

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	10	AT
		21	446393		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 13 690.7	27.3.75		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES BIODEGRADABLES.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
72	INVENTOR (ES)
	Hermann Perrey Martin Matner Ernst Schwinum Hans Rudolph.
73	TITULAR (ES)
74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a emulsionantes no ionógenos biológicamente degradables con un alto efecto emulsionante y un amplio margen de aplicaciones.

5 Por razones ecológicas los emulsionantes biodegradables reciben cada vez mayor importancia. Los emulsionantes no ionogénicos biodegradables comprenden los glicéridos de ácido graso, los ésteres de ácido graso de los mono- y polisacáridos y los alcoholes del azúcar así como los alcoholes, ácidos y amidas de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente 10 etoxilados, de origen natural o sintético.

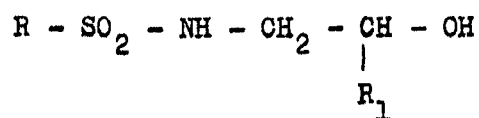
Sin embargo, para muchas aplicaciones estos emulsionantes no satisfacen debido a que la estabilidad de las emulsiones preparadas con estos emulsionantes o la eficacia con respecto a la cantidad de emulsionante necesaria y respecto a la preparación de la emulsión frecuentemente dejan 15 mucho que desear. Con productos etoxilados un efecto emulsionante sólo se obtiene con grados de etoxilación más elevados. Según aumenta el grado de etoxilación se empeora, sin embargo, la biodegradabilidad.

20 La presente invención se refiere a amidas etanólicas o isopropanólicas del ácido alquilsulfónico de cadena recta que son emulsionantes biodegradables que no presentan las desventajas arriba mencionadas.

25 Estos compuestos ya se conocen como plastificantes para materiales sintéticos, como lubricantes y como agentes para engrasar el cuero (véase patente alemana 753,345, y 864,905). Sin embargo, no era de esperar que estos compuestos conocidos para estas aplicaciones poseyeran el efecto altamente emulsionante con gran campo de aplicación.

30 El objeto de la invención son, por lo tanto, los

procedimientos para la obtención de emulsiones biodegradables caracterizadas porque se emulsiona con un emulsionante de fórmula general



5 donde R significa un resto alquilo de cadena recta, en caso dado sustituido por cloro, con 8 - 30-y, preferentemente, 10 - 20 átomos de carbono, y R₁ significa hidrógeno o metilo.

Las etanol- e isopropanolamidas se pueden obtener según procedimientos conocidos a partir de ésteres alquílicos o cloroalquílicos de ácido sulfónico o, preferentemente, 10 de los cloruros de ácido sulfónico por reacción con etanolamina o isopropanolamina (véase Houben-Weyl, 4ª edición, volumen IX, página 398).

Los cloruros de ácido alquilsulfónico se pueden 15 considerar como productos de partida especialmente preferentes para la reacción con etanolaminas e isopropanolaminas, que se forman por sulfocloración de alcanos de cadena recta o cloroalcanos con 8 - 30 átomos de carbono, preferentemente con 10 - 20 átomos de carbono. Las distintas etapas de la 20 sulfocloración son conocidas por los especialistas y se describe, por ejemplo, por F. Asinger en Chemistry y Technology of Paraffin-hydrocarbons, 1956, Akademie-Verlag-Berlin, páginas 395-474.

La obtención de los productos según la presente 25 invención se puede efectuar también con las sulfónamidas, que se hacen reaccionar con óxido etilénico u óxido propilénico o clohidrina etilénica o propilénica en forma conocida

por la literatura para formar las etanol- isopropanolamidas de ácido alquilsulfónico.

5 Los emulsionantes a emplear según la presente invención son biodegradables. Según su número de carbonos se presentarán en forma oleaginoso-viscosa o cerosa. En su forma pura son de difícil solubilidad en agua, pero se disuelven también en disolventes orgánicos tales como metanol, etanol, benceno, tolueno, éter de petróleo, ligroína, acetona y éster acético. Para facilitar el uso de las alquilsulfonalcanolamidas en agua es posible, según una forma de realización especial de la invención, emplear ulteriores agentes tensioac-
10 tivos, que actúen como facilitadores de la disolución en agua.

15 Mediante esta combinación, se puede frecuentemente aumentar más el efecto de los emulsionantes de la presente invención. Aquí se pueden emplear todos los agentes tensioac-
tivos anión-, catión-activos y no ionógenos usuales, tales como, por ejemplo, las sales de los ácidos grasos u otros carboxilatos tensioactivos, alquilsulfatos, alquilsulfona-
20 tos, sales amónicas cuaternarias, óxidos amínicos, ésteres de mono- y polisacáridos, y alcoholes alcoxilados, fenoles, alquifenoles, ácidos alquilcarboxílicos, amidas de ácidos alquilcarboxílicos y amidas de ácidos alquilsulfónicos.

25 Estos distintos agentes tensioactivos se describen en detalle por K. Lindner "Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1964 y son conocidos por todos los especialistas. Sin embargo, los alquilarilsulfonatos o los alquilsulfonatos se emplean con preferencia obteniéndose estos últimos muchas
30 veces ya en forma de sales alcalinas o alcanolamínicas como

productos secundarios en la obtención de las alcanolamidas y en la que están contenidos los emulsionantes de la presente invención.

5 La obtención de las emulsiones se puede efectuar mediante agitación conjunta de la fase oleaginosa y acuosa con el emulsionante o mediante cualquier otro procedimiento convencional publicado (P. Becker, *Emulsions: Theory y Practice*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1957, página 209, Houben-Weyl, volumen I/2, página 97). Aquí ha demostrado ser ventajoso que las alcanolamidas del ácido alquilsulfónico sean solubles en disolventes orgánicos, para que se puedan aplicar también en fase orgánica. Así el emulsionante se puede preparar en fase oleaginosa o acuosa, y agitar en él la segunda fase. Alternativamente, se puede preparar la 10 fase libre de emulsionante y emulsionar la fase oleaginosa o acuosa que contiene el emulsionante, mientras se agita después de la adición del emulsionante de la presente invención bajo agitación simultánea. Finalmente, también es posible obtener la emulsión mediante cualquier otro procedimiento de alimentación. 20

Una ventaja especial de los emulsionantes de la presente invención es que como, por regla general, para la preparación de las emulsiones solamente se han de emplear agitadores sencillos. Esto implica una considerable simplificación de los procesos en comparación con otros emulsionantes biodegradables. 25

Otra ventaja en comparación con los demás emulsionantes es que las emulsiones obtenidas con las alcanolamidas de ácido alquilsulfónico tienen sólo muy reducida tendencia a formar espuma. Esto demuestra ser especialmente ventajoso 30

cuando las emulsiones se preparan con agitadores intensos o de turbina, debido a que si se emplean sistemas emulsionantes formadores de espuma con este método la espuma generada es demasiado grande para la práctica.

5 Los emulsionantes según la invención se pueden agregar en la cantidad deseada a la fase a emulsionar. Las cantidades empleadas se determinan según el efecto emulsionante deseado. Este puede oscilar entre amplios límites y depende de la fase a emulsionar. Referido a la fase a emulsionar se
10 emplearán preferentemente 0,01 - 50 % en peso y, en especial, 0,1 - 20 % en peso de emulsionantes de alcanolamida de ácido alquilsulfónico.

15 Las emulsiones obtenidas con las alcanolamidas de ácido alquilsulfónico según la presente invención tienen unas estabilidades de emulsión excelentes. En caso de separarse debido a un largo período de almacenamiento son reversibles y una ligera agitación vuelve a establecer la emulsión original.

20 Con el emulsionante de la presente invención se pueden preparar una gran variedad de emulsiones. Sin embargo, se emplearán preferentemente en aquellas áreas en las cuales se han de emplear emulsionantes no ionógenos, tal como, por ejemplo, para la emulsión de agentes protectores contra el envejecimiento, plastificantes y demás medios auxiliares
25 para el sector del caucho, para sustancias activas biológicas en la protección de las plantas, para agentes auxiliares en la tintorería, industria textil y del cuero y en la técnica de la polimerización.

30 Las alcanolamidas de la presente invención se pueden emplear asimismo como emulsionantes en la polimerización

por emulsión, bien solos o, ventajosamente, en combinación con sales alcalinas o alcanolamínicas de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos. Estas conducen a látices libres de segregaciones sin que se impida la polimerización radical con altos rendimientos de conversión de monómeros. En los casos en los cuales con emulsionantes corrientes no se obtienen látices libres de coagulados, es posible, mediante sustitución parcial del emulsionante empleado por el emulsionante de la presente invención, obtener látices-libres de separación. Adicionalmente, frecuentemente se logran conversiones de monómeros más elevadas mediante el empleo de los emulsionantes según la presente invención en la polimerización por emulsión.

Como monómeros para la polimerización en emulsión acuosa entran en consideración todos los compuestos olefínicamente insaturables, radicalmente polimerizables, por ejemplo, las mono- y diolefinas, tales como etileno, propileno, butadieno, isopreno, 2-clorobutadieno-1,3, estireno, viniltolueno, α -metilestireno, clorocostireno, ácido vinilsulfónico y divinilbenceno; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; ésteres de vinilo de cadena recta y cadena ramificada de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como acetato de vinilo, propionato, n-butirato, -pivalato, -laurato y -estearato; éteres de vinilo tales como vinilmetil-, -etil-, -n-butil- y -sec.butiléteres; ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílicos de mono- o polioles, tales como metilacrilatos y metilmetacrilatos, etilacrilatos y etilmetacrilatos, butilacrilatos y butilmetacrilatos, hexilacrilatos y hexilmetilacrilatos, 2-etilhexilacrilatos y 2-etilhexilmetacrilatos, n-decilacrilatos y n-decilmetacri-

tos, n-dodecilmacrilatos, glicolmono-acrilatos y -macrilatos, butandiol-1,4-acrilato y -macrilato, etilenglicol-bis-acrilatos y -macrilatos y trimetilolpropan-tris-acrilatos y -macrilatos; diésteres y semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como di- y monometil-, -etil-, butil- y hexilésteres del ácido maléico, fumárico e itacóico, ácido di- y monocarboxílico α, β -insaturado, tales como ácido acrílico, macrílico, crotónico, maléico, fumárico e itacóico; amidas, metilolamidas y alcoximetilamidas de estos ácidos di- y monocarboxílicos α, β -insaturados, tales como acrilamida, macrilamida, amida del ácido maléico, imida del ácido maléico, amida metilen-bis-acrílica y macrílica; N-metilolacril- y macrilamida, N-metoximetilacril- y macrilamida; los compuestos alílicos tales como dialilftalatos y los compuestos heterocíclicos tales como N-vinil-ftalimida, n-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol. Estos monómeros se pueden emplear solos o en combinación entre sí.

La polimerización en emulsión se puede iniciar con sustancias formadoras de radicales, preferentemente con compuestos peróxido orgánicos, que se emplean en cantidades desde un 0,01 hasta 2 %, referido a los monómeros. Según la combinación de los monómeros se pueden emplear para reducir el peso molecular de los polímeros pequeñas cantidades de regulador, por ejemplo, mercaptanos, hidrocarburos halogenados. La polimerización en emulsión se puede realizar en dos formas: se puede preparar la cantidad total de los monómeros y la mayor parte de la fase acuosa que contiene los emulsionantes, iniciándose la polimerización por adición de un iniciador y en el transcurso de la polimerización se puede agregar el resto de la fase acuosa en forma continua o por tandas. Asimismo es posible emplear la técnica de "alimentación

de monómero", según la cual se prepara sólo una parte de los monómeros y de la fase acuosa conteniendo el agente de emulsión y después de iniciarse la polimerización agregar el resto de los monómeros y de la fase acuosa en forma igualada
5 ó en tandas según la proporción de la reacción. La proporción de monómeros agregada puede estar pre-emulsionada en la fase acuosa. Ambos procedimientos ya son conocidos.

La invención queda explicada mediante los siguientes ejemplos:

10 Ejemplo 1

20 g de dibenciléter se agitan en un turbo-agitador con una mezcla de 20 g de agua y 0,1 g de una isopropanolamida de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico de cadena recta y a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se vuelve
15 a agitar durante 5 - 10 minutos a temperatura ambiente. La emulsión obtenida es muy estable y no presenta signos de separación durante un período de meses.

Ejemplo 2

20 g de dibenciléter se agita en un turbo-agitador con una mezcla de 20 g de agua y 0,2 g de una etanolamina de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico de cadena recta a temperatura ambiente. Seguidamente, se vuelve a agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 5-10 minutos. La emulsión obtenida
25 es muy estable y no presenta signos de separación durante un período de meses.

Ejemplo 3

Mediante agitación durante 5-10 minutos con un

5 turbo-agitador a temperatura ambiente se obtiene una emulsión de 20 g de tolueno, 20 g de agua y 0,1 g de una mezcla de amida etanólica e isopropanólica de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico en una proporción molar de 1:1. La emulsión obtenida es muy estable y no presenta signos de separación durante un período de meses.

Ejemplo 4

10 20 g de un aceite de husillo, usual en el mercado, se mezcla con 20 g de agua y 0,6 g de una mezcla de etanol e isopropanolamida de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico de cadena recta en una proporción molar de 1 : 1, y se agita a temperatura ambiente durante 5 - 12 minutos con un turbo-agitador. Se obtiene una emulsión de aceite en agua muy estable.

Ejemplo 5

15 20 g de una mezcla de fenoles aralkilados (un conocido agente contra el envejecimiento del caucho, conocido, por ejemplo, bajo el nombre comercial Vulkanox KSM, producto de Bayer AG) se agrega a 0,5 g de una mezcla de etanol e isopropanolamida de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico de cadena recta en una proporción molar de 1 : 1 junto con 20 g de agua. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5-10 minutos con un turbo-agitador. Se obtiene una emulsión muy estable, que no presenta signos de separación durante un período de meses.

25 Ejemplo 6

200 g de metacrilato de metilo, 400 g de agua desmineralizada y 10 g de una mezcla de amida etanólica de ácido $C_{12}-C_{18}$ -alquilsulfónico de cadena recta se prepara en un matraz de 2 litros de capacidad, de tres cuellos, dotado de

agitador y condensador de reflujo. El contenido del matraz se enjuaga con nitrógeno y después se calienta a 95°C y se activa con una solución de 0,2 g de peroxidisulfato potásico en 10 g de agua desmineralizada. Después de la iniciación de la reacción la mezcla se agita durante media hora y después se le agrega en el transcurso de una hora en forma igualada a 95°C de temperatura interior las siguientes soluciones:

- 1) una solución de 0,4 g de peroxidisulfato potásico en 100 g de agua; y
- 2) una solución de 0,2 g de trietanolamina en 80 g de agua.

Terminado el proceso de adición la mezcla se sigue agitando durante otras dos horas a 95°C.

Se obtiene una emulsión de polímero que está libre de coágulos tanto bastos como finos. La transformación de los monómeros ascendió a un 95 %.

Ejemplo 7

200 g de estireno, 400 g de agua desmineralizada, 8 g de Na-alkilsulfonato (mersolato K 30) y 2 g de mezcla de etanolamida de ácido C₁₂-C₁₈-alkilsulfónico de cadena recta se prepara en un matraz de dos litros de capacidad, dotado de tres cuellos y provisto de agitador y condensador de reflujo. El contenido del matraz se enjuaga con nitrógeno y después se calienta a 95°C y se activa con una solución de 0,2 g de peroxidisulfato potásico en 10 g de agua desmineralizada. Después de iniciarse la reacción la mezcla se agita durante media hora y después, en el transcurso de una hora, se agregan en forma igualada a 95°C de temperatura interior las siguientes soluciones:

- 1) una solución de 0,4 g de peroxidisulfato potásico en 100 g de agua; y
- 2) una solución de 0,2 g de trietanolamina en 80 g de agua.

5 Terminado el proceso de adición la mezcla se sigue agitando durante otras dos horas a 95°C.

10 La emulsión de polímero obtenida está libre de precipitados bastos o finos y la transformación de los monómeros ascendió a un 100 %. En un ensayo comparativo bajo condiciones de reacción por lo demás idénticas, donde, sin embargo, no se empleó ninguna etanolamida del ácido alquilsulfónico, utilizándose 10 g de mersolato K 30 exclusivamente como emulsionante, sólo se logró una transformación de un 98 % de monómero. Adicionalmente, este producto comparativo contenía mayor cantidad de coágulos.

15 Ejemplo 8

400 g de agua desmineralizada, 5 g de mezcla de etanolamida de ácido C₁₂-C₁₈-alquilsulfónico de cadena recta y 100 % de la cantidad en peso de la siguiente combinación de monómeros de 375 g de éster butílico de ácido acrílico, 20 85 g de acrilonitrilo, 25 g de N-metoximetil-metacrilamida, 5 g de ácido acrílico y 10 g de ácido metacrílico se preparan en un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad dotado de condensador de reflujo y agitador. Después de enjuagar el matraz de reacción con nitrógeno el contenido del mismo se calienta a 75°C y se activa mediante la adición de 25 una solución de 5 g de peroxidisulfato potásico en 150 g de agua desmineralizada. La reacción se inicia inmediatamente. 10 minutos más tarde se comienza la adición de las siguientes dos mezclas:

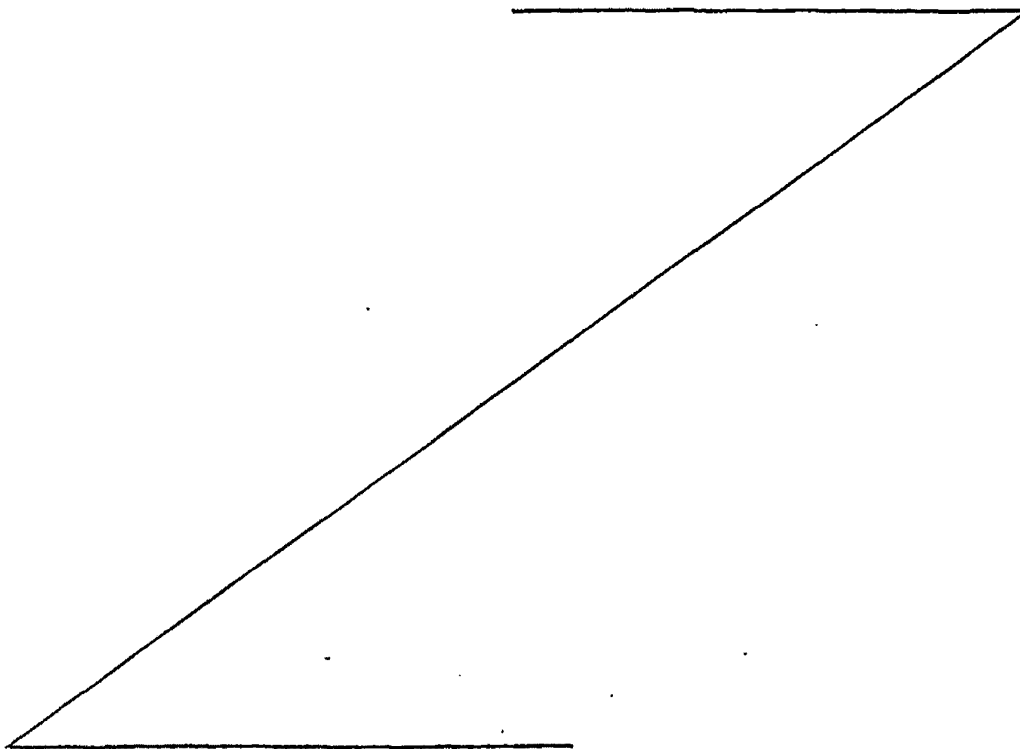
- 30 1) el restante 90 % de la mezcla de monómeros de la composi-

ción de arriba

2) una solución de 20 g de una mezcla de etanolamida de ácido C_{12} - C_{18} -alquilsulfónico de cadena recta, en 170 g de agua des-mineralizada. Estas mezclas se agregan en forma igualada en
5 el transcurso de 4 horas. La temperatura de la mezcla de reac-
ción se mantiene al igual que durante las siguientes 4 horas
de post reacción, en $75^{\circ}C$.

Se obtiene un latex al 40 % teniendo un diámetro de
partícula medio de 208 mm (determinado por dispersión de luz)
10 y una tensión superficial de 30 din/cm. El latex estaba li-
bre de coágulos.

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-
15 ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de emulsiones biodegradables, caracterizado porque, en una primera etapa, se hace reaccionar un compuesto de fórmula general $R-SO_2-R'$, en la que R representa un resto alquilo de cadena recta, en caso
10 dado sustituido por cloro, con 8 a 30 átomos de carbono y R' representa un radical alquilo, cloroalquilo o un átomo de cloro, con una etanolamina de fórmula general $NH-CH_2-CHR_1-OH$ en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno o un resto metilo, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la de reflujo de la mezcla reaccional y, en una segunda etapa, se emulsiona, a temperatura ambiente, una fase oleaginosa y acuosa por agitación conjunta de ésta con 0,01 a 50 % en peso, preferentemente con 0,1 a 20 % en peso, de un compuesto de fórmula:
15 $R-SO_2-NH-CH_2-CHR_1-OH$, en la que R y R_1 tienen el significado anteriormente indicado.

2.- Procedimiento para la obtención de emulsiones biodegradables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 16 JUN 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GONZÁLEZ
Por el Firmado: J. Suarez

