

4-20-70



F.c. 9-6-75

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 482-Spa.

Int. Cl.: C07C // B01F3  
e 14C

# Memoria Descriptiva

sobre:

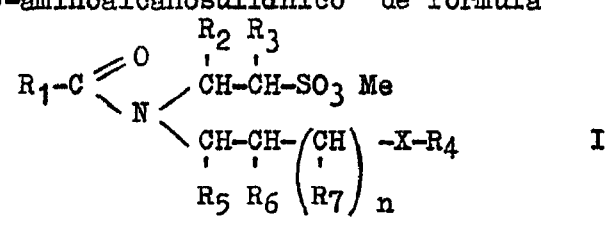
Procedimiento para la obtención de derivados de ácido  $\omega$ -aminoalcanosulfónico.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a nuevos derivados de ácido  $\omega$ -aminoalcanosulfónico de fórmula

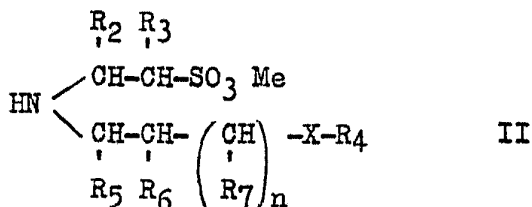




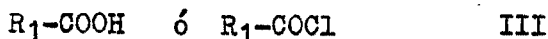
5. en la que R<sub>1</sub> significa un resto C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alquilo ó C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alqueno, en caso dado sustituido, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, independientes entre sí, significan hidrógeno o un resto C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alquilo y R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, independientes entre sí, significan hidrógeno o un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo, n es 0 ó 1, X significa oxígeno o azufre, R<sub>4</sub> significa hidrógeno, o un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un resto arilo y Me significa un catión, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como agente de lavado, dispersante, emulsionante, agente reblandecedor para materiales textiles y cuero, así como agente de desmoldeo.

10. Tienen preferencia los compuestos de la presente invención de fórmula I donde R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan hidrógeno y X significa oxígeno; de estos compuestos se han acreditado, a su vez, especialmente aquellos en los cuales R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> significan hidrógeno.

15. El procedimiento de obtención según la presente invención consiste en que ácidos ω-aminoalcanosulfónicos de fórmula



20. en la que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, n, X y Me tienen los significados arriba indicados, se acilan con ácidos carboxílicos o cloruros de ácido carboxílico de fórmula



Si para la acilación de los ácidos ω-aminoalcanosulfónicos se emplean cloruros de ácidos carboxílicos, entonces se



- trabaja según el procedimiento de Schotten-Baumann, es decir, en medio acuoso en presencia de una cantidad de álcali suficiente para ligar el cloruro de hidrógeno que se forma. Preferentemente se efectúa la acilación, sin embargo, con ácidos carboxílicos, ya que de esta manera se obtienen derivados acílicos libres de sal y estos se obtienen un rendimiento volumen/tiempo considerablemente mas favorable. Para la acilación con ácidos carboxílicos se emplean los ácidos  $\omega$ -aminoalcanosulfónicos y ácidos carboxílicos, en unas cantidades aproximadamente equimolares, a temperaturas desde 100°C a 300°C.
- 5.
- 10.

- La acilación de los ácidos  $\omega$ -aminoalcanosulfónicos de fórmula II con los ácidos carboxílicos de fórmula III se puede efectuar tanto por tandas como también en forma continua. En la acilación por debajo de los 150°C se retira al agua formada durante la reacción, ventajosamente por destilación azeotrópica mediante un agente de arrastre usual, tal como tolueno o xileno. Con especial ventaja se desarrolla la acilación, sin embargo, si los ácidos  $\omega$ -aminoalcanosulfónicos y los ácido carboxílicos se hacen reaccionar en fusión a 150° a 250°C, preferentemente a 180°C a 220°C, en caso dado en una atmósfera de gas protector (por ejemplo, bajo nitrógeno o dióxido de carbono).
- 15.
- 20.

- Los ácidos  $\omega$ -aminoalcanosulfónicos, a emplear en el procedimiento de la presente invención, son solubles bajo las condiciones de reacción en los ácidos carboxílicos, empleados para la acilación. Por esta razón se logra una reacción muy llana y completa; los productos de acilación se destacan por una pureza muy alta.
- 25.

30. Como catión Me entran en consideración, ante todo, los



iones de metal alcalino, tales como el ión de sodio, los iones de metal alcalino-térreo, tales como el ión de magnesio y de calcio, y los iones de amonio, tales como el ión de amonio, o de mono-, di- ó trietanolamónio.

5.

Como representantes de los ácidos carboxílicos de fórmula III a emplear en el procedimiento de la presente invención sean mencionados, por ejemplo: ácido caprílico, ácido caprílico, ácido undecílico, ácido laurínico, ácido miristínico, ácido estearínico, ácido araquínico, ácido behénico,

10.

ácido oleico, ácido ricinólico, ácido hidroxiestearínico, ácido dihidroxiestearínico, ácido fenilacético, ácido erucáico; las mezclas de ácidos, tales como se obtienen en las grasas naturales por saponización, por ejemplo, de grasa de coco, aceite de palma, aceite de semilla de palma, aceite de caahuete, aceite de soja, aceite de ortiga, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, grasa de cerdo o sebo.

15.

Como representantes de los ácidos W-aminoalcanosulfónicos a emplear en el procedimiento de la presente invención sean mencionados los compuestos de fórmula II en los cuales R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, X y n tienen los significados indicados en la tabla a continuación:

20.

T A B L A 1

R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	n	X	Me <sup>+</sup>
H	H	H	H	H	-	0	0	Na <sup>+</sup>
H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	-	0	0	Ca <sup>+</sup>
H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	0	0	Na <sup>+</sup>
H	H	H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	0	Na <sup>+</sup>
H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>



TABLA 1 (Continuación)

R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	n	X	Me <sup>+</sup>
H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	-	0	0	Na <sup>+</sup>
H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	H	1	0	K <sup>+</sup>
H	H	Fenil	H	H	-	0	0	K <sup>+</sup>
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	0	S	NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
H	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	-	0	S	Na <sup>+</sup>
H	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	-	0	S	Na <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	-	0	0	Na <sup>+</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	1	0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	-	0	0	Na <sup>+</sup>
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>
H	H	Bencilo	H	H	H	1	0	Na <sup>+</sup>

La obtención de los ácidos *W*-aminoalcanosulfónicos a emplear en el procedimiento de la presente invención como productos de partida se logra ventajosamente haciendo reaccionar los ácidos *W*-hidroxialcanosulfónicos, o bien sus sales alcalinas, por ejemplo, la sal sódica del ácido β-hidroxietanosulfónico, con las correspondientes alcanolaminas, alcoxilalquilaminas, ariloxialquilaminas ó alquilmercaptoalquilaminas, por ejemplo, etanolamina, 1-aminopropanol-(2), 1-amino-butanol-(2), 3-butoxi-propilamino, 3-ciclohexoxipropilamina y 3-benciloxi-propilamina, a temperaturas de 180°C a 220°C. La reac-

5.  
10.



ción transcurre ya bajo presión normal a 180°C a 190°C hasta un grado de reacción de mas de un 75 % y después se puede completar a 210°C en el autoclave hasta un grado de reacción de un 85 a 95 % de la teoría.

5. Los productos en bruto obtenidos de esta manera se pueden emplear sin ulterior limpieza para la obtención de los compuestos según la presente invención de fórmula I.

10. Los derivados de ácido *W*-aminoalcanosulfónicos según la presente invención, de fórmula I, son excelentes agentes de lavado, especialmente para lana y cuero, además son emulsionantes eficaces. Su efecto tensioactivo es superior al de los *N*-acil-*N*-metiltauridos conocidos. La eficacia de los compuestos de la presente invención con agentes dispersantes corresponde a la eficacia de los agentes de dispersión conocidos a base de productos de condensación de formaldehído-ácido arilsulfónico, ofreciendo, además, sin embargo, la ventaja de la degradabilidad biológica. Además, es excelente su capacidad de mantener líquidas las suspensiones de las materias sólidas en el agua, por ejemplo, formaciones de pigmentos e

15. inhibidores de la toxotropía. Los derivados de ácido *W*-aminoalcanosulfónicos según la presente invención de fórmula I muestran excelentes propiedades reblandecedoras para textiles y cuero cuando  $R_1$  significa un  $C_{18}$ - $C_{22}$ -alquilo ó  $C_{18}$ - $C_{22}$ -alquenilo.

20. Además, los compuestos de la presente invención de fórmula I se destacan por una elevada estabilidad a las temperaturas, como agentes desmoldeadores en la fabricación de artículos de goma y materiales sintéticos según el procedimiento de prensado en moldes o inyección en moldes.



Ejemplo 1

5. 280 g de ácido estearínico se agregan a 120°C a una fusión de 210 g de N-hidroetiltaurido industrial; la mezcla de reacción líquida se calienta rápidamente bajo agitación a 160°C y luego a 180°C. A esta temperatura se separa el agua de reacción por destilación conduciendo por encima una ligera corriente de nitrógeno (duración unas 5 horas). El N-estearoil-N-hidroxietyl-taurido se obtiene en forma de una cera ligeramente amarillenta. El índice ácido del producto es de 10. 5 a 7.

La fusión solidificada se puede elaborar a escamas mediante un dispositivo adecuado (cilindro enfriador) o agitar con la misma cantidad de agua a una pasta espesa que se disuelve fácilmente en agua.

15. El N-estearoil-N-hidroxietyl-taurido obtenido tiene excelentes propiedades como agente de lavado. Al emplearle para lavar algodón se logra simultaneamente un tacto agradable y suave del tejido. El compuesto es especialmente adecuado para el lavado y tratamiento ulterior del cuero, ya que 20. el cuero mantiene su tacto suave y agradable.

El N-hidroxietyltaurido empleado como producto de partida se obtuvo como sigue: 148 g de ácido hidroxietanolsulfónico (sal sódica) se calentó con 61 g de monoetanolamina en el autoclave durante 5 horas a 210°C. Después de enfriar 25. la mezcla de reacción a 150 - 160°C se separaron por destilación en vacío 18 g de agua y 3 a 5 g de monoetanolamina. El N-hidroxietyltaurido que queda tenía una pureza de un 92-94%.

Ejemplo 2

30. 270 g de ácido oléico (índice ácido: 207; índice de iodo: 80) se calientan con 210 g de N-hidroxietyltaurido al



92 % bajo agitación a 180°C. Bajo introducción de una ligera corriente de nitrógeno se separan por destilación a 180 a 190°C en el plazo de 5 horas, 18 g de agua. El N-oleoil-N-hidroxietil-taurido se obtiene en forma de una masa amarillenta de consistencia vaselinosa.

5. El compuesto es excelentemente adecuado para dispersar pigmentos de colorantes. La tensión superficial de la solución acuosa de 1 g del compuesto/l asciende a  $\sigma = 30,4$  dyn/cm. La tensión superficial de una solución acuosa de 10. 1 g/l de un N-oleoil-N-metil-taurido conocido asciende a  $\sigma = 33,6$  dyn/cm.

#### Ejemplo 3

290 g de cloruro de ácido oléico industrial se gotean, bajo buena agitación a 25 a 30°C, lentamente a una solución acuosa al 50 % de 110 g de N-hidroxietiltaurido al 92 %. Después de agregar unos 100 g de cloruro de ácido oléico se gotean simultaneamente 89 g de lejía sódica al 45 % con una velocidad de manera que el pH de la mezcla de reacción ascienda a 8 a 9. Terminada la reacción se obtiene el producto de reacción en forma de una pasta blanca al 50 %. Esta es excelentemente adecuada tanto como agente de lavado, como también como agente de dispersión en las flotas de teñido y para la dispersión de pigmentos de colorantes.

#### Ejemplo 4

25. 240 g de N-(3-metoxipropil)-taurido, cuya obtención se describe mas adelante, se calientan con 270 g de ácido oléico industrial (índice ácido: 207, índice de iodo: 90) bajo atmósfera de nitrógeno y bajo agitación, primeramente durante 3 horas a 190 - 195°C y a continuación durante 3 a 4 30. horas a 210 a 220°C. Se separan por destilación en total



36 g de agua. El N-oleoil-N-(3-metoxipropil)-taurido se obtiene en forma de una masa marrón claro muy fácilmente soluble en agua con consistencia vaselinosa.

5. El compuesto tiene excelentes propiedades dispersantes. La tensión superficial de la solución acuosa de 1 g/l asciende a  $\sigma = 29,5$  dyn/cm, es decir, el producto muestra una alta actividad superficial. Es un eficaz humectador; valores de humectación (de la solución acuosa al 1 % según el método de humectación por inmersión a 60°C) para lana: 9,3 segundos; para algodón 25,8 segundos.

10. La determinación del índice de espuma (según el método de batido de espuma de Schlachter) da para la solución de 1,5 g/l a 25°C un valor de 1200 cm<sup>3</sup>.

15. El N-(3-metoxipropil)-taurido empleado como compuesto de partida se obtuvo por reacción de 90 g de metoxipropilamina con 150 g de ácido hidroxietanosulfónico (sal Na) a 210°C y 6 a 7 atmósferas en el autoclave. El producto de reacción era incoloro, sólido a temperatura ambiente y contenía aproximadamente un 7,5 % de agua.

20. Ejemplo 5

25. 250 g del N-(3-metoxipropil)-taurido en bruto, descrito en el ejemplo 4, se hacen reaccionar con 270 g de ácido estearínico industrial durante 3 horas a 190°C y a continuación durante 4 horas a 200 a 205°C, como descrito en el ejemplo 4. Después de separar por destilación unos 36 g de agua y enfriar la mezcla de reacción se obtiene el N-estearoil-N-(3-metoxipropil)-taurido en forma de una cera ligeramente amarillenta.

30. El compuesto se disuelve fácilmente en agua. Es muy adecuado como agente de dispersión en la preparación de láti-



ces de polímeros. En la industria del caucho se puede emplear como agente desmoldeador eficaz y estable a la temperatura en la vulcanización en caliente

5. Al emplear el compuesto como agente de lavado para cuero y lana se destaca, además de por su efecto de lavado muy bueno, porque a los materiales lavados les da un tacto lleno y suave.

Ejemplo 6

10. Si en la forma descrita en el ejemplo 4 se reaccionan 220 g de ácido graso de coco y 240 g de N-(3-metoxipropil)-taurido se obtiene el N-ácido graso de coco N-(3-metoxipropil)-taurido. El compuesto se obtiene en forma de una cera ligeramente amarillenta.

15. El compuesto se disuelve muy bien en agua. Representa un agente de lavado excelente para lana, cuero y algodón. Además es adecuado como agente de dispersión en los baños de teñido para teñir materiales textiles de fibras de poliéster con colorantes de dispersión.

Ejemplo 7

20. 270 g de ácido oleico industrial y 280 g de N-(3-butoxipropil)-taurido (sal sódica) se funden como descrito en el ejemplo 4. De la fusión se separan por destilación calentando durante 3 horas a 190 a 195° y a continuación durante unas 4 horas a 215°C, en total 18 g de agua. El N-oleoil-
25. N-(3-butoxipropil)-taurido obtenido de esta manera es una masa marrón clara de consistencia vaselinosa que tiene un índice de ácido de 4 aproximadamente y se disuelve muy bien en agua.

30. Las excelentes propiedades de dispersión del compuesto se desprenden de los siguientes ensayos de dispersión:



5. 1) Mediante adición de un 3 % de N-oleoil-N-(3-butoxi-propil)-taurido (referido al óxido de zinc) a una dispersión al 5 % de un óxido de zinc finamente particulado se obtienen una dispersión de partículas finas aún estables después de reposar durante 24 horas. Sin la adición del agente de dispersión se precipita de la dispersión el óxido de zinc en forma de copos ya después de 10 minutos.

10. 2) La mezcla al 50 % de un óxido de zinc finamente particulado con agua representa una masa tiesa, grumosa, no agitable. Si ésta se mezcla con un 5 % de N-oleoil-N-(3-butoxi-propil)-taurido (referido al óxido de zinc) se obtiene una suspensión líquida que se puede agitar sin más a una dispersión estable.

Ejemplo 8

15. 270 g de ácido oléico industrial se funden con 230 g de N-(2-hidroxipropil)-taurido (producto en bruto al 90 % aproximadamente) bajo agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. De la fusión clara se separan por destilación, calentando durante 3 horas a 180°C y ulterior calentamiento durante 20. 3 horas a 210°C, 18 g de agua. Después de enfriar la mezcla de reacción se obtiene el N-oleoil-N-(2-hidroxipropil)-taurido en forma de una masa amarillenta de consistencia vaselínica.

25. El compuesto es adecuado como agente de dispersión y agente de lavado.

30. El N-(2-hidroxipropil)-taurido empleado como producto de partida se obtuvo por calentamiento durante 7 horas de 150 g de ácido hidroxietanosulfónico (sal Na) y 75 g de 2-hidroxipropilamina-(1) a 205 - 210°C bajo 5 a 6 atmósferas de sobrepresión. Después de enfriar la mezcla de reacción a 150

2.02.79

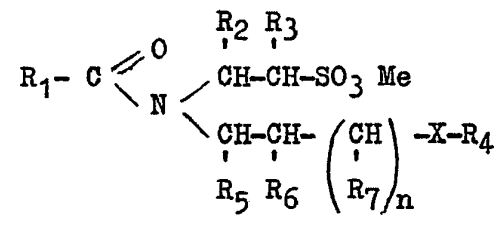


a 160° se separaron de ésta 18 g de agua por destilación.

- NOTA -

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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 24 de junio de 1972, bajo el número P 22 31 070.9, 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 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDO W-AMINOALCANOSULFONICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácido W-aminoalcanosulfónico de fórmula

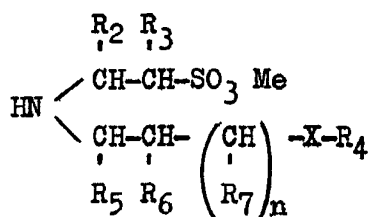


en la que R<sub>1</sub> significa un resto C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alquilo ó C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alqueno, en caso dado sustituido, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, independientes entre sí, significan hidrógeno o un resto C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alquilo y R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, independientes entre sí, significan hidrógeno o un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo, n es 0 ó 1, X significa oxígeno o azufre, R<sub>4</sub> significa hidrógeno, ó un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un resto arilo y Me significa un catión, caracterizado porque ácidos W-aminoalcanosulfónicos de fórmula

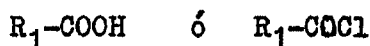
5.  
10.  
15.  
20.  
25.



mula

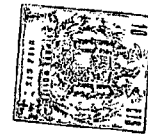


donde R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, X, n y Me tienen el significado arriba indicado se acilan con ácidos carboxílicos o bien cloruros de ácido carboxílico de fórmula



- 5. donde R<sub>1</sub> tiene el significado arriba indicado.
  - 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan los ácidos W-aminoalcanosulfónicos de la fórmula indicada en la reivindicación 1, donde R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan hidrógeno y X significa oxígeno.
- 10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan ácidos W-aminoalcanosulfónicos de la fórmula indicada en la reivindicación 1, donde R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> significan hidrógeno, R<sub>4</sub> significa hidrógeno ó C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo y X significa oxígeno.
- 15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la acilación se efectúa con ácidos carboxílicos.
  - 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado, porque los ácidos W-aminoalcanosulfónicos y ácidos carboxílicos se reaccionan en cantidades aproximadamente equimolares a temperaturas de 100 a 300°C.
- 20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque los ácidos W-aminoalcanosulfónicos y ácidos carboxílicos se hacen reaccionar en fusión a tempera-

Rey



turas de 150 a 250°C en caso dado bajo atmósfera de gas protector.

5. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácido W-aminoalcanosulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT