

3. GUPIA

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 829-Sb.

Int. Cl.: D. D. 6 M

Memoria Descriptiva

439148

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS ACUOSOS,
LIQUIDOS DE CONDENSADOS DE ACIDO GRASO-ALCANOLAMINA.

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

Los productos de condensación de ácidos grasos y alcanolamina que, según las condiciones bajo las que se han preparado y las proporciones molares de los reactantes, se componen de cantidades variantes de las correspondientes amidas, amino-ésteres y ésteramidas, se consideran, desde hace

5

tiempo, como suavizantes acreditados para los textiles (K. Lindner "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe", 2 edición, tomo 1, páginas 491, 904, 979). Su obtención se conoce, por ejemplo, por la patente US 2 173 053. Por razones de aplicación técnica, especialmente debido a su más rápida disolución en agua al preparar la flota de tratamiento, se emplean tales productos, por regla general, como preparados acuosos. Una desventaja esencial consiste en que estos preparados, también con un contenido en agua de un 80 %, tienen aún una consistencia pastosa, lo que dificulta mucho, o bien hace imposible, el empleo y, en especial, la dosificación automática.

Por la literatura se conocen distintos métodos para reducir la viscosidad de las sustancias tensioactivas. Así, la publicación alemana DOS 2 205 337 describe la disminución de la viscosidad de los poliglicoléteres de alcohol graso mediante adición de sustancias anionactivas, especialmente Na-xilenosulfonato, oleinato de metilo sulfatado o bien cetilo/sulfato oleílico. Según la publicación alemana DOS 2 326 006, contienen los preparados acuosos de sulfatos de alcohol graso, como agente modificador de la viscosidad, sulfatos o bien sulfonatos de cadena corta, tales como, por ejemplo, alquilsulfatos con 1-6 átomos de carbono en la cadena hidrocarburo, mono- o polisulfatos de la pentaeritrita o bien ácido acetondisulfónico. También es conocido que las sales inorgánicas, tales como NaCl o las sales amónicas, o los alcoholes de bajo peso molecular, pueden actuar como reductores de la viscosidad. Finalmente, se describe en Chem. Z. 96 (1972), 248, que los así llamados ruptores de la estructura, compuestos que contienen grupos amida, tales como úrea, metilacetamida y sustancias similares, son adecuados para reducir

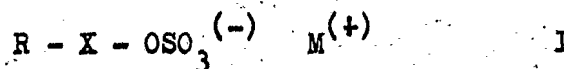
la viscosidad de los preparados líquidos de agentes tensioactivos anión-activos o no ionógenos.

5 En todos los casos, se trata de reducir las viscosidades de los agentes tensioactivos anión-activos o no ionógenos, mediante adición de compuestos anión-activos o que contienen grupos ácido o bien mediante sales inorgánicas o sustancias orgánicas no iónicas.

10 En la publicación alemana DAS 1 940 538, se describen soluciones acuosas para el tratamiento de fibras textiles que contienen un agente catión-activo en forma de una sal, que disocia en solución bajo formación de un agente tensioactivo catiónico, un agente anión-activo, y -debido a la incompatibilidad de ambos tipos de agentes tensioactivos- un aditivo de sustancias anfotéricas.

15 Como ya se ha mencionado más arriba, los condensados de ácido graso-alcanolamina contienen siempre ciertas cantidades de aminoésteres o bien ésteramidas, que se han de contar entre los agentes tensioactivos catión-activos. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se obtienen preparados acuosos de buena hidrosolubilidad de tales productos de condensación, mediante la adición de determinados compuestos anión-activos. Mediante la adición de las sustancias anión-activas no se influyen negativamente los buenos efectos conocidos de los condensados sobre los textiles.

25 Objeto de la invención son preparados acuosos líquidos de condensados de ácido graso-alcanolamina, que contienen un éster de ácido sulfúrico de fórmula general



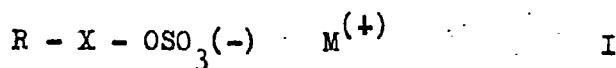
donde R significa un resto alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 8-22 átomos de carbono, un resto alquilfenilo con 4-12 átomos de carbono en la cadena alquilo o un resto naftilo,

5 X significa una cadena poliglicoléter, que se deriva de óxido etilénico u óxido propilénico o mezclas de ambos, y cuyo número de miembros de cadena es de 10-30, y

10 $M^{(+)}$ representa un metal del primer grupo principal o un ión de amonio, preferentemente en cantidades de un 10-30 %, calculado sobre el condensado de ácido graso-alcanolamina empleado. Mediante la adición de este éster de ácido sulfúrico se logra reducir considerablemente la viscosidad de los preparados acuosos. Los condensados de ácido graso-alcanolamina se pueden presentar aquí en una concentración mayor, por ejemplo, hasta en un 50 % en peso en el preparado acuoso. Con preferencia, se obtienen preparados que contienen un 10-25 % en peso de los condensados.

20 Han demostrado ser especialmente ventajosos aquellos ésteres de ácido sulfúrico de fórmula I, donde R significa un resto alquilo o alquenilo con 8-22 átomos de carbono o un resto alquilfenilo con 4-12 átomos de carbono en el resto alquilo, X significa una cadena de polietilenglicol con 15-20 unidades y $M^{(+)}$ significa $Na^{(+)}$, $K^{(+)}$, $NH_4^{(+)}$ o mono-, di- o trietanol- o -propanolamonio.

25 Objeto de la invención es, además, el empleo de ésteres de ácido sulfúrico de fórmula general



donde R significa un resto alifático, saturado o insaturado,

de cadena recta o ramificada, con 8-22 átomos de carbono, un resto alquilfenilo con 4-12 átomos de carbono en la cadena alquilo o un resto naftilo, X significa una cadena poliglicol-
éter, que se deriva de óxido etilénico u óxido propilénico o
5 de mezclas de ambos, y cuyo número de miembros de cadena es de 10-30, y M⁽⁺⁾ significa un metal del grupo primero o un ión de amonio, para reducir la viscosidad de los preparados acuosos, eficaces como reblandecedores textiles y antiestáticos, de condensados de ácido graso-alcanolamina.

10 Bajo condensados de ácido graso-alcanolamina se han de entender las sustancias o bien las mezclas de sustancias, tal y como se obtienen en la reacción de ácidos grasos saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada, con 10 a 22
15 átomos de carbono en la cadena alquilo, tal como, por ejemplo, ácido laurínico, ácido palmitínico, ácido estearínico, ácido behénico, ácido oléico, o bien de las mezclas técnicas de tales ácidos grasos, tal y como se obtienen en la disociación de grasa de los aceites y grasas naturales, tales como
20 aceite de coco, grasa de palma, sebo de res, aceite de soja, aceite de semilla de algodón y similares, con alcanolaminas, tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, i-propanolamina, di-i-propanolamina, tri-i-propanolamina, N-metil-dietanolamina, metil-etanol-amina o similares, en proporciones molares entre ácido graso y alcanolamina
25 de 2:1 a 1:1 a temperaturas entre 120 y 200°C bajo presión normal o presión reducida por disociación de agua.

30 Los ésteres de ácido sulfúrico reductores de la viscosidad se obtienen, en forma conocida, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente alemana 605 973 o en las patentes US 2 637 740 y 2 647 913, por reacción de ésteres de

alcohol graso- o bien alquifenolpoliglicoléteres con agentes de sulfatación usuales, tales como ácido clorosulfónico, trióxido de azufre, ácido amidosulfónico o similares.

5 La obtención de los poliglicoléteres en que se basan, se efectúa en reacción conocida de 10-30 moles de óxido etilénico o propilénico o mezclas de los mismos con 1 mol de un alcohol saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 8-22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcohol octílico, alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, o un alcohol o bien una mezcla de alcoholes, tal y como se forman en la reducción de ésteres de ácido graso naturales, en la oxosintésis o en el procedimiento según Ziegler, o bien con un mol de un alquifenol, que contiene 4-12 átomos de carbono en la cadena lateral alifática, recta 10 o ramificada, tal como, por ejemplo, 1-octilfenol, 1-nonilfenol o n-dodecilfenol. Especialmente eficaces, en el sentido de la invención, son los productos de sulfatación de los productos de adición de alcohol oleílico y 20 moles de óxido etilénico, y nonilfenol y 20 moles de óxido etilénico o bien 15 alcohol laurílico y 16 moles de óxido etilénico en forma de sus sales dietanolamónicas.

20

Además de las sustancias reductoras de la viscosidad, pueden contener los preparados, para mejorar la solubilidad, agentes tensioactivos no ionógenos del tipo de los poliglicolésteres o -éteres. Se han acreditado las sustancias que se obtienen en la reacción de ácidos grasos con 8-22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido caprílico, ácido laurínico, ácido palmitínico, ácido estearínico, ácido behénico, ácido oléico o mezclas industriales de tales ácidos grasos, o alcoholes grasos con 10-18 átomos de carbono, tales co

25

30

5 mo, por ejemplo, alcohol laurílico, alcohol estearílico, o los así llamados alcoholes grasos de coco, o los alcoholes grasos α -metil-ramificados, tal y como se encuentran en el mercado bajo la denominación "Dobanol", con óxidos alquilénicos, tales como, por ejemplo, óxido etilénico u óxido propilénico. Se han acreditado especialmente los productos de reacción de ácido estearínico y 6 moles de óxido etilénico, ácido laurínico y 6 moles de óxido etilénico o bien alcohol laurílico y 6 moles de óxido etilénico.

10 La obtención de los agentes líquidos se efectúa fundiendo condensados de ácido graso-alcanolamina con los aditivos reductores de la viscosidad y, en caso dado, con agentes tensioactivos no ionógenos a 70-80°C e introduciendo y agitando, en la fusión acuosa, agua caliente en la cantidad necesaria.
15 Después de 30 minutos se enfría el preparado bajo agitación a temperatura ambiente y se obtiene un preparado líquido miscible en cualquier proporción con agua.

A continuación, se describe la obtención de los condensados de ácido graso-alcanolamina y ésteres de ácido sulfúrico reductores de la viscosidad, empleados en los ejemplos.
20

Condensado A

25 95 g de dietanolamina se agregan lentamente a 270 g de ácido estearínico industrial (5 % en peso de C₁₂₋₁₄; 25 % en peso de C₁₆; 70 % en peso de C₁₈) a 160-170°C. Después se agita el preparado durante 120 minutos a 170-180°C bajo presión atmosférica y, a continuación, durante 300 minutos a 40-60 Torr, con lo que se disocian 25 g de agua. El índice de acidez del producto de reacción ceroso, de color crema, es de 1,5.

Condensado B

5 149 g de trietanolamina se mezclan lentamente a 160-170°C con 270 g de ácido estearínico industrial (2 % en peso de C₁₂₋₁₄; 25 % en peso de C₁₆; 71 % en peso de C₁₈; 2 % en peso de C₂₀). Después, se agita el preparado durante 120 minutos a 170-180°C bajo presión atmosférica y, a continuación, durante 420 minutos a 40-60 Torr, disociándose 20 g de agua. El índice de acidez del producto de reacción ceroso, de color miel en estado líquido, es de 0,85.

10 Condensado C

15 133 g de di-1-propanol amina se mezclan a 160-170°C con 242 g de ácido graso de palma (10 % en peso de C₁₀; 49 % en peso de C₁₂; 14 % en peso de C₁₄; 8 % en peso de C₁₆; 19 % en peso de C₁₈). Después, se agita el preparado durante 120 minutos a 170-180°C bajo presión atmosférica y, a continuación, durante 360 minutos a 40-60 Torr, disociándose 24 g de agua. El índice de acidez del producto de reacción ceroso, de color crema, es de 1,6.

Condensado D

20 105 g de dietanolamina se mezclan lentamente a 170-180°C con 374 g de ácido behénico. Después, se agita el preparado durante 120 minutos a 170-180°C bajo presión atmosférica y, a continuación, durante 300 minutos a 40-60 Torr, con lo que se disocian 29 g de agua. El índice de acidez del producto de reacción ceroso es de 1,1.

25

Condensado E

105 g de dietanolamina se mezclan lentamente a 160-

170°C con 231 g de ácido graso de coco hidrogenado (8 % en peso de C₈; 7 % en peso de C₁₀; 48 % en peso de C₁₂; 18 % en peso de C₁₄; 9 % en peso de C₁₆; 10 % en peso de C₁₈). Después, se agita el preparado durante 120 minutos a 170-180°C, dissociándose 23 g de agua. El producto ceroso, de color crema, tiene un índice de acidez de 0,9.

Ester de ácido sulfúrico 1

311 g del producto de reacción de un mol de alcohol oleílico y 20 moles de óxido etilénico, se calientan a 40°C. A igual temperatura se introducen, entonces, 32 g de ácido clorosulfónico, lentamente en la fusión clara. Después, se agita el preparado durante 120 minutos a la misma temperatura. Para la neutralización se introduce el producto de reacción en una solución de 58 g de dietanolamina en 1.420 g de agua desalada y se agita hasta que se obtenga una solución clara. El pH de una solución acuosa al 1 % asciende a 7,0. El rendimiento es de 1.820 g de un líquido de color miel. El grado de sulfatación es de un 69,2 %.

Ester de ácido sulfúrico 2

574 g del producto de reacción de 1 mol de alcohol oleílico con 20 moles de óxido etilénico, se calientan a 80°C y, bajo fuerte agitación, se mezcla, en porciones, con 49 g de ácido amidosulfónico. La reacción ha terminado tan pronto como se haya disuelto el ácido amidosulfónico, lo que precisa de unas 3-4 horas. El producto de reacción se disuelve en 2.200 g de agua caliente y, con solución al 25 % de hidróxido amónico, se ajusta a un pH de 7,5. El grado de sulfatación es de un 68,3 %.

Ester de ácido sulfúrico 3

275 g del producto de reacción de 1 mol de i-nonilfenol y 20 moles de óxido etilénico, se mezclan lentamente, bajo agitación, a 40°C, con 29 g de ácido clorosulfónico. Terminada la adición se agita el preparado durante 120 minutos a 40°C. Después, se agregan 220 g del producto de reacción en una solución de 40 g de dietanolamina en 912 g de agua y se agita a una solución. El pH del líquido amarillento es de 7,3, el grado de sulfatación de 64,7 %.

10 Ester de ácido sulfúrico 4

222,5 g del producto de reacción de 1 mol de alcohol laurílico con 16 moles de óxido etilénico, se mezclan a 40°C, bajo agitación, lentamente con 29 g de ácido clorosulfónico. Terminada la adición se agita el preparado durante 120 minutos a 40°C. Se agregan entonces 220 g del producto de reacción a una solución de 51 g de dietanolamina en 940 g de agua y se agita a una solución clara. El pH del líquido débilmente teñido es de 7,3, el grado de sulfatación de 57,2 %.

Ester de ácido sulfúrico 5

20 271,5 g del producto de reacción de 1 mol de alcohol laurílico industrial, del peso molecular medio 206, con 20 moles de óxido etilénico, se mezclan a 40°C, bajo agitación, lentamente con 29 g de ácido clorosulfónico. Terminada la adición, se agita el preparado durante 120 minutos a la misma temperatura. Después, se disuelven 220 g del producto de reacción, bajo agitación, en 890 g de lejía potásica acuosa al 3 %. El pH de una solución acuosa al 1 % es de 7,4, el grado de sulfatación de un 63,3 %.

Ester de ácido sulfúrico 6

5 271,5 g del producto de reacción de 1 mol de alcohol laurílico industrial, del peso molecular medio 206, con 20 moles de óxido etilénico, se mezclan a 40°C, bajo agitación, lentamente con 29 g de ácido clorosulfónico. Terminada la adición, se agita el preparado durante 120 minutos a 40°C. Después, se agregan 220 g del producto de reacción a una mezcla de 49 g de dietanolamina y 925 g de agua y se agita hasta formarse una solución amarillenta clara. El pH de una solución acuosa al 1 % es de 7,2, el grado de sulfatación de un 10 59,5 %.

15 En la tabla a continuación se indican las viscosidades de los preparados 3 - 10, según la invención, y las de los preparados no pertenecientes a la presente invención 1 y 2.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Condensado A	16	16					16	16	16	16
Condensado B			16							
Condensado C					16					
Condensado D						16				
Condensado E				16						
Ester de ácido sulfúrico 1										
Ester de ácido sulfúrico 2			18.2				18.2			
Ester de ácido sulfúrico 3										18.2
Ester de ácido sulfúrico 4				18.2						
Ester de ácido sulfúrico 5					18.2				18.2	
Ester de ácido sulfúrico 6								18.2		
Alcohol oleílico + 20 EO	4									
Alcohol laurico industrial + 20 EO		4								
Acido estearínico + 6 EO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ O	78.0	78.0	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8
Viscosidad, segundos	Pasta	Pasta	9.0	5.5	7.4	10.2	8.0	8.2	9.2	9.0
Permeabilidad %	80	78	76	64	72	74	80	80	72	79

Ejemplo	1	2	3	4
Condensado A	16	16		
Condensado B			16	
Condensado C				
Condensado D				
Condensado E				16
Éster de ácido sulfúrico 1				
Éster de ácido sulfúrico 2			18.2	
Éster de ácido sulfúrico 3				18
Éster de ácido sulfúrico 4				
Éster de ácido sulfúrico 5				
Éster de ácido sulfúrico 6				
Alcohol oleílico + 20 EO	4			
Alcohol laurico industrial + 20 EO		4		
Acido estearínico + 6 EO	2	2	2	2
H ₂ O	78.0	78.0	63.8	63.
Viscosidad, segundos	Pasta	Pasta	9.0	5.
Permeabilidad %	80	78	76	64

2	3	4	5	6	7	8	9	10
16					16	16	16	16
	16							
			16					
				16				
		16						
					18.2			
	18.2							18.2
		18.2						
			18.2				18.2	
				18.2				
						18.2		
4								
2	2	2	2	2	2	2	2	2
78.0	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8	63.8
Pasta	9.0	5.5	7.4	10.2	8.0	8.2	9.2	9.0
78	76	64	72	74	80	80	72	79

5 Los números de la tabla significan % en peso. Las viscosidades indicadas son los segundos que se necesitan para el paso de 50 g de sustancia en la copa de Ford al emplear una tobera de 4 mm a temperatura ambiente. Las permeabilidades se determinaron con soluciones acuosas al 1 % empleando un Fotoelectric-Colorímetro de la firma Cenco.

10 De la tabla se desprende que sólo al emplear los poliglicoléteres sulfatados se obtienen productos líquidos, mientras el empleo de poliglicoléteres análogos conduce a productos pastosos.

15 Los efectos técnicos textiles de los condensados de ácido graso-alcanolamina, por ejemplo, el efecto reblandecedor o antielectroestático en los materiales textiles naturales y sintéticos, tales como algodón y poliamida, no son influenciados por el intercambio de los poliglicoléteres en los preparados conocidos por el correspondiente éster de ácido sulfúrico.

20 La forma líquida de las mezclas de la presente invención y su fácil solubilidad, permiten una manipulación racional en la aplicación industrial.

Ejemplo de aplicación 1

25 Recubriendo el producto descrito en el ejemplo 7 con agua de 30-35°C, se prepara una solución con un contenido de 2 g/l. En esta solución se introduce mercancía tricotada de algodón en una proporción de flota de 1:20. Después de 20 minutos se separa por centrifugación a una humedad residual de un 40-50 % y se seca a 110°C. Se obtiene así un material con un tacto lleno y liso.

Ejemplo de aplicación 2

Se prepara una solución acuosa que, por litro, contiene los siguientes aditivos:

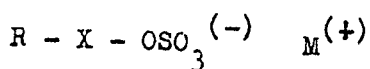
- 2 g del producto del ejemplo 8
- 5 2 cc de NaOH, 38° Be
- 1 g de un agente de lavado compuesto de una mezcla de un mer₂solato y un producto de condensación de nonilfenol y óxido etilénico,
- 5 cc de H₂O₂ al 35 %.

10 Con esta solución se trata froté de algodón en una proporción en flota de 1:5 durante 40 minutos a 85°C, durante 30 minutos a 90°C y durante 30 minutos a 95°C. Después, se enjuaga en caliente, en templado y en frío, se centrifuga y se seca. De esta manera se obtiene un efecto blanqueador
15 abundante y el material recibe un tacto blando agradable.

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus
20 ceptibles 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, bajo el número P 24 32 296.1, de fecha de 5 de julio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
25 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 PREPARADOS ACUOSOS, LIQUIDOS DE CONDENSADOS DE ACIDO GRASO-ALCANOLAMINA; caracte-
30 rizando por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de preparados acuosos, líquidos, de condensados de ácido graso-alcanolamina, caracterizado porque los condensados de ácido graso-alcanolamina se funden con los aditivos reductores de la viscosidad, conteniendo un éster de ácido sulfúrico de fórmula general



10 donde R significa un resto alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 8-22 átomos de carbono, un resto alquilfenilo con 4-12 átomos de carbono en la cadena alquilo o un resto naftilo, X significa una cadena poliglicol éter, que se deriva de óxido etilénico u óxido propilénico o mezclas de ambos, y cuyo número de miembros de cadena es de 10-30, y M⁽⁺⁾ es un metal del primer grupo o un ión amonio, y en caso dado agentes tensioactivos no ionógenos a 70-80°C y, en la fusión acuosa, se introduce y agita agua caliente en la cantidad necesaria.

15 2.- Procedimiento para la obtención de preparados acuosos, líquidos, de condensados de ácido graso-alcanolamina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 4 JUN 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET
p. p. Firmados L. García Fernández

