efectuada la cloración, es conveniente, aunque no necesario, eliminar el ClH que haya quedado disuelto, sobre todo en las cloraciones efectuadas a temperaturas elevadas. Para ello se hace borbotear a través de la mesa clorada a una temperatura lo más baja posible, aire seco, nitrógeno, anhídrido carbónico y otro gas inerte, hasta que el índice de acidez residual sea inferior a 10.
15. La sulfonación se lleva a cabo con SO_3 , obtenido bien directamente del SO_3 estabilizado, o a través de oleum caliente. El proceso puede ser continuo o discontinuo. Es suficiente un índice de yodo de 20 para que la sulfonación tenga lugar y se obtenga un producto emulsionable. El SO_3 reacciona con la masa, que puede estar diluida con un disolvente inerte, haciéndolo borbotear diluido con aire, nitrógeno u otro gas inerte, en una proporción que oscila entre el 2 y el 20% en volumen, preferiblemente del 6 al 8%. El
- 20.
- 25.



SO₃ puede también adicionarse disuelto en dioxano o en otro disolvente inerte. La sulfonación es conveniente efectuarla en un tiempo máximo, de dos horas.

5. La temperatura de sulfonación será lo más baja posible compatible con la viscosidad del producto y suele oscilar entre los 0 y 70°, preferiblemente entre 20 y 40°C.

10. La sulfonación puede llevarse hasta un índice de acidez máximo de 120, según sea el orden del SO₃ adicionado que se quiera y que suele oscilar entre el 2 y el 7%. (El índice de acidez se determina en la muestra, emulsionada en agua, una vez llevada a ebullición durante 1 minuto con el fin de destruir los anhídridos internos formados en la sulfonación).

15. Como agentes de neutralización pueden emplearse NaOH, KOH, NH₃, alcanolaminas, aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas.

20. Si interesa puede decolorarse el aceite sulfoclorado obtenido, mediante H₂O₂ en una proporción del 0,5 al 5%, preferiblemente del 1 a 2%, en un medio ligeramente básico (pH 7-9) y a una temperatura superior a los 50°C preferiblemente entre 60 y 80°C, agitando la masa convenientemente.

25. De esta manera se obtienen los aceites sulfoclorados, objeto de este invento.



Por lo que se refiere a su aplicación sobre cueros y pieles, el modo de empleo depende en gran manera de la materia prima utilizada y del contenido en cloro y SO_3 del producto acabado. De un modo general puede afirmarse que estos aceites sulfoclorados, presentan un poder engrasante superior a los que se obtienen por mezcla de aceites sulfatados y parafinas cloradas, ya que para obtener los mismos resultados el peso de aceite utilizado siempre es inferior.

5.

10.

Si bien sus emulsiones tienen un aspecto inferior a las que proporcionan los aceites sulfatados convencionales utilizados comunmente, éstas se caracterizan, al aplicarlas sobre pieles, por agotarse completamente, apareciendo las pieles sin efecto perlas, con flor seca, sin aflojamiento y con la grasa muy penetrada.

15.

El procedimiento de acuerdo con el invento, será ilustrado con referencias a los ejemplos siguientes, sin que éstos limiten el alcance del invento.

20.

EJEMPLO 1

En un reactor provisto de una buena agitación, con tubos para la entrada y salida de gases, con un termómetro y convenientemente enfriado en un baño de hielo y sal, se colocan 200 gr. de aceite de pie de buey (índice de saponificación 195, índice de yodo 90, índice de refracción

25.



- 1,4694). Una vez enfriado a 5°C, se le va añadiendo cloro gaseoso seco (haciéndolo borboteare a través de SO_4H_2), de tal manera que la temperatura de cloración no sobrepase los 20°C. La absorción es cuantitativa ya que no se observa desprendimiento de gases, introduciendo el tubo de salida en un frasco que contiene agua. La cloración se para cuando el índice de refracción es 1,4768, con lo que el índice de yodo residual es de 45 y el porcentaje de cloro del 11,7%. A continuación se procede a sulfonar el aceite clorado obtenido, haciendo borboteare una mezcla $\text{SO}_3\text{-N}_2$, de una riqueza en SO_3 del 6% en volumen, a una temperatura comprendida entre los 30 y 40°C, hasta que el índice de acidez del producto ácido es de 88. Se neutraliza a continuación con KOH al 40%, a una temperatura inferior a los 80°C, hasta dejarlo a pH 8, añadiendo seguidamente un 2% de H_2O_2 con el fin de decolorarlo. Se obtiene un producto límpido, soluble en agua, de un color pardo y que ^{da} un análisis de la siguiente composición: SO_3 :4,1%; H_2O :10%, Cl:10,5%.

20. EJEMPLO 2

- En el mismo reactor del ejemplo 1, se colocan 200 gr. de aceite de cachalote sinterizado a 0°C (índice de yodo 80, índice de saponificación 130, índice de refracción 1,4640). La cloración se efectúa a una temperatura comprendida entre los 45 y 55°C, parándola cuando el índice de refracción es 1,4759, con lo que el índice de yodo residual es 22 y el



porcentaje de cloro del 22%.

En este caso, antes de sulfonar, es conveniente pasar una corriente de nitrógeno para eliminar el ClH disuelto.

- La sulfonación se lleva a cabo con una mezcla SO_3 -nitrógeno de una riqueza en SO_3 del 4% en volumen a una temperatura comprendida entre los 40 y 50°C. La sulfonación se da por terminada cuando el índice de acidez del producto ácido es de 69. Se neutraliza a continuación con monoetanol amina, obteniéndose un producto con un SO_3 de 3,5% y Cl del 20,5%.
10. Este producto es más viscoso, más denso y más oscuro que el obtenido en el ejemplo 1.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

- 1.- Un procedimiento para la preparación de aceites sulfoclorados para el engrase de cueros y pieles, emulsionables en agua, y que se caracterizan por clorar parcialmente sustancias hidrófobas no saturadas, naturales o sintéticas, que se sulfonan en la manera usual y que posteriormente son neutralizadas y decoloradas.
5. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, por el que se incorpora a las materias primeras no saturadas, un porcentaje en cloro que oscila entre el 2 y el 30%, preferiblemente entre el 10 y el 20%.
10. 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, por el que la temperatura de cloración oscila entre los -10 y los 120°C según sea la materia prima utilizada.
15. 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 indistintamente, por el que la cloración progresa hasta un índice de yodo superior a 20 en la materia de partida.



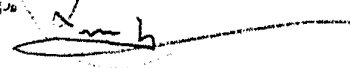
- 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, por el que la sulfonación se efectúa con SO_3 , diluido en un gas inerte en una proporción que oscila entre el 2 y 20% en volumen, preferiblemente del 6 al 8%.
5. 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5 por el que la sulfonación se efectúa a una temperatura comprendida entre los 0 y 70°, preferiblemente entre 20 y 40°C.
10. 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6 por el hecho de que no se verifica decantación.
- 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, por el que los agentes de neutralización pueden ser NaOH, KOH, NH_3 , alcanolaminas, aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas.
15. 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, por el que se decolora el producto obtenido con agua oxigenada, en una proporción que oscila entre el 0,5 y el 5%, preferiblemente entre el 1 y el 2%.
20. 10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 9, por el que el medio debe ser ligeramente básico, preferiblemente a un pH comprendido entre 7 y 9.
25. 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 9 y 10 por el hecho de que la temperatura es superior a 50°C, con preferencia entre 60 y 80°C.



12. Un procedimiento para la preparación de sulfoclorados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Marzo de 1969

Comisión Nacional
de Patentes

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ