

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	452464	19	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(FALL 189)
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 46 847.7	18 Octubre 1.975	ALEMANIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFOSUCCINATOS DE DIALQUILO"		
71 SOLICITANTE (S)		
CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
8900 Augsburg 1 , Postfach 101409 (Alemania)		
72 INVENTOR (ES)		
Heinrich Singer - Werner Stechele		
73 TITULAR (ES)		
CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Según la patente británica nº 760.121, se preparan sulfosuccinatos de alquilo haciendo reaccionar maleinatos o fumaratos de dialquilo con bisulfito alcalino o amónico en solución acuosoalcohólica, a temperaturas de 50 a 120° C. Esta reacción tiene el inconveniente sobre todo de que la adición requiere mucho tiempo.

Se sabe además por la DL-PS 75.075 que se obtienen ésteres dialquílicos de ácido sulfodicarboxílico por adición de bisulfito a ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, en cuyo caso la adición se efectúa en presencia de sustancias alcalinas. El tiempo de reacción se reduce así considerablemente. Sin embargo, para una adición completa se necesitan todavía 2 horas y más. Un inconveniente técnico de este procedimiento conocido consiste en que debe vigilarse y reajustarse constantemente el índice de pH. Además, los productos así preparados no tienen estabilidad en el almacenamiento.

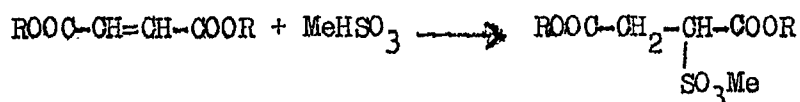
Ahora se ha descubierto un procedimiento para la síntesis de sulfosuccinatos de dialquilo por adición en medio acuoso de hidrosulfito a ésteres de ácido dialquilmumárico o -maleico con 4 a 16 átomos de carbono por radical alquílico, en el cual, sorprendentemente, se obtienen en breve tiempo productos estables en el almacenamiento; dicho procedimiento se caracteriza en que la adición inicia en medio débilmente ácido, medianamente ácido o fuertemente ácido y se realiza en presencia de emulgentes.

Con especial preferencia, en el procedimiento de este invento el ajuste del medio ácido se efectúa con

substancias que al mismo tiempo actúan como emulgentes.

La síntesis de los sulfosuccinatos de dialquilo se realiza ordinariamente haciendo reaccionar los diés - teres de ácido maleico o fumárico con hidrosulfitos o metabisulfitos, según la ecuación siguiente :

5.



R = radical alquílico con 4 a 16 átomos de C

Me = catión monovalente (de preferencia, Na⁺).

10.

Los ésteres dialquílicos de ácido maleico o ácido fumárico empleados como compuestos de partida, los cuales contienen de 4 a 16, y en particular de 6 a 12 átomos de carbono por radical alquílico, son conocidos. A título de ejemplos merecen mención los siguientes :

15.

di-(2-etilhexil)-maleinato,
di-(n-butil)-maleinato,
di-(n-octil)-maleinato,
di-(1-metil-4-etil-octil)-maleinato,
di-(tridecil)-maleinato y

20.

di-(n-decil)-maleinato,

en lugar de los cuales pueden emplearse también los fumaratos respectivos. Se obtienen productos de adición con propiedades especialmente buenas si cada radical alquílico contiene de 6 a 12 átomos de carbono. Otro incremento de

25.

los efectos se observa aquí por una ramificación en el radical alquílico. La síntesis de estos compuestos de partida está descrita en la literatura (véase, por ejemplo, la patente británica nº 760.121 y K. Lindhner, "Tenside, Hilfsmittel, Waschrohstoffe", Wissenschaftliche Verlags-

gesellschaft, Stuttgart 1955, volumen I, página 747).

En concepto de hidrosulfito (bisulfito) para la adición a los diésteres entra en cuenta de ordinario el hidrosulfito sódico técnico en solución acuosa al 35 - 50%.

5. Como se comprende, también son aptos los hidrosulfitos de potasio o el respectivo compuesto de amonio, los cuales pueden emplearse igualmente en solución acuosa concentrada (alrededor de 25 - 50 % en peso). Por hidrosulfito deben entenderse aquí también los metabisulfitos respectivos, y
10. de éstos se prefiere asimismo el metabisulfito sódico. También los metabisulfitos se emplean en solución acuosa al 35 - 50 % aproximadamente.

- En el procedimiento de este invento la relación molar de maleinato a hidrosulfito es de 1 : 0,70 a
15. 1,5. Se obtienen productos de propiedades sumamente ventajosamente ventajosas con una relación molar de 1 : 1,1 a 1,25, por lo que esta relación es particularmente preferida. Los metabisulfitos de la fórmula general $Me_2S_2O_5$ únicamente se incluyen, como es lógico, en la relación molar de
20. 1 : 0,35 a 0,75.

De acuerdo con el invento la adición se realiza en medio débilmente ácido, medianamente ácido o fuertemente ácido, particularmente con un pH inicial de 1 a 4,5, y sobre todo de 1,5 a 4 en presencia de emulgentes.

25. Para ajustar el medio ácido se utilizan de preferencia ácidos medianamente fuerte y fuertes. Cabe señalar sobre todo el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico. De paso, entran también en cuenta para el ajuste del índice deseado de pH ácidos débiles como

el ácido fosforoso y el ácido acético.

- Tienen asimismo aptitud especialmente buena para ajustar la gama deseada de pH los ésteres ácidos de ácidos fuertes y medianamente fuertes. Como tales cabe citar
5. los ésteres ácidos del ácido fosfórico y del ácido sulfúrico con alcoholes de 4 a 12 átomos de C; por ejemplo, el mono-n-hexilfosfato, el di-n-butilfosfato, el di-2-etilhexilfosfato, el mono-n-decilfosfato y el mono-n-octilsulfato. Estos ésteres ácidos se emplean^{en} la calidad técnica y
10. la mayoría de las veces contienen también pequeñas cantidades de ácido libre (hasta 3 % en peso).

En calidad de emulgentes entran en cuenta para el procedimiento de este invento las substancias más diversas.

15. Como ejemplos cabe mencionar los alcoholes grasos alcoxilados, los ácidos grasos, las amidas de ácido graso, las aminas grasas y los fenoles, en los que el número de los grupos etoxilicos y/o propoxilicos importa en total 1 a 8, y particularmente 1 a 4. Estas substancias pueden hallarse también en forma modificada. Ejemplos de ellas
20. son el nonilfenol etoxilato con 3 grupos de óxido de etileno, el estearilaminoacetato etoxilado con 8 grupos de óxido de etileno y el ácido palmítico propoxilado con 3 grupos de óxido de propileno.

25. Son utilizables además en calidad de emulgentes los polialquilenglicoles, en particular los polietilenglicoles con 8 unidades a lo sumo de óxido de alquilenos; por ejemplo, el polietilenglicol 200 o el polipropilenglicol 250. Con el empleo de estos compuestos puede aparecer cier

ta interacción con los ácidos y ésteres ácidos de ácido fosfórico utilizados para el ajuste del pH. Sin embargo, esta interacción carece de influencia en la adición del sulfito.

5. Son aptos además los ésteres neutros de ácidos fuertes y medianamente fuertes con alcoholes de 4 a 12 átomos de carbono que presenten acción emulgente. Como compuestos de esta índole cabe citar los ésteres de alcoholes alcoxilados en los que están contenidos en total de 1 a 8 grupos de alcoxilo. Ejemplos de tales compuestos son el di-(butil-glicol)-sulfato, el tri-(n-decil)-fosfato etoxilado de un total de 6 grupos de óxido de etileno y el tri-(n-heptil)-fosfato etoxilado de un total de 5 grupos de óxido de etileno. La distribución de los grupos alcoxilicos carece aquí en general de influencia sobre la acción emulgente del éster.
- 10.
- 15.

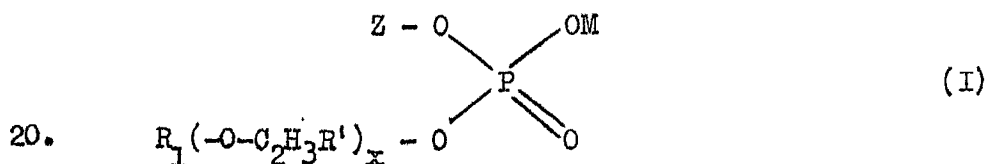
- En concepto de emulgentes pueden usarse aún los éteres halohidrínicos de alquilglicoles con un total de 3 a 7 átomos de carbono. Estos productos se presentan a partir de la síntesis en forma fuertemente ácida y por lo tanto no es imprescindiblemente necesaria la adición separada de ácidos para ajustar el pH. Ejemplos de ellos son los productos conocidos de reacción de etilglicol, éter monometílico de propilenglicol y butilglicol con 1 mol aproximadamente de epiclorohidrina o epibromohidrina en presencia, por ejemplo, de eterato de trifluoruro bórico como catalizador.
- 20.
- 25.

Por último, cabe señalar aún como emulgente los propios sulfosuccinatos de alquilo. El empleo de estos com-

puestos es especialmente ventajoso en el marco del proce -
dimiento de este invento, porque así se evita que se mez-
clen sustancias de naturaleza extraña. Son aptos todos
los compuestos de esta clase, y resulta particularmente
5. ventajoso que el sulfosuccinato producido sirva también
de emulgente en la síntesis. Por la acidificación, el com-
puesto aparece fundamentalmente en la forma ácida.

El ajuste del pH se realiza preferentemente, en
el marco del procedimiento aquí expuesto, con sustancias
10. que al mismo tiempo actúen de emulgente. La constitución
química de estos compuestos no tiene en ello más que un
papel secundario y son aptas por consiguiente las más di-
versas sustancias. Los productos apropiados son por lo
general emulgentes que se hallan en forma ácida o en forma
15. parcialmente neutralizada.

La adición se realiza muy ventajosamente en pro-
sencia de compuestos de la fórmula general :



20. en la que

- Z es igual a M o significa el radical
 $\text{R}_1-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')_y-$,
R₁ significa un radical alquílico de 4 a 18
25. átomos de carbono o un radical alquilfenílico
con un radical alquílico saturado de 3 áto -
mos de carbono a lo menos y preferentemente
de 4 a 10 átomos de carbono,
R' es igual a hidrógeno o significa un radical

- metílico,
- M significa un catión y
- \underline{x} o \underline{y} significan un número entero por valor de 1 a 8, con la condición de que la suma de $\underline{x} + \underline{y}$ no supere el valor 8, y en particular el valor de 4.
- 5.

- M significa aquí hidrógeno por lo menos hasta el punto que sea necesario para ajustar el índice deseado de pH. De paso, M puede ser sobre todo Na, K o amonio. La adición transcurre con gran rapidez en presencia de los monoésteres y/o diésteres ácidos de ácido fosfórico en los cuales la suma de $\underline{x} + \underline{y}$ importa valores de 2 a 4. De la definición de \underline{x} e \underline{y} se desprende aquí sólo son utilizables los diésteres de alcoholes con un máximo de 4 grupos de óxido de alquileo, mientras que los monoésteres lo son aún de alcoholes con 8 grupos de óxido de alquileo. Ejemplos de tales compuestos son :
- 10.
- 15.

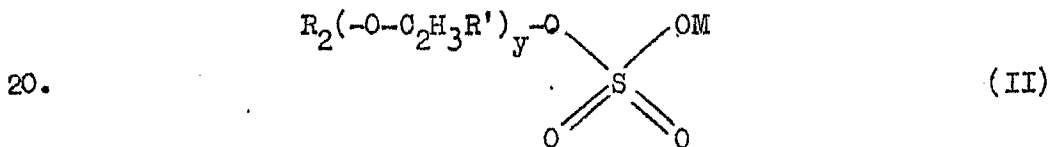
- Los mono- y/o di-ésteres de ácido fosfórico del éter butilfenoldietilenglicólico, del éter octilfenolpentaetilenglicólico, del éter butilheptaetilenglicólico, del éter dodeciltrietilenglicólico, del éter hexilmonoetilenglicólico, del éter octilpentaetilenglicólico y del éter deciltetraetilenglicólico, en los que el óxido de etileno puede ser cambiado sin más por óxido de propileno.
- 20.
- 25.

De paso, son aptos también los ésteres ácidos de ácido fosfórico con eteroalcoholes etoxilados o respectivamente propoxilados, o con los propios eteroalcoholes correspondientes, como, por ejemplo, con butilglicol. Dichos monoésteres

y/o diésteres de ácido fosfórico se utilizan particularmente en forma de mezclas técnicas, las cuales pueden contener pequeñas cantidades de ácido fosfórico libre y también pequeñas cantidades de triésteres.

5. Dichos compuestos se emplean también en forma parcialmente neutralizada. Para la neutralización se usan aquí en particular soluciones acuosas de hidróxido sódico, hidróxido potásico y amoníaco. Pero también son aptas para la neutralización parcial de los monoésteres y/o diésteres ácidos las aminas y las alcanolaminas. La reacción con los álcalis o las aminas debe en tal caso efectuarse sólo en un grado que permita utilizar todavía los productos resultantes para el ajuste del pH. Con una neutralización demasiado avanzada o incluso completa resulta necesario ajustar el pH por separado.
- 10.
- 15.

En calidad de emulgentes que permiten al mismo tiempo el ajuste del índice de pH son aptos además los compuestos de la fórmula general



en la que

- M, R' e y tienen el mismo significado que antes, mientras que
25. R₂ significa un radical alquílico con 4 a 12 átomos de C.

Como se comprende, también en este caso se trata de compuestos técnicos, por lo que normalmente no aparecen monoésteres puros, sino mezclas que además del monoéster contie-

nen también ácido sulfúrico libre y diésteres.

- Ejemplos de tales ésteres ácidos son: los monoésteres de ácido sulfúrico del éter butilheptaetilenglicólico, del éter lauriltetraetilenglicólico, del éter deciltrienglicólico y del éter octildietilenglicólico, en los que el óxido de etileno puede sin más estar cambiado por óxido de propileno. Asimismo son aptos los ésteres de ácido sulfúrico de eteroalcoholes etoxilados o propoxilados, o los ésteres de los propios eteroalcoholes, como, por ejemplo, del butilglícol.
5. También estos compuestos pueden hallarse en forma parcialmente neutralizada, en cuyo caso rigen de manera análoga las indicaciones anteriores (véase lo dicho al tratar de los ésteres ácidos de ácido fosfórico de la fórmula I).

- Como otro grupo, aunque menos apto, de compuestos de esta índole sirven los ácidos sulfónicos y respectivamente los ácidos sulfónicos parcialmente neutralizados. A título de ejemplo cabe señalar el ácido p-toluensulfónico y los ácidos sulfónicos de ácido mineral (esencialmente, ácidos naftensulfónicos).

20. Por último, son aptos aún como compuestos que al mismo tiempo sirven para ajustar el pH y actúan de emulgentes los ácidos parcialmente alcoxilados fuertes o medianamente fuertes, entendiéndose en el concepto de ácidos fuertes o medianamente fuertes también los ésteres ácidos (radical alcohólico de 4 a 12 átomos de carbono) que reaccionan como ácidos fuertes o medianamente fuertes. Mediante la alcoxilación ulterior, en la que nuevamente se introduce en la molécula un total de 8 grupos alcoxicos a lo sumo, y preferentemente un total de 4, es posible o bien incrementar la acción emulgente (por ejemplo, con los áci -
- 25.

- dos sulfónicos), o bien aún obtener un emulgente. A título de ejemplos cabe mencionar: el di-n-octilfosfato reaccionado con polietilenglicol o respectivamente la mezcla de mono- y di-n-hexilfosfato 1:1 reaccionada con polietilenglicol, el ácido fosfórico o sulfúrico reaccionado con óxido de propileno y el ácido dodecilsulfónico o p-toluensulfónico reaccionado con óxido de propileno. La reacción se desarrolla aquí de manera conocida, por simple calentamiento de los componentes.
- 5.
10. Como ya se ha indicado antes, para una neutralización o alcoxilación demasiado avanzadas o completos es necesario añadir ácidos o ésteres ácidos de ácidos fuertes o medianamente fuertes con alcoholes de 4 a 12 átomos de carbono, para ajustar el pH inicial.
15. Los emulgentes, independientemente de si sirven o no al mismo tiempo para el ajuste del pH, se incluyen en cantidades de 0,8 a 20 % en peso, y particularmente de 1,0 a 15 % en peso, respecto al total del medio de reacción. De paso, cuando se emplea un defecto de hidrosulfito, se incluyen preferentemente menores cantidades de los emulgentes, alrededor de 1,0 a 5 % en peso, y cuando se emplea un exceso de hidrosulfito, se incluyen preferentemente cantidades mayores de los emulgentes, alrededor de 10 a 15 % en peso. Por la adición de cantidades más altas
- 20.
25. de emulgentes se evita la formación de pastas sólidas, lo que hace que esta modalidad de trabajo esté indicada cuando existe riesgo de que se precipiten de las soluciones productos finales sólidos.

La propia adición se efectúa depositando el ma-

- leinato o fumarato, el ácido y el emulgente neutro o neutralizado o bien el emulgente en forma ácida o parcialmente neutralizada y la solución concentrada de hidrosulfito (en lugar de la solución lista pueden emplearse también, como es lógico, el hidrosulfito potásico tal cual, los metabisulfitos de sodio y potasio y agua), calentando luego a temperatura de reflujo y con agitación, manteniendo a esta temperatura por unos 20 a 80 minutos, en particular por 30 a 80 minutos, y por último calentando eventualmente por breve tiempo todavía la solución reaccional resultante. En total, la mezcla reaccional se mantiene en reflujo y con agitación hasta que ya no se percibe sulfito. Los vestigios que eventualmente aparezcan todavía se destruyen por adición de pequeñas cantidades (0,1 a 0,5 % en peso) de solución de superóxido de hidrógeno. El pH sube durante la adición desde 1 - 4,5 aproximadamente al principio, y particularmente desde 1,5 - 4, hasta 5 - 7,5. Mediante la adición de un poco de lejía (solución acuosa de álcali) o amina es posible, si resulta necesario, efectuar al final de la reacción una corrección del pH hasta un índice de 7 aproximadamente. La adición entera no ocupa por lo general más de 90 minutos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los dialquil-sulfosuccinatos obtenidos, que en virtud del agua que llevan como disolvente se presentan con 60 a 90 % de substancia detergente activa, pueden ser destinados a los fines de empleo conocidos. Muy buena aptitud tienen los productos resultantes como emulgentes y como reforzadores de la detergencia utilizables en la limpieza química. En este aspecto se distinguen por un poder
- 25.

de emulgenzia muy elevado. Las demás propiedades, como poder humectante, poder detergente y capacidad de arrastro de la suciedad, corresponden a las de los productos sintetizados por los procedimientos conocidos.

5. La ventaja del procedimiento de este invento radica en una abreviación considerable del tiempo de adición. Mientras por el procedimiento de la patente británica núm. 760.121 la adición dura por término medio de 8 a 10 horas y por el procedimiento de la DL-PS 75.075 se necesitan aún 2 horas y más, actuando por el procedimiento de este invento la adición está terminada a lo sumo al cabo de 1 1/2 horas aproximadamente. Respecto al último procedimiento, el de este invento tiene además la ventaja de que la reacción no necesita en él ninguna vigilancia continuada del pH y de que los productos resultantes son extremadamente estables durante el almacenamiento.
- 10.
- 15.

El estado de la técnica enseñaba que con un pH de 7 aproximadamente, ajustado, por ejemplo, con lejía, la adición del hidrosulfito se efectúa en breve tiempo.

20. No era pues posible en absoluto deducir de tal literatura que partiendo de un medio débilmente ácido, medianamente ácido o fuertemente ácido y en presencia de emulgentes la adición se desarrolla todavía más rápidamente, pues en el estado de la técnica se sostiene una doctrina contraria, que se ha desviado de la del procedimiento de este invento.
25. Si la adición se realiza en presencia de emulgentes o de ácidos, es decir, si se actúa con emulgentes en el campo neutro, o en medio débilmente hasta fuertemente ácido en ausencia de emulgentes, la adición no se acelera o ni si-

quiera es posible una reacción.

EJEMPLO 1

5. A: En un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad; provisto de refrigerador de reflujo, agitador y termómetro, se depositan 250 g de di-(2-otil-hexil)-malonato y se añaden 30 g de una mezcla técnica de mono- y diésteres de ácido fosfórico de hexanol-(1) octoxilado (por término medio, 1 grupo octoxílico por alcohol; relación de mezcla de los monoésteres a los diésteres, 1:1), 70 g de metabisulfito sódico (al 97%) y 75 g de agua destilada (pH de la mezcla: alrededor de 2,5). Con agitación, se calienta la mezcla a temperatura de reflujo y se la sigue agitando hasta que se origina una solución clara, límpida como agua (50 minutos). Luego se sigue calentando a temperatura de 110° C por 10 minutos todavía. El pH ha subido hasta 6,5. La adición del hidrosulfito es completa; pues en la solución resultante no se percibe ya sulfito. La solución es diluible con agua en cualquier proporción y tiene extraordinaria estabilidad en almacenamiento.
10. 15. 20. B: En lugar del éster ácido de ácido fosfórico indicado en A, se emplea para el ajuste del pH, y al mismo tiempo como emulgente, la misma cantidad de una mezcla 1:1 de mono-(butilmonoglicol)-sulfato y mono-(butildiglicol)-sulfato. La reacción queda terminada igualmente después de un total de 60 minutos. (El pH subo de 1,8 aproximadamente a 6,0 aproximadamente).
- 25.

Para comparación, se realiza según el estado de la técnica el ensayo siguiente:

C: De acuerdo con la DL-PS 75.075, se actúa de la

- misma manera que se ha expuesto antes, pero no se emplea ningún éster ácido de ácido fosfórico, sino que de antemano se disuelve en el agua el metabisulfito sódico y se ajusta a pH de 7 con lejía de sosa cáustica al 25%. Se agita la mezcla a 100° C durante dos horas y durante este tiempo hay necesidad de agregar continuamente ácido sulfúrico al 10 % (en total, unos 35 cc) para mantener constante el pH. Al final se sigue agitando por 20 minutos todavía. La solución resultante, turbia, es diluible con agua del grifo, pero sólo se mantiene estable breve tiempo.

El progreso técnico del procedimiento según este invento resulta evidente en la sinopsis siguiente:

15.	Reacción	Tiempo de reacción (minutos)	Producto de adición (solución)	
			Estabilidad en almacenamiento	Aspecto de una solución acuosa (agua del grifo) de 3 g/l al cabo de 6 horas
20.	A) según el invento	60	más de 6 meses	límpido
	B) según el invento	60	más de 4 meses	límpido
25.	C) estado de la técnica	140	unas 3 semanas	precipitado flocoulento

EJEMPLO 2

En el matraz del Ejemplo 1 se depositan 200 g de di-(2-otilhexil)-fumarato, se añaden consecutivamente 70 g de metabisulfito sódico (al 97 %), 40 g del emulgente pro-

parado tal como se describe a continuación y 70 g de agua destilada (pH de la mezcla: alrededor de 3) y se agita en reflujo por 70 minutos, con lo que se obtiene una solución límpida (pH de la solución final: 6,5). La solución

5. resultante se distingue por gran poder de hidroemulgencia en tetracloroetileno (1 parte de la solución emulsiona hasta 10 partes de agua).

10. Para la preparación del emulgente se mezclan 1 mol de ácido p-toluensulfónico y 1 mol de óxido de propileno. La temperatura sube así rápidamente y se la mantiene a 58^o C con agitación y ligera refrigeración. Al cabo de 20 minutos la reacción exotérmica queda terminada y se deja proseguir la reacción a dicha temperatura por 20 minutos todavía. El producto resultante de la propoxilación tiene 112 de índice de acidez.

15. Respecto al empleo del ácido p-toluensulfónico puro, este producto tiene la ventaja de que la reacción transcurre más rápidamente y de que se origina una solución más pura de producto.

20.

EJEMPLO 3

25. En un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de refrigerador de reflujo, agitador y termómetro, se añaden a 250 g de di-(2-etilhexil)-maleinato, consecutivamente, 10 g de una mezcla tónica de monoésteres y diésteres de ácido fosfórico de un aducto de hexilfenol-óxido de etileno (por término medio, 4 grupos de óxido de etileno por hexilfenol; relación molar de monoésteres a diésteres: aproximadamente 1:6); 75 g de agua destilada y 70 g de hidrosulfito potásico (pH de la mezcla: alrededor

- de 2,5). Se calienta la mezcla con agitación y a temperatura de reflujo por un total de 80 minutos y se obtiene un producto completamente límpido, en el que no se percibe ya sulfito (pH final: 6,5). Se ajusta el pH alrededor de 7 por adición de una pequeña cantidad de lejía de sosa cáustica (al 10%) y se obtiene un producto estable en el almacenamiento.

10. En lugar del hidrosulfito potásico se puede incluir también la cantidad equivalente de metabisulfito sódico.

EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 3, pero empleando, en la misma cantidad, el emulgente preparado como sigue:

15. Se remueven juntos 1 mol de fosfato de n-hexilo (mezcla de monoésteres y diésteres 1:1) y 1 mol (200 g) de polietilenglicol 200, con lo que la temperatura sube hasta 35°C. Se aumenta luego por calentamiento la temperatura hasta 55°C y se mantiene la mezcla a este nivel por una hora, con agitación. Se obtiene un producto con índice de acidez 154. Con el almacenamiento, el índice de acidez aumenta lentamente.

EJEMPLO 5

25. En el matraz indicado en el Ejemplo 3 se depositan 250 g de maleinato de dialquilo (para la esterificación sirve una mezcla alcohólica técnica con predominio de alcoholes lineales de 6 a 10 átomos de carbono) y se añaden 80 g de una mezcla de monoésteres y diésteres de ácido fosfórico de decanol-(1) propoxilado (por término medio, 2 grupos propoxílicos por alcohol; relación molar de

- monoésteros a diésteros: alrededor de 1:1) y 265 g de una solución acuosa al 40% de hidrosulfito sódico (24 % de SO_2). Se calienta la mezcla reaccional a temperatura de reflujo y al cabo de 85 minutos no se percibe ya sulfito o sea que la adición está terminada. Durante la reacción, el pH sube de 1,8 aproximadamente a 6 y se le ajusta alrededor de 7 por adición de una pequeña cantidad de monoetanolamina. La solución límpida resultante es estable, en el almacenamiento tiene extraordinaria aptitud lo mismo como reforzador de la detergencia que como emulgente.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6

En el equipo descrito en el ejemplo anterior se hacen reaccionar entre sí, de la manera allí indicada, los compuestos siguientes :

15. 1 mol de di-(tridocil)-malcinato,
80 g de monoéster sulfúrico del éter deciltri-etilenglicólico,
0,64 moles de metabisulfito sódico (66 % de SO_2) y
140 g de agua destilada.
20. La solución de producto obtenida es ampliamente límpida, estable en el almacenamiento y puede ser diluída con agua del grifo para obtener una solución estable.

EJEMPLO 7

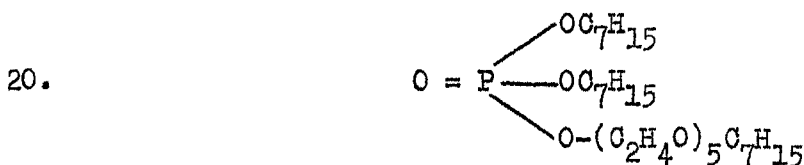
25. Se repite el ejemplo 5, pero se utilizan 0,40 moles de metabisulfito sódico junto con 90 g de agua y 10 g del éster ácido de ácido sulfúrico (véase el Ejemplo 6). Se origina un producto de buena utilización, cuyo poder de hidroemulgencia en tetracloroetileno está algo reducido en comparación con el del producto obtenido se --

gún el Ejemplo 5.

EJEMPLO 8

5. En un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se deposita 1 mol de di-(1-metil-4-otil-octil)-maleinato y se añaden consecutivamente 25 g de un éster fosfórico técnico de la fórmula que se indica más abajo y 1,1 moles de hidrosulfito amónico técnico en forma de una solución acuosa al 45 %. Luego se ajusta el pH a 2,5
10. con difosfato de n-butilo. Se calienta la mezcla a temperatura de reflujo y se la agita a esta temperatura durante 55 minutos, hasta que se ha originado una solución prácticamente límpida. Luego se calienta por 10 minutos todavía. El pH de la mezcla reaccional ha subido hasta 6,5.
15. El sulfito ya no es perceptible. Queda una solución de producto estable en el almacenamiento.

El éster de ácido fosfórico tiene la constitución media siguiente :



En lugar del maleinato indicado antes, puede utilizarse también 1 mol de di-(2-metilhexil)-maleinato.

EJEMPLO 9

25. Se repite el Ejemplo 8, pero empleando como emulgente 50 g de alcohol laurílico octoxilato y sulfatado, que tiene por término medio 3 grupos de oxido de etileno y está neutralizado con trietanolamina, y ajustando el pH a 2,5 con ácido sulfúrico 2 N. Al cabo de 70 minutos

se origina un producto muy límpido, estable en el almacenamiento (pH 6,5).

5. Se llega a un producto de la misma calidad si se emplean como emulgente 40 g de éter nonilfenolpoliglicólico con 3 grupos de óxido de etileno y el ajuste del pH se efectúa con una mezcla 1:1 de ésteres mono y difosfóricos de hexanol-(1).

EJEMPLO 10

10. Se repite el Ejemplo 1, A, empleando como emulgente la misma cantidad del éster fosfórico indicado en él, pero neutralizado con solución de hidróxido potásico, y ajustando el pH a 3,5 por adición de ácido fosfórico concentrado. La adición se desarrolla de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, A, pero se establece un pH final de 7,0 aproximadamente. Las propiedades del producto resultante de la adición son más o menos iguales que las indicadas en el Ejemplo 1, A.
- 15.

EJEMPLO 11

20. En un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se depositan con agitación 1 mol de di-(2-etilhexil)-malcinato 0,40 moles de metabisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 120 g de agua y 30 g de los emulgentes a) o respectivamente b) indicados más abajo (pH: 2,5 a 3,5) y se calienta la mezcla en reflujo por 75 a 80 minutos. Se obtienen soluciones de producto ligeramente turbias, que por adición de agua pueden ajustarse a 60 % en peso de sustancia detergente activa. La capacidad de hidroemulgencia en tetracloroetileno es buena.
- 25.

Para la preparación de los emulgentes se hacen reaccionar, de la manera indicada en el Ejemplo 2:

- a) 1 mol de ácido fosfórico y 3 moles de óxido de propileno,
5. b) 1 mol de ácido sulfúrico y 1 mol de óxido de propileno.

EJEMPLO 12

10. Se repite el Ejemplo 11, pero utilizando como emulgente 70 g de la solución de producto al 60 % preparada según dicho ejemplo y ajustando el pH alrededor de 1,2 con ácido sulfúrico 2 N. Se obtiene un producto de la misma calidad que en el ejemplo anterior (ajustado a pH 6,8 con lejía 2 N de sosa cáustica).

EJEMPLO 13

15. Se repite el Ejemplo 1, B, pero empleando como emulgente 10 % (respecto al total del medio reaccional) de la mezcla de ésteres ácidos allí indicada, que sin embargo se ha ajustado a pH 2,5 con monoctanolamina (pH inicial de la mezcla: 3,5 aproximadamente). La adición del sulfito se efectúa en 70 minutos a la temperatura de refluxo y de ello resulta un pH final de 7,0 aproximadamente.
20. El producto obtenido muestra más o menos las mismas propiedades que se han indicado en el Ejemplo 1, B.

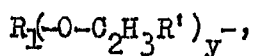
REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana P 25 46 847.7 del 18 de octubre de 1975.

1.- Procedimiento para preparar sulfosuccina-

on la que

Z es igual a M o significa el radical



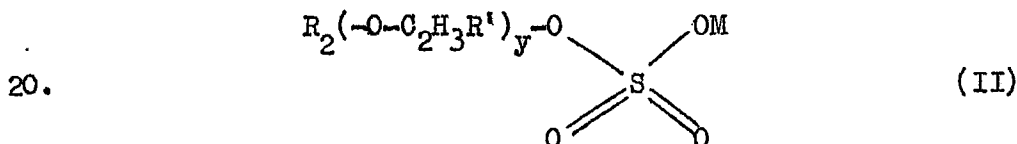
5. R_1 significa un radical alquílico de 4 a 18 átomos de carbono o un radical alquilfenílico con un radical alquílico saturado de 3 átomos de carbono a lo menos y preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono,

10. R' es igual a hidrógeno o significa un radical metílico,

M significa un catión y

15. x o y significan un número entero por valor de 1 a 8, con la condición de que la suma de $x + y$ no supere el valor de 8, y en particular el valor 4.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el ajuste del pH se efectúa con emulgentes de la fórmula general



on la que

M, R' o y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

25. R_2 significa un radical alquílico con 4 a 12 átomos de carbono.

8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el ajuste del pH se efectúa con ácidos parcialmente alcoxilados, fuertes o medianamente fuer-

tes, como emulgentes.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la adición se efectúa en presencia de 0,8 a 20 % en peso, y especialmente 1 a 15 % en peso, de emulgentes respecto al total del medio de recolección.

10.- Procedimiento para la preparación de sulfosuccinatos de dialquilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16. OCT. 1976

P. a.

J. A. M. SERRA

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

MLA.

MLA.