

387534

PATENTE DE INVENCION

Span 4068.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>e 07</u>
SUBCLASE <u>e</u>

387534



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHER- Y POLIETHERSULFATOS TENSIOACTIVOS.

=====

Solicitante: HENKEL & CIE.GMBH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf, República Federal Alemana.

=====

387534



La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de éter- y poliétersulfatos tensioactivos, en cuyo proceso se emplean alcoholes secundarios como base de materia prima.

5. Los alcoholes secundarios se obtienen hoy día a partir de materias primas económicas (por oxidación de parafinas) en forma considerablemente más sencilla que los alcoholes primarios. Sin embargo, hasta ahora el empleo práctico de los alcoholes secundarios se ha limitado a productos no ionógenos preparados de ellos, mientras los sulfatos tensioactivos derivados de alcoholes secundarios solo se utilizan en pequeña escala, ya que la preparación de tales materias primas detergentes de alcoholes secundarios ofrece grandes dificultades debido a la inestabilidad de los sulfatos alquílicos secundarios. Los alcoholes primarios se pueden transformar, por el contrario, en un procedimiento sencillo y con buenos rendimientos, en sulfatos tensioactivos. Los grados de reacción en la sulfatación de alcoholes secundarios son reducidos. Para obtener productos de algún provecho se han de introducir ciertas medidas costosas en los procedimientos, tales como trabajar con disolventes y formadores de productos de adición, emplear agentes especiales se sulfatación, tal como ácido amidosulfónico, etc., así como añadir productos de adición de óxido de etileno y alcoholes primarios. Por otra parte, mediante la reacción de alcoholes secundarios con óxido de etileno existe la posibilidad de pre-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

387534

22



parar productos de adición con grupos hidroxilo primarios, de cuyos productos de sulfatación hubiese sido de esperar una mayor estabilidad.

5. Sin embargo, es difícil preparar etoxilatos de alcoholes secundarios con altos grados de reacción y pequeñas proporciones de productos secundarios. Un grado de reacción más elevado de los alcoholes secundarios con el óxido de etileno solo se logra tomando ciertas medidas en el procedimiento, relativamente complicadas, tales como, por ejemplo, un procedimiento
10. de etoxilación en dos etapas, en el que, en la primera etapa, se trabaja con un catalizador ácido y, después de la separación destilativa del alcohol secundario sin reaccionar, en la segunda etapa, con un catalizador alcalino. Sin embargo, los productos de etoxilación de alcoholes secundarios, obtenidos según
15. este procedimiento costoso, son también insatisfactorios y no se pueden sulfatar si no se toman medidas especiales, a pesar de que por la etoxilación de los alcoholes secundarios se han formado productos de adición con grupos hidroxilo primarios.

20. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que los productos de adición de óxido de alquileo y alcoholes secundarios, que contienen como mínimo una agrupación propilenglicoléter, se pueden sulfatar en forma sencilla con elevados grados de reacción.

25. Esta constatación resultó más inesperada ya que, como es sabido, en la introducción de agrupaciones de propilenglicoléter por propoxilación se forman productos de adición

387534



con grupos hidroxilo preponderantemente secundarios, de mane-
ra que, en ulteriores reacciones de estos productos de adición,
hubiesen sido de esperar, especialmente en la sulfatación, las
mismas dificultades que en los alcoholes secundarios mismos.

5. Teniendo esto en cuenta, el especialista habría de considerar
la sulfatación de los propoxilatos de alcoholes secundarios como
poco prometedora; a pesar de todo se hubo de vencer un conside-
rable perjuicio para acometer esta empresa.

10. Por lo tanto, el objeto de la invención, consiste en
un procedimiento para la obtención de éter y poliétersulfatos
tensioactivos, caracterizado porque productos de adición que
contienen 1 - 10 moles de óxido de alquileno y alcoholes se-
cundarios con 6 - 22 átomos de carbono, que en promedio con-
tienen como mínimo 1 mol de óxido de propileno por mol de al-
15. cohol, se hacen reaccionar, en forma en sí conocida, a tempe-
raturas entre 0 y 50°C, especialmente entre 10 y 30°C, con
agentes de sulfatación fuertes, en cantidades como mínimo es-
tequiométricas.

20. Como productos de partida, se pueden emplear pro-
ductos de adición que han sido obtenidos por etoxilación de
alcoholes secundarios, en una primera etapa, y ulterior propo-
xilación de las mezclas de reacción, o por reacción de alcoholes
secundarios con mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno,
o por etoxilación de mezclas de reacción de alcoholes secunda-
25. rios con óxido de propileno o por propoxilación pura de alcoholes

387534



secundarios.

Productos de partida preferentes son los productos de adición de óxido de propileno y alcoholes secundarios.

5. Los alcoxilatos mixtos, a emplear como productos de partida, contienen 1 - 4, preferentemente 2 - 3 agrupaciones etilenglicoléter. De especial ventaja entre los productos de adición de óxido de propileno puros, son aquellas mezclas de sustancias que han sido obtenidas por reacción de 1,5 a 5 moles de óxido de propileno con 1 mol de alcohol secundario.

10. Los productos de partida se pueden haber obtenido según los métodos de alcoxilación usuales. La alcoxilación se puede efectuar tanto anionicamente, es decir, en presencia de catalizadores de alcoxilación alcalinos, tales como hidróxidos o alcoholatos alcalinos, especialmente alcoholato sódico, potásico y lítico, como también cationicamente, es decir, en presencia de catalizadores ácidos, tales como BF_3 , o en presencia de sales de oxonio terciarias, conocidas por la patente belga 715.048, como catalizadores de alcoxilación.

20. Si como productos de partida se emplean productos de adición mixtos, que han sido obtenidos por propoxilación de productos de adición de óxido de etileno y alcoholes secundarios, se da preferencia entonces a aquellas mezclas de sustancias en las cuales la alcoxilación se catalizó cationicamente en la primera etapa y aniónicamente en la segunda etapa.

25. Entre los productos de adición mixtos que se obtu-

387534



vieron por adición conjunta de óxido de etileno y óxido de propileno, o por propoxilación en una primera etapa y etoxilación en una segunda etapa, así como en los productos de propoxilación puros, se da preferencia a los obtenidos por la reacción catalizada anionicamente.

Los alcoholes secundarios, en que se basan las mezclas de alcoxilación, pueden ser tanto compuestos de longitud de cadena unitaria como también mezclas de homólogos. De especial ventaja económica son aquellas mezclas de alcoholes que se han obtenido por oxidación de parafinas, en presencia de compuestos de boro, tales como, por ejemplo, ácido bórico, trióxido de boro, boratos, ésteres de ácido bórico, así como otros reactivos captadores, conocidos por la literatura, de los alcoholes secundarios formados, tales como ácido arsénico, arseniatos, trióxido de arsénico y otros.

Las mezclas de alcoxilación se pueden emplear para la ulterior sulfatación como productos en bruto, es decir, sin la interconexión de procesos de purificación y elaboración, lo que es de importancia esencial para la realización industrial del procedimiento. Estos contienen por lo tanto, además de los mencionados productos de adición de óxido de alquileo y alcoholes secundarios, como componentes secundarios, los alquilen- y/o polialquilenglicoles correspondientes, así como, en caso dado, alcohol secundario sin reaccionar. La sulfatación de los alcoxilatos se efectúa preferentemente en la zona de tempera-

387534



turas entre 10 y 30°C.

Por agentes de sulfatación fuertes se quiere dar a entender aquellos que son más fuertes que el ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo, SO_3 o bien las mezclas de SO_3 aire, oleum, ácido clorosulfónico y similares. La adición de formadores de productos de adición para el agente de sulfatación, o la presencia de disolventes, no son necesarias.

Un agente de sulfatación preferido es el ácido clorosulfónico. La proporción molar entre alcoxilato y agente de sulfatación se selecciona ventajosamente en la zona de 1:1,0 a 1:1,2, especialmente en la zona 1:1,02 a 1:1,1.

La sulfatación se puede realizar trabajando en forma continua o discontinua. Los tiempos de reacción se encuentran, según los medios de sulfatación empleados y/o el sistema de aparatos de sulfatación utilizados, entre fracciones de segundos hasta unos 20 minutos. Tiempos de reacción especialmente cortos se logran si la reacción se efectúa con agentes de sulfatación muy fuertes, tales como mezclas de SO_3 /aire en modernos reactores de sulfatación de tiempos breves, que trabajan según el principio de intersticio anular o de película descendente.

Los productos del procedimiento muestran un grado de sulfatación considerablemente superior que los productos obtenibles por sulfatación de productos de adición técnicos de óxido de etileno y alcoholes secundarios. Muestran, sin

387534



ulterior elaboración, unas propiedades tensioactivas muy buenas y con relación a su efecto reticulador son especialmente superiores a los productos de adición sulfatados de óxido de etileno y alcoholes primarios conocidos en el mercado.

5. Las ventajas logradas con la invención consisten, ante todo, en que como fuente de materias primas para los sulfatos acuosolubles, tensioactivos, se emplean alcoholes secundarios, especialmente los alcoholes secundarios de fácil acceso, obtenidos por oxidación de parafinas en presencia de los reactivos captadores arriba mencionados, con grupos hidroxilo estadísticamente repartidos, que por alcoxilación se transforman en sustancias adecuadas para la sulfatación.

10. Por último, las materias primas petroquímicas forman la base para los sulfatos tensioactivos mencionados. Los productos subsiguientes anioactivos de alcoholes secundarios no se podían obtener hasta la fecha en forma técnicamente sencilla, si bien los alcoholes secundarios se obtenían en los últimos tiempos a gran escala. El empleo de los alcoholes secundarios estaba por lo tanto limitado a la preparación de productos no ionógenos.

15. Otra ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que la alcoxilación necesaria se efectúa sin grandes gastos con relación al empleo de catalizadores y/o al modo de trabajo.

20. Ejemplos.



387534

Los resultados resumidos en la exposición dada a continuación de la sulfatación de propoxilatos de alcoholes secundarios se obtuvieron con mezclas de sustancias obtenidas por reacción, en forma conocida, de 2 - 5 moles de óxido de propileno, en cada caso con 1 mol de un alcohol secundario

5. C_{14} - C_{15} obtenido por oxidación de parafinas en presencia de ácido bórico (Composición: C_{14} 1,8%, C_{14} 74,1 %, C_{15} 24,1 %, índice OH 250, PM-218) en cada caso en presencia de un 0,2 % en peso (referido al alcohol empleado) de los catalizadores mencionados mas abajo (catalisis alcalina, 140°C; demás catalizadores, 5 a 50°C).

Los productos de propoxilación en bruto obtenidos, se introdujeron en cada caso en cantidades de 1,5 moles en un matraz de tres cuellos de 1,5 litros de capacidad, que estaba dotado de un tubo de introducción de gas que alcanza hasta el fondo del matraz, un embudo goteador y un termómetro. Bajo fuerte agitación, se agregaron, en el transcurso de unos 10 minutos, a temperaturas entre 10 y 30°C, e introducción simultánea de una débil corriente de nitrógeno, para expulsar el

15. ácido clorhídrico que se libera, 1,5 a 1,65 moles de ácido clorosulfónico. Terminada la adición del ácido clorosulfónico se siguió agitando aún durante 5 minutos continuando la introducción de nitrógeno. A continuación se vertió la mezcla de reacción, para su neutralización, en la lejía sódica en exceso preparada. El grado de sulfatación se determinó en una parte
- 20.
- 25.

387534



alícuota del preparado extrayendo 5 veces la solución acuoso-
-alcohólica con éter de petróleo. Los productos de sulfatación
obtenidos eran, en forma de preparados acuosos al 30 %, unas
pastas claras, viscosas.

5.

387534

22



Ejem- plo n°	Cantidad de óxido de propileno adicio- nado	Catalizador de propoxilación	Grado de sulfata- ción
1	2,0	Metilato de sodio	88,5 %
2	3,0	"	91,5 %
3	4,0	"	93,0 %
4	5,0	"	93,7 %
5	2,0	Trifluoruro de boro	90,5 %
6	3,0	"	91,4 %
7	4,0	"	92,4 %
8	5,0	"	93,3 %

Ensayos comparativos

Como comparación se sulfataron de igual forma los pro-
ductos de adición de óxido de etileno mencionados a conti-
nuación con el alcohol secundario C₁₄-C₁₅ arriba indicado:

Cantidad de óxido de eti- leno adicionado	Catalizador de eto- xilación	Grado de sul- fatación
2,0	Metilato de sodio	68,8 %
2,1	Trifluoruro de boro	81,7 %
3,0	Fluorborato trietiloxónico	85,4 %

387534²² EN



Ejemplo 9

Con los productos según los ejemplos 1, 2, 5, 6 y 7 se efectuaron ensayos para determinar la capacidad de humectación textil. Se empleó el siguiente método de ensayo: En solu-

5. ciones, que en cada caso contenían 1 g de la sustancia a comprobar, se introdujeron, con ayuda de un tenedor inmersor, discos del tejido de ensayo de 35 mm de diámetro y se determinó el tiempo transcurrido hasta la total humectación del tejido, es decir, se soltaba del tenedor y caía. Como tejido de ensayo se empleó
10. tela de lona de tejido de algodón en bruto (Fabricante: Fa. Salzmänn & Co). Para la preparación de las soluciones se empleó agua destilada.

15. Como comparación se efectuaron ensayos análogos con soluciones de un producto de adición sulfatado de 2 moles de óxido de etileno y 1 mol de un alcohol primario C₁₂-C₁₄, que se encuentra en el mercado bajo el nombre "Texapon N 25".

Los resultados figuran a continuación:

Sustancia según el ejemplo n°	Tiempo de humectación seg.
1	31
2	32
5	23
6	27
7	33
<hr/>	
Texapón N 25	40

387534

22



Del tiempo de humectación más corto, en comparación con Texapon N 25, se desprende la superioridad de los productos de la presente invención.

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar
10. que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el Nº P 20 16 656.7 de 8 de abril de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor; siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ÉTER- Y POLIÉTER-SULFATOS TENSIOACTIVOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de éter- y poliéter-sulfatos tensioactivos, caracterizado porque productos de
20. adición de alcoholes secundarios con 6-22 átomos de carbono, que contienen 1-10 moles de óxido de alquileo, que en promedio contienen como mínimo 1 mol de óxido de propileno por mol de alcohol, se hacen reaccionar, a temperaturas comprendidas entre 0 y 50, especialmente entre 10 y 30°C,
25. con agentes de sulfatación fuertes, en una cantidad como



mínimo estequiométrica.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida se emplean productos de adición que se han obtenido por propoxilación de productos de adición de óxido de etileno y alcoholes secundarios.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida se emplean productos de adición que se han obtenido por alcoxilación de alcoholes secundarios con mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida se emplean productos de adición que se han obtenido por etoxilación de productos de adición de óxido de propileno y alcoholes secundarios.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida se emplean productos de adición de óxido de propileno y alcoholes secundarios que, en promedio, contienen como mínimo 1, preferentemente 1,5 hasta 5 moles de propileno por mol de alcohol secundario.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el óxido de etileno se cataliza cationicamente y el óxido de propileno anionicamente con los alcoholes secundarios.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 3, 4 y 5, caracterizado porque los óxidos de alquilenos se adicionan en una reacción anionicamente catalizada.

[Handwritten signature]

387534

22



8.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 - 4, caracterizado porque los productos de partida contienen 1 - 4, especialmente 2 - 3 agrupaciones de etilenglicoléter.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque los productos de partida se obtienen por alcoxilación de alcoholes secundarios obtenidos por oxidación de parafinas.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque la sulfatación se efectúa con ácido clorosulfónico.

15. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción entre el agente de sulfatación y el producto de adición de óxido de alquileo se efectúa en una proporción molar de 1:1,0 hasta 1,2, especialmente 1:1,02 hasta 1,1.

12.- Procedimiento para la obtención de éter- y poliéter-sulfatos tensioactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 ENE. 1971

Madrid,

HENKEL & CIE. GMBH.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO