

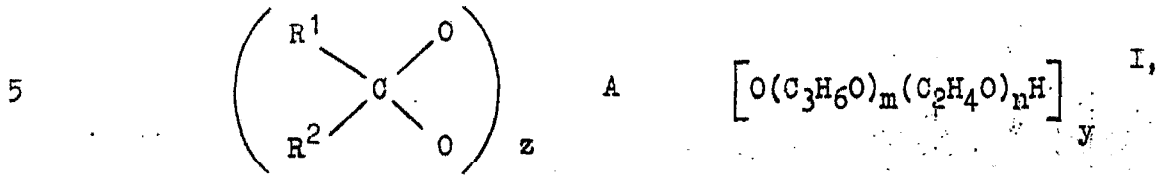


PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES		
(31) NUMEROS	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 10 636.9	12 de marzo de 1975	ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE EN LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D, C08G	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETALES O CETALES CICLICOS.		
CONCEDIDA		
(71) SOLICITANTE (S)	28 ENE. 1977.	
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTORES		
Dr. KNUT OPPENLAENDER, GUENTER UHL, Dr. HERBERT HELFERT, Dr. HANS-GEORG SCHARPENBERG y Dr. KARL STORK.		
(73) TITULAR (S)		
(74) REPRESENTANTE		

ACETALES CICLICOS

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de acetales o cetales cíclicos de la fórmula



en la que:

10 R^1 = alquilo, alquenilo con 1 a 20 átomos de carbono, fenilo en caso dado sustituido, radicales del tiófeno, furano o pirrol,

R^2 = hidrógeno, R^1 igual o diferente ó $R^1 + R^2$ significan juntos un anillo alifático con cinco o seis miembros,

A = un radical exento de grupos hidroxilo de un polialcohol con $2z + y$ grupos OH y 3 a 6 átomos de carbono,

15 z = 1 ó 2,

y = 1 ó 2,

m = 5 hasta 20,

n = 10 hasta 100.

20 De la publicación de solicitud de patente alemana DOS 1 543 671 se conocen acetales o cetales cíclicos de la glicerina que se hallan oxetilados en el grupo hidroxilo libre, restante. Dichos productos se emplean como materias primas de lavado.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de tales acetales o cetales que se derivan generalmente de polialcoholes con 3 a 6 átomos de carbono y que se hallan se

gún la invención primero oxpropilados y luego oxetilados en él
o los grupos OH restantes, es decir se trata de éteres de copo-
limerizados de bloque del óxido propilénico y etilénico en los
cuales la fuente de éter hacia el polialcohol se encuentra en
5 el radical de óxido polipropilénico.

Los productos según la DOS 1 543 671, al contrario, no se pueden
utilizar como emulsificantes.

La obtención de los nuevos productos según la presente invención,
comprende que se acetaliza un polialcohol de la fórmula II

10



con un compuesto de carbonilo de la fórmula III

15



en la proporción molar de 2,2 : 1 hasta 2 : 1 o bien 1,1 : 1
hasta 1 : 1 y se oxalquila el acetal formado sucesivamente con
y . m partes mol de óxido propilénico e y . n partes en mol
20 de óxido etilénico, teniendo R¹, R², A, z, y, m y n el signifi-
cado arriba indicado.

Las sustancias de partida para la obtención de los compuestos
según la invención son aldehidos o cetonas o sus mezclas, tal y
como los define la fórmula III.

5 Entran en consideración todos los aldehidos y cetonas comprendidos en la definición anterior, con tal que no lleven ningunos sustituyentes que bajo las condiciones de la acetalización y de la oxalquilación a continuación den lugar a reacciones secundarias molestas. Como aldehidos con R^1 = un radical alifático se prefieren aquellos con 5 a 20 átomos de carbono de la definición anterior. Sean mencionados sobre todo compuestos, tales como el caproaldehido, heptaldehido, octaldehido, enantaldehido, lauroil aldehido, miristilaldehido, estearilaldehido, oleilaldehido, oxo aldehido con 9 a 11 átomos de carbono, oxoaldehido con 13, 15, 10 16, 18 átomos de carbono y los aldehidos correspondientes a partir de alcoholes procedentes de la síntesis Ziegler y de alcoholes obtenidos a partir de olefinas craqueadas. Para la reacción se prestan naturalmente también los aldehidos inferiores conocidos comenzando con el formaldehido, acetaldehido hasta los buti 15 raldehidos.

Como aldehidos aromáticos entran en consideración según la definición anterior aquellos que como R^1 contienen un radical fenilo en caso dado sustituido o los radicales del tiófono, furano o pirrol ligados en la molécula. Sean mencionados, sobre todo, el 20 benzaldehido, el o-, m-, p-nitrobenzaldehido, el salicilaldehido, el p-dimetilaminobenzaldehido, el o-, m-, p-cloro- y bromobenzaldehido, el furfural, el tiofenaldehido y el pirrolaldehido.

Se prefieren en especial los oxaldehidos con 9, 11, 15 y 18 átomos de carbono, el benzaldehido, p-dimetilaminobenzaldehido y el 25 furfural.

Como cetonas también se prestan para la obtención de los compuestos de la invención en principio todos los representantes comprendidos en la definición anterior, con tal que la reacción pueda realizarse sin reacciones secundarias; en este contexto son de especial interés la acetona, metiletilcetona, la pentanona-2, la hexanona-2, la ciclohexanona, undecanona simétrica o benzofenona. También se pueden mencionar las cetonas mezcladas y las cetonas alifático-aromáticas, tales como acetofenona, propiofenona etc.

Otros productos de partida son los polialcoholes de la fórmula II. Pueden ser lineales o ramificados, pero han de poseer después de terminada la acetalización según la definición arriba indicada uno o dos grupos OH libres.

Representantes en el sentido de la fórmula II son los lineales, tales como glicerina, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, pentitas y hexitas, especialmente sorbita, luego metil o etilglicerina. En caso de emplear p.ej. sorbita se puede acetalizar dos veces, es decir entrar en reacción cada vez dos grupos hidroxilo con los compuestos de carbonilo formándose dos anillos de seis miembros ($z=2$, $y=2$).

Con los alcoholes polivalentes se pueden formar anillos de cinco o seis miembros, siendo, sin embargo, el anillo de seis miembros energéticamente más favorecido.

Entre los alcoholes polivalentes, ramificados sean mencionados en primer lugar el trimetilpropano y la pentaeritrita.

La reacción de los compuestos de carbonilo con los alcoholes polivalentes se realiza según los métodos conocidos de la química orgánica. Los alcoholes polivalentes y los compuestos de carboni

lo se reúnen en presencia de 0,1 a 2 por ciento en peso (referido a la mezcla de reacción) de catalizadores ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido fosforoso en la relación molar de 2,2 : 1 hasta 2 : 1 o bien 1,1 : 1 hasta 1 : 1 y se condensan a 90 a 200°C, preferentemente 110 a 160°C, eliminando el agua de reacción por destilación.

La oxalquilación se lleva a cabo en dos etapas según métodos conocidos, preferentemente bajo catálisis alcalina.

En este caso se comprime primero en el sistema cerrado - referido al número de los grupos OH libres - 5 a 20, preferentemente 8 a 15 moles de óxido propilénico encima del acetal o cetel que está en mezcla con el catalizador (0,5 a 2 por ciento en peso, referido al acetal o cetel), y se hace reaccionar a 110 a 140°C bajo 2 a 10 bares. A continuación, se comprimen 10 a 100 moles, preferentemente 15 a 50 moles de óxido etilénico encima y se hace reaccionar bajo las condiciones predefinidas.

Como catalizadores entran en consideración las sustancias usuales para oxalquilaciones, sobre todo las alcalinas, tales como NaOH, NaOCH₃, NaOC₂H₅, trimetilamina, trietilamina, trietanolamina o triisopropanolamina. Los ácidos, tales como eterato de BF₃ también catalizan pero dentro del marco de las sustancias de partida a utilizar según la invención son menos recomendables.

Los productos obtenidos pueden caracterizarse por el índice de ácido, el número OH, la viscosidad, el punto de enturbiamiento etc.

Los productos según la invención son excelentes emulsificantes técnicos para los mas diversos campos de aplicación.

foroso en la relación molar de 2,2 : 1 hasta 2 : 1 o bien 1,1 : 1 hasta 1 : 1 y se condensan a 90 a 200°C, preferentemente 110 a 160°C, eliminando el agua de reacción por destilación.

5 La oxalquilación se lleva a cabo en dos etapas según métodos conocidos, preferentemente bajo catálisis alcalina.

En este caso se comprime primero en el sistema cerrado - referido al número de los grupos OH libres - 5 a 20, preferentemente 8 a 15 moles de óxido propilénico encima del acetal o cetal que está en mezcla con el catalizador (0,5 a 2 por ciento en peso, referido al acetal o cetal), y se hace reaccionar a 110 a 140°C bajo 2 a 10 bares. A continuación, se comprimen 10 a 100 moles, preferentemente 15 a 50 moles de óxido etilénico encima y se hace reaccionar bajo las condiciones predefinidas.

15 Como catalizadores entran en consideración las sustancias usuales para oxalquilaciones, sobre todo las alcalinas, tales como NaOH, NaOCH₃, NaOC₂H₅, trimetilamina, trietilamina, trietanolamina o triisopropanilamina. Los ácidos, tales como eterato de BF₃ también catalizan pero dentro del marco de las sustancias de partida a utilizar según la invención son menos recomendables.

20 Los productos obtenidos pueden caracterizarse por el índice de ácido, el número OH, la viscosidad, el punto de enturbiamiento etc.

Los productos según la invención son excelentes emulsificantes técnicos para los mas diversos campos de aplicación.

5 Importantes campos de aplicación son, por ejemplo, la preparación de dispersiones y pastas de estampación a base de estas dispersiones. Las dispersiones normales se obtienen, por lo general, mediante polimerización en emulsión de, por ejemplo, butadieno y estireno, ácido acrílico y ésteres acrílicos etc. como monómeros de partida; en la obtención de pastas de estampación, las dispersiones contienen, por regla general, adicionalmente unos componentes comonómeros que llevan grupos reactivos, p.ej. N-metilolacrilamida.

10 Los emulsificantes están contenidos en tales sistemas en un 1 a 15 por ciento en peso, referido a la suma de las partes sólidas. La realización de la copolimerización en emulsión pertenece al estado de la técnica y no precisa explicaciones más detalladas.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la obtención y el empleo de los nuevos emulsificantes; las partes son partes en peso.

15

Ejemplos

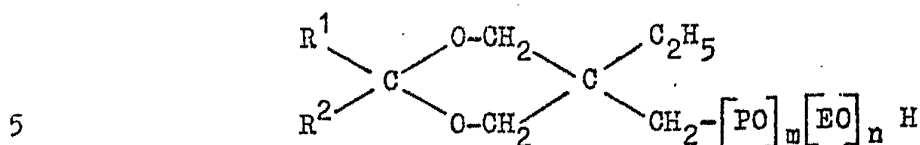
Prescripción general para los ejemplos 1 a 7.

20 a moles de compuesto de carbonilo y b moles de trimetilolpropano se reúnen y se mezclan con 0,2 por ciento en mol de ácido fosfórico al 85 por ciento. A continuación, se condensa por 5 horas bajo agitación, eliminando al mismo tiempo el agua a 110 a 125°C por destilación. Finalmente se eliminan las partes volátiles a 150°C y 30 mbares.

El producto se mezcla con 1 % de metilato sódico. A 4 bares y 120°C se comprimen sucesivamente c moles de óxido propilénico y d moles de óxido etil-

lénico encina.

Resultan los productos de la siguiente fórmula.



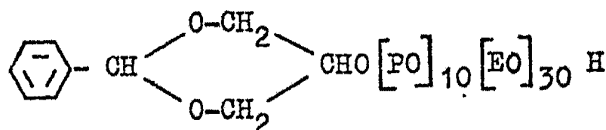
R¹ y R² están definidos según la fórmula I.

Los productos se aprecian en la siguiente tabla.

10

Ejemplo	compuesto de carbonilo	a	b	m	n	c	d	índice de OH
1	oxaldehído-C ₉	11	10	10	30	100	300	54,5
2	oxaldehído-C ₉	"	"	"	40	"	400	53,9
3	benzaldehído	"	"	"	15	"	150	47,5
15	4 benzofenona	"	"	"	30	"	300	54,5
5	ciclohexanona	"	"	"	"	"	"	36,0
6	furfural	"	"	"	"	"	"	46,5
7	o-ciclobenzaldehído	"	"	"	22	"	220	52,5

20 Ejemplo 9



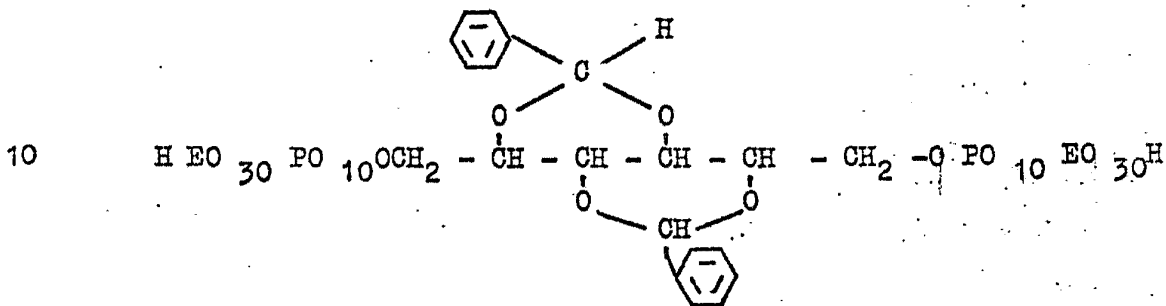
25 11 moles de benzaldehído y 10 moles de glicerina se juntan y se mezclan con 0,2 % de ácido fosfórico al 85 por ciento. Agitando a refrigerador descendiente se condensa por 5 horas a 110 a 125°C y se destila el agua. Final-

mente se eliminan las partes volátiles a 160°C y 20 Torr.

El producto se mezcla con 1 % de metilato sódico. A 3 atmósferas de sobrepresión y 120°C se comprimen 100 moles de óxido propilénico y 300 moles de óxido etilénico encima (número de OH = 50,5).

5

Ejemplo 9



15

22 moles de benzaldehído y 10 moles de sorbita se reúnen y se mezclan con 0,2 % de ácido fosfórico al 85 por ciento. Agitando a refrigerador descendiente se condensa por 5 horas a 110 a 125°C y se destila el agua. Finalmente se eliminan las partes volátiles a 160°C y 20 Torr. El producto se mezcla con 1 % de metilato sódico. A 3 atmósferas de sobrepresión y 120°C se comprimen 200 moles de óxido propilénico y 600 moles de óxido etilénico encima (número de OH = 98,5).

20

Ejemplo 10

En una caldera de presión se reúnen bajo agitación (= entrada I):

50,00 partes de monómeros que constan de

59 % de butadieno

40 % de estireno y

1 % de ácido acrílico

5 luego

1,15 partes de laurilsulfato sódico

1,5 partes de emulsificante según el ejemplo 3

0,5 partes de terc.-dodecilmercaptano

28,65 partes de agua desalada.

10 En un segundo recipiente se disuelven (= entrada II):

0,4 partes de persulfato amónico en

4,6 partes de agua desalada.

En la caldera de polimerización se introducen:

20,0 partes de agua desalada

15 0,1 parte de laurilsulfato sódico y

0,1 parte de persulfato amónico.

Las entradas I y II se alimentan en el curso de 6 horas a 75°C y se polimerizan ulteriormente por 2 horas.

Se obtiene un látex estable con un contenido sólido de un 48 a 50 %.

20

Ejemplo 11

En 190 partes de agua se disuelven 10 partes de emulsificante según el ejemplo 4. En esta solución se emulsionan bajo agitación muy reducida 600 partes de gasolina (140 a 200°C).

Se obtiene una emulsión estable de elevada viscosidad.

Se introducen 870 partes de dicha emulsión y se agregan sucesivamente:

70 partes de una dispersión de copolimerizado acuosa al 40 por ciento a partir de 70 % de butadieno, 25 % de estireno y 5 % de N-metilmetacrilamida.

5

10 partes de una solución de urea acuosa al 50 por ciento.

10 partes de un hexametilmelaminhexametiléter.

20 partes de una pasta acuosa al 26 por ciento de un pigmento de ftalocianina y

10

20 partes de una solución al 50 por ciento de rodanuro amónico.

Se obtiene una pasta de estampación estable y fácil de elaborar.

Estampando un tejido de rizo con esta pasta en forma usual por serigrafía plana y fijando después del secado por 5 minutos con aire caliente a 140°C se obtiene un estampado suave, brillante con buenas solidades.

15

Ensayos comparativos

Compuestos: según la sustancia base: producto de reacción a partir de oxoaldehído C₉ + trimetilolpropano

20

		punto de enturbiamiento
ensayo c)	con 40 OE ⁺	76°C
ejemplo 1 a)	con 10 OP + 30 OE	64°C

⁺ OE = óxido etilénico
OP = óxido propilénico

vale para todos los ensayos que siguen

punto de entur-
biamiento

ejemplo 2 b) con 10 DP + 40 OE

62°C

Con estos compuestos se preparan las siguientes emulsiones altamente viscosas:

- 5 5 a 20 partes de los compuestos descritos se disuelven en
19^o a 120 partes de agua. En esta se disuelven
10 partes de sulfato amónico. Luego se emulsionan a 5000 a 6000 rev/
min.
750 partes de gasolina (punto de ebullición, 140 a 200°C). A esta
10 emulsión altamente viscosa se agregan
40 partes de una preparación de azul de ftalocianina cúprica (C.I.
Pigment Blue 15 No. 74 150), que tiene la siguiente compo-
sición:
40 % de pigmento
15 11,5 % de isononilfenol reaccionado con 20 moles de OE y
49,5 % de agua.

1000 partes.

Todas las partes son partes en peso.

- 20 Las emulsiones espesantes, coloradas así obtenidas se agitan en un agitador
rápido con 6000 rev/min. Cuanto más estable una emulsión tanto más tiempo
resiste este esfuerzo de cizallamiento que va unido con una coloración cau-
sada por el calor. Los productos descritos según la invención con DP y OE
en la posición final tienen un comportamiento notablemente mejor que aquellos

que solamente contienen OE. La temperatura de partida asciende a 25°C.

g/kg emulsión		5	10	15	20
	40 OE	2"	2"	2"	3"
tiempo	10 OP	3"	20"	2'	5'
	30 OE				
5	10 OP	1'	3'	4'	6'
	40 OE				
	40 OE	24	24	24	24
10	10 OP	24	24	36	41,5
	30 OE				
	10 OP	24,5	32	36	43
	40 OP				

Los criterios en este ensayo son los siguientes:

- 15 1. La adición de electrolitos débiles, tales como p.ej. sulfato amónico, que perjudican el efecto de los emulsificantes.
2. La interacción durante la adición en la superficie de las gotitas de emulsión y de las partículas de pigmento.

20 En caso de adicionar tan sólo OE al acetal, las emulsiones preparadas son notablemente menos estables.

Comparación: producto de partida:

Acetal a partir de o-clorobenzaldehído y trimetilolpropano

		punto de enturbiamiento	
a) con 32 OE		83°C	(comparación)
b) con 10 OP y 22 OE		53°C	(ejemplo 7)

5	g/kg emulsión		5	10	15	20
		32 OE	1'	1'	2'	1,5'
	tiempo	10 OP 22 OE	5'	15'	10'	12'
10	temp. °C	32 OE	23,5	23,5	29	24
		10 OP 32 OE	35	51	45	66,5

15 Las emulsiones con el acetal que se ha reaccionado solamente con OE son notablemente menos estables. En un tiempo relativamente corto se separan las fases.

Comparación:

Producto de partida: acetal a partir de furfural y trimetilolpropano

				punto de enturbiamiento		
20	comparación a)	con 40 OE		72°C		
	ejemplo 6 b)	con 10 OP y 30 OE		55°C		
	g/kg emulsión		5	10	15	20
		40 OE	-	-	-	20"
	tiempo	10 OP 30 OE	2'	3'	10'	30'

n/ln emulsión	5	10	15	20
40 OE	-	-	-	23
temp. °C				
10 OP	26	29,5	47	73,5
30 OE				

5

Del acetal con 40 OE resultan emulsiones completamente inestables que se separan casi instantáneamente en sus fases.

Determinación del punto de enturbiamiento

10 Para determinar este punto se utiliza la siguiente solución:

- 90 partes de agua
- 5 partes de fosfato de diamonio crist.
- 5 partes de la sustancia a examinar

- 100 partes

15 Emulsiones estables se obtienen emulsionando disolventes en soluciones de emulsificante acuosas.

La cantidad de emulsificante utilizada calculada a base de la emulsión asciende en cada caso a un 5 %. Resultan emulsiones estables.

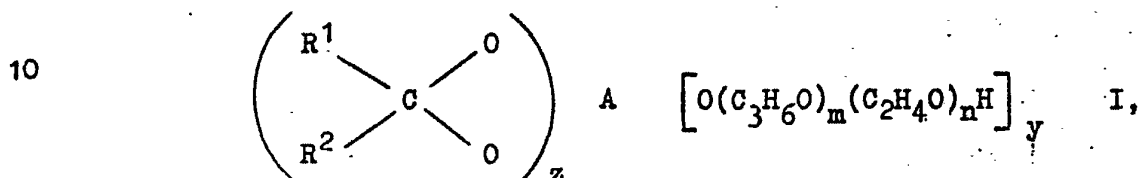
emulsificante según punto de enturbiamiento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ejemplo										
1	62°C	5	-	-	-	-	-	-	-	
2	63°C	-	5	-	-	-	-	-	-	
3	46°C	-	-	5	-	-	-	-	-	
4	55°C	-	-	-	5	-	-	-	-	
5	53°C	-	-	-	-	5	-	-	-	
6	55°C	-	-	-	-	-	5	-	-	
7	57°C	-	-	-	-	-	-	5	-	
8	64°C	-	-	-	-	-	-	-	5	
9	47°C	-	-	-	-	-	-	-	-	5
agua		195	195	195	195	195	195	195	195	195
óxido polipropilénico (peso molar 2000)		800	-	-	-	-	-	-	-	-
gasolina (punto de eb. 140-200°C)		-	800	-	-	-	-	-	-	-
i-deciléster de ácido esteárico		-	-	800	-	-	-	-	-	-
aceite de ricino		-	-	-	800	-	-	-	-	-
ciclohexanona		-	-	-	-	800	-	-	-	-
aceite blanco (W 118)		-	-	-	-	-	800	-	-	-
di-2-etilhexilftalato		-	-	-	-	-	-	800	-	-
heptano		-	-	-	-	-	-	-	800	-
tolueno		-	-	-	-	-	-	-	-	800
viscosidad en Poise		50	75	280	55	70	65	69	85	39

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.

5

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de acetales o cetales cíclicos, de la fórmula I



en la que

15 R^1 = alquilo, alquenilo con 1 a 20 átomos de carbono, fenilo en caso dado sustituido, radicales del tiófono, furano o pirrol;

R^2 = hidrógeno, R^1 igual o diferente ó $R^1 + R^2$ significan juntos un anillo alifático con cinco o seis miembros;

20 A = un radical exento de grupos hidroxilo de un polialcohol con $2z + y$ grupos OH y 3 a 6 átomos de carbono;

z = 1 ó 2;

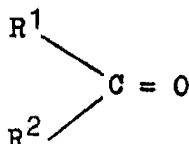
y = 1 ó 2;

m = 5 hasta 20;

25 n = 10 hasta 100, caracterizado porque se acetaliza un polialcohol de la fórmula II



con un compuesto de carbonilo de la fórmula III



III

5

en la relación molar de 2,2 : 1 hasta 2 : 1 ó bien 1,1 : 1 hasta 1 : 1 y se oxalquila el acetal formado sucesivamente con y . m partes en mol de óxido propilénico e y , m partes en mol de óxido etilénico, teniendo R¹, R², A, z, y, m, y n las definiciones de la fórmula I.

10

2ª.- Procedimiento para la obtención de acetales o cetales cíclicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Friedrich L. Günther

