

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	14 21	NUMERO 449981	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 2 JUL 1976	

PATENTE DE INVENCION

(40) PATENTE DE INVENCION (41) NUMERO 597.845	(42) FECHA 21 de Julio de 1975	(43) PAIS Norteamericana.-
--	--	--------------------------------------

(44) EFECTIVA DE PUBLICIDAD	(45) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(46) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------------	---	--

(47) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar alcoxilatos de alcanoles secundarios de alto peso molecular.-

(48) SOLICITANTE (51)
Continental Oil Company.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O.Box 1267, Ponca City, Oklahoma, 74601, EE.UU. de A.-

(49) INVENTOR (52)
John Lee Riddle.

(50) REPRESENTANTE

(51) REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.-

Esta invención se relaciona con la preparación de alcoxilatos de alcoholes secundarios de alto peso molecular, mejorados.

5. El uso de alcoxilatos de alcoholes secundarios en formulaciones detergentes líquidas, ya es bien conocido. Estos alcoxilatos de alcoholes secundarios se preparan por reacción de un óxido de alquileo con el alcohol secundario en presencia de un catalizador. Uno de tales procedimientos para preparar el alcoxilato de alcohol secundario consiste en un proceso de 10. dos etapas. En este último, se usa un ácido de Lewis (por ejemplo, trifluoruro de boro o cloruro de aluminio) en la primera etapa, mientras que en la segunda se usa una base fuerte (por ejemplo, hidróxido sódico). En este proceso, se produce en la primera etapa un alcoxilato de bajo peso molecular. En la segun- 15. da etapa, el alcoxilato de bajo peso molecular, que normalmente ha sido separado del alcohol, se hace reaccionar con más óxido de alquileo para producir el producto deseado.

En la realización de la primera etapa, el producto de bajo peso molecular contiene "impurezas". Dicho producto, 20. cuando se somete a una segunda etapa catalizada con cáustico, se traduce en un alcoxilato de alto peso molecular que tiene un color que varía desde amarillo pálido a amarillo oscuro y, en consecuencia, es indeseable.

Esta invención está dirigida a una mejora que se tra- 25. duce en alcoxilatos de alto peso molecular que tienen colores mejorados.

Al llevar a cabo una investigación de la técnica anterior, se obtuvieron cuatro referencias que solo se consi- 30. deraron de interés general con respecto a la presente invención. Con el fin de proporcionar una descripción completa, a

continuación se explicarán brevemente dichas referencias.

La patente USA No. 3.359.250 describe la decoloración de polímero de dipenteno por la hidrogenación del mismo.

5. La patente USA No. 3.040.076 describe que la adición de agentes reductores a las mezclas de reacción de alcoxicación, mejora el color el producto final.

10. La patente USA No. 2.983.763 describe un procedimiento para mejorar los productos de poliéster, en particular su color, mediante la reacción de un óxido de alquileo con un compuesto orgánico que contiene hidróxilo, en presencia de un catalizador, tal como hidróxido sódico. El proceso comprende añadir una sustancia acídica (por ejemplo, ácido fosfórico) al producto de reacción antes de la separación del catalizador.

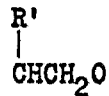
15. La patente USA No. 3.168.569 describe un método para blanquear polialquileneteres empleando un borohidruro de metal alcalino como agente blanqueante.

20. En términos generales, la presente invención está dirigida hacia una mejora del procedimiento para preparar alcoxilatos de alcanoles secundarios de alto peso molecular, por reacción de alcoxilatos de alcanoles secundarios de bajo peso molecular con un óxido de alquileo en presencia de cáustico, comprendiendo la mejora el uso de un alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular.

25. Los alcoxilatos usados en el proceso de esta invención, se derivan de alcanoles secundarios que contienen de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, con preferencia de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente. Predominantemente, el grupo hidróxilo se encuentra sobre átomos de carbono internos, aunque puede existir una cantidad menor de átomos de carbono terminales que contienen un grupo hidroxilo.

30.

Los óxidos de alquileo que se usan para preparar los alcoxilatos, pueden representarse por la fórmula:

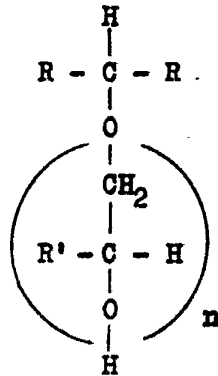


5.

en la que R' es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅. El óxido de etileno es el óxido de alquileo preferido. Otros óxidos de alquileo adecuados son óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de pentileno.

10.

Usando un alcohol secundario interno, los alcoxilatos se pueden ilustrar por la siguiente fórmula:



15.

20.

en la que R' se define como anteriormente, n = 1 a 30 y R es un grupo alquilo C₁ a C₁₈, conteniendo la suma de ambos grupos R de 5 a 19 átomos de carbono.

25.

El término alcoxilato de bajo peso molecular se refiere a aquello en donde n es 1 a 4,9, con una media de aproximadamente 3. El término alcoxilatos de alto peso molecular se refiere a aquellos en donde n es 5 a 30, preferiblemente 7 a 12.

30.

La alcoxilación catalizada con cáustico de alcoxilatos de bajo peso molecular es bien conocidos en la técnica. Si bien se puede usar cualquier base, por razones de econo-

mía se usa normalmente hidróxido sódico. La cantidad de hidróxido sódico es normalmente de 0,05 a 0,5% en peso del alcoxilato de bajo peso molecular.

5. En la realización del tratamiento con hidrógeno, se añade el alcoxilato de bajo peso molecular a un autoclave o unidad de hidrogenación continua. A continuación se añade al recipiente de reacción, un catalizador típico de hidrogenación (por ejemplo, níquel). Se añade luego hidrógeno para alcanzar la presión deseada. Gamas de temperatura y presión adecuadas son 100-170°C y 34-136 atmósferas, respectivamente, con preferencia 130-150°C y 54-68 atmósferas, respectivamente.

10. En la etapa de tratamiento con hidrógeno, se puede usar cualquiera de los catalizadores conocidos de hidrogenación. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen níquel Raney y metales noble, tales como platino, óxido de platino, paladio y óxido de paladio. Una descripción más completa de catalizadores se ofrece en la patente USA No. 3.359.250, cuya descripción constituye una parte de esta memoria.

15. La cantidad de catalizador reside normalmente en la gama de 0,1 a 10% en peso aproximadamente, más normalmente de 0,5 a 5 % en peso aproximadamente, basado en el alcoxilato de bajo peso molecular.

20. Generalmente, la presión de hidrógeno se mantiene en el autoclave durante unas 2 horas. Si bién pueden usarse tiempos más largos (por ejemplo, de hasta 10 horas), los mismos no se emplean por razones económicas. De nuevo, cualquier persona experta en la técnica podrá determinar el tiempo óptimo para el tratamiento con hidrógeno, sin recurrir a una experimentación indebida.

25. Al final del tiempo de tratamiento con hidrógeno,
- 30.

se ventila el hidrógeno y el autoclave se deja enfriar a temperatura ambiente aproximadamente. Tras recuperar el producto líquido del autoclave, el mismo se filtra (por ejemplo, por paso a través de un auxiliar de filtro de tierra de diatomeas) para separar el catalizador.

5.

Al objeto de describir más específicamente la naturaleza de la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos, tanto ilustrativos como comparativos. Debe entenderse que la invención no queda limitada a las condiciones específicas o detalles que se indican en estos ejemplos, excepto en cuanto aquellas limitaciones que se especifican en las reivindicaciones anexas.

10.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la mejora obtenida mediante el tratamiento con hidrógeno del alcoxilato de bajo peso molecular.

15.

Los alcoxilatos usados son etoxilatos de alcanoles secundarios $C_{12}-C_{14}$, que contienen unos 3 moles de óxido de etileno. Los alcoxilatos tienen colores APHA de 10-15 aproximadamente.

20.

El procedimiento del tratamiento con hidrógeno es como sigue:

Se coloca en un autoclave los alcoxilatos de bajo peso molecular y un catalizador de níquel al 2%. El autoclave se presuriza positivamente con hidrógeno, tras lo cual se eleva la temperatura a 115°C. Una vez estabilizada la temperatura, se incrementa la presión de hidrógeno a 54 atmósferas. La presión de hidrógeno se mantiene durante 2 horas, tras lo cual se deja enfriar el autoclave. El hidrógeno se ventila y el líquido tratado se filtra a través de "Hyflo"

25.

30.

(auxiliar de filtración de tierra de diatomeas) para separar el catalizador.

5. El etoxilato de bajo peso molecular, tratado con hidrógeno, se convierte luego a un etoxilato de alto peso molecular (conteniendo 9 moles de óxido de etileno), por reacción con óxido de etileno usando hidróxido sódico como catalizador.

10. Con fines comparativos, se convierte una muestra del etoxilato de bajo peso molecular, que no había sido tratado con hidrógeno, a un etoxilato de alto peso molecular, usando el mismo procedimiento.

Los resultados de una serie de cinco experimentos son los siguientes:

15.	<u>Color APHA</u> ‡		
	<u>Sin tratar</u>	<u>Tratado con hidrógeno</u>	
	Experimento A	80	35
	Experimento B	100	35
	Experimento C	65	25
	Experimento D	80	65
20.	Experimento E	50	35

‡ Determinado por ASTM Método D-1209

25. Como es evidente, en todos los casos el material hidrogenado tiene un color inferior. Las diferencias de color de los materiales "no tratados" se deben a pequeñas variaciones en el procesado final de los alcoholes de partida.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la mejora obtenida usando etoxilatos de bajo peso molecular tratados con hidrógeno en cantidades de óxido de etileno.

30. Los etoxilatos de bajo peso molecular contienen unos

3 moles de óxido de etileno y un color APHA inferior a 10. Los mismos se tratan con hidrógeno usando el procedimiento del ejemplo 1.

5. El etoxilato de bajo peso molecular se convierte al etoxilato de alto peso molecular usando hidróxido sódico como catalizador.

El alcohol secundario usado, los moles de óxido de etileno y el color APHA de los varios experimentos, se indican a continuación.

10.

<u>Experimento No.</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Moles EO[≡]</u> <u>Moles ROH</u>	<u>Color</u> <u>APHA</u>
A	C ₁₀ -C ₁₂	4,7	30
B	C ₁₂ -C ₁₄	5,1	20
C	C ₁₂ -C ₁₄	6,9	10
15. D	C ₁₂ -C ₁₄	7,25	20
E	C ₁₂ -C ₁₄	8,6	10
F	C ₁₂ -C ₁₄	9,0	30

≡ EO = óxido de etileno.

20. 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.

REIVINDICACIONES

25. 1.- Procedimiento para preparar alcoxilatos de alcoholes secundarios de alto peso molecular, mediante reacción de un alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular con un óxido de alquileo, en presencia de un catalizador cáustico; caracterizado porque como alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular, se hace reaccionar uno que ha

30.

sido tratado con hidrógeno, refiriéndose los términos de bajo y alto peso molecular a numeros del orden de 1 a 4,9 y 5 a 30 aproximadamente, respectivamente.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular, tratado con hidrógeno, se prepara usando una temperatura de 100 a 170°C aproximadamente y una presión de hidrógeno de 34 a 136 atmósferas aproximadamente.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular, se deriva de un alcohol secundario que contiene de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura es del orden de 130 a 150°C aproximadamente y la presión es de 54 a 68 atmósferas aproximadamente.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque para preparar el alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular, se usa un alcohol secundario.

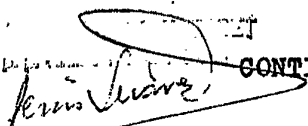
20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en el tratamiento con hidrógeno del alcoxilato de alcohol secundario de bajo peso molecular, se usa un catalizador de níquel.

25. 7.- Procedimiento para preparar alcoxilatos de alcoholes secundarios de alto peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23. JUL. 1976

30.



CONTINENTAL OIL COMPANY.-