



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 279 728**

⑫ Número de solicitud: 200600327

⑬ Int. Cl.:
C07C 309/12 (2006.01)
C11D 1/28 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **13.02.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2007**

Fecha de la concesión: **30.06.2008**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2008**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

⑲ Titular/es: **Universidad de Cádiz**
OTRI-Universidad de Cádiz
c/ Ancha, 16
11001 Cádiz, ES

⑳ Inventor/es: **Cohen Mesonero, León**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico.**

㉓ Resumen:

Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico.

Se propone sulfonar directamente un éster metílico insaturado derivado de un ácido oleico sin hidrogenar, como tensioactivos aniónicos en formulaciones detergentes, o como agentes humectante o como agentes dispersantes de las sales cálcicas o magnésicas en aguas duras.

ES 2 279 728 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico.

5 Sector de la técnica

Producción de tensioactivos destinados a la fabricación de detergentes comerciales.

Estado de la técnica anterior a la fecha de presentación

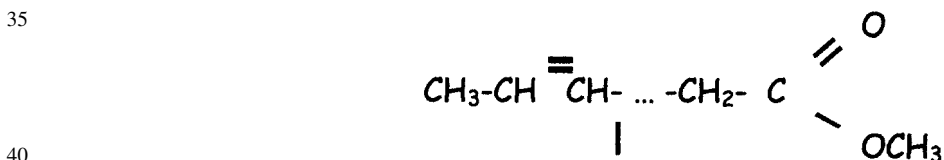
10 Los sulfonatos de ésteres metílicos derivados de aceites y grasas naturales, como los de palma, girasol o colza, son tensioactivos aniónicos que tienen propiedades detergentes y un impacto ambiental muy favorable y cuyo uso y consumo data de más de veinte años. Su gran interés radica en que son derivados de materias primas renovables. Se trata de ésteres metílicos hidrogenados sin insaturaciones en la cadena alquílica que tradicionalmente se vienen
15 sulfonando con anhídrido sulfúrico (SO₃). Por lo tanto, la sulfonación de ésteres metílicos saturados y la obtención de los alfa sulfonatos derivados de éstos, conocidos como α-MES, es un proceso bien establecido en la industria de los detergentes.

Explicación de la invención

20 La mayoría de los ésteres metílicos que se obtienen poseen insaturaciones y éstas desaparecen únicamente por hidrogenación posterior. De hecho una de las exigencias para poder sulfonar un éster metílico es que su índice de yodo sea cuanto más pequeño mejor, fundamentalmente debido a la coloración del producto final por la presencia de dobles enlaces. Por lo tanto en la bibliografía consultada únicamente aparecen sulfonatos de ésteres metílicos saturados, es
25 decir después de ser hidrogenados.

30 Sin embargo, entendiendo que el color no es un factor primordial para un tensioactivo y que puede mejorarse por blanqueo, y este es el aporte principal de esta invención, se propone la idea de sulfonar directamente un éster metílico insaturado derivado de un ácido oleico sin hidrogenar.

Esta propuesta se basa en la presencia en la molécula de este tipo de ésteres, de dos puntos reactivos como son el
35 doble enlace olefínico y el carbono alfa con respecto al carboxílico.



45 En efecto, se conocen en el mercado de los tensioactivos aniónicos dos productos como son las alfa olefinas sulfonadas (AOS) y los sulfonatos de ésteres metílicos saturados (α-MES) que han demostrado poseer propiedades detergentes superiores. Se pensó pues, que un éster insaturado como el oleico, que tiene la bifuncionalidad olefínica y carboxílica en su molécula, podría dar un sulfonato o mezcla de éstos, con potenciales aplicaciones como tensioactivo.

50 El éster elegido fue el éster metílico oleico de girasol, cuya composición es la que se indica a continuación:

55	C16:0 Palmítico	3,3%
	C18:0 Esteárico	3,6%
	C18:1 Oleico	80,7%
	C18:2 Linoleico	11,8%
	Otros	0,7%
	Índice de Yodo	90 g I ₂ /100 g

60 Modo de realización de la invención

Debido a que las sulfonaciones con anhídrido sulfúrico de las olefinas y de los ésteres metílicos, transcurren en condiciones de operación significativamente diferentes, en lo que atañe sobre todo a la temperatura de reacción y a las
65 condiciones de la hidrólisis, se decidió llevar a cabo algunos experimentos de sulfonación en planta piloto, en unas condiciones de compromiso entre las correspondientes a los productos arriba mencionados y esta es otra aportación de la invención.

ES 2 279 728 B1

La reacción de sulfonación se llevó a cabo en una planta piloto de laboratorio en las siguientes condiciones:

- Relación molar SO_3/ME : 1,06 a 1,3
- Tiempo de reacción: 1 a 2 horas
- Temperatura de reacción: 25°C a 80°C
- Temperatura de digestión: 0,5 a 1 Hora entre 35°C y a 80°C
- Hidrólisis: 1 a 5% de H_2O
- Neutralización: NaOH en exceso: 1% y 5%. Entre 30 minutos y 3 horas a una temperatura comprendida entre 80°C y 175°C.

Resultados experimentales

La selectividad de la reacción al cabo de una hora, entendida como la proporción de ácido monosulfónico en el producto de la reacción, estuvo comprendida entre 40 y 70%.

Después de la neutralización con sosa, se obtuvo un producto que presentaba la propiedad de ser un líquido homogéneo a concentraciones superiores al 50% a temperatura ambiente. Hay que puntualizar que la mayoría de los tensioactivos conocidos, entre ellos el LAS y los α -MES, forman dos fases en disolución acuosa o tienen un aspecto pastoso a partir de concentraciones superiores al 30%. Esta característica hace que este nuevo producto pueda ser en principio de fácil manejo, transporte y formulación en detergentes líquidos.

Análisis por LC-MS

Tanto los ácidos sulfónicos como los sulfonatos son productos muy pesados y por lo tanto difíciles de analizar por técnicas comunes como la cromatografía de gases (debido a su alto punto de ebullición). En nuestro caso, intentamos sin éxito aplicar la derivatización con TMOA (Trimetilortoacetato) para tratar de convertir los ácidos en diésteres, con objeto de obtener unos derivados más volátiles y por consiguiente más fáciles de analizar.

Sin embargo, hasta la fecha, la única técnica que ha dado resultados bastante concluyentes, ha sido la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas, donde la muestra se puede inyectar tal cual, sin necesidad de ninguna transformación previa. (Figura 1). Este análisis es otra aportación de la invención, ya que hasta la fecha nadie ha caracterizado el producto de la reacción.

		Área	% mol
A	Disulfonatos	518	2,6
B	Hydroxi éster sulfonato	590	3,0
C	C18 éster sulfonato (cerca del doble enlace)	4315	22,1
DF	C18 éster sulfonato (posi. alfa)	7181	36,7
E	Di-sal(SO_3Na y $-\text{COONa}$)	3034	15,5
G	Ácido Oléico	3930	20,1
Total		19568	100,0

Los resultados indican que:

- El porcentaje de monosulfonato es de 61,8%.
- Los dos puntos activos de la molécula, han sido sulfonados de manera cuantitativa (25,1% y 36,7%).
- La proporción de disal 15,5% y la de ácido oleico 20,1% son en principio altas.

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico, **caracterizado** porque se propone sulfonar directamente un éster metílico insaturado derivado de un ácido oleico sin hidrogenar.

2. Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de sulfonación se lleva a cabo en una planta piloto de laboratorio en las siguientes condiciones:

- 10
- Relación molar SO_3/ME : 1,06 a 1,3
 - Tiempo de reacción: 1 a 2 horas
 - 15 • Temperatura de reacción: 25°C a 80°C
 - Temperatura de digestión: 0,5 a 1 Hora entre 35°C y a 80°C
 - Hidrólisis: 1 a 5% de H_2O
 - 20 • Neutralización: NaOH en exceso: 1% y 5%. Entre 30 minutos y 3 horas a una temperatura comprendida entre 80°C y 175°C.

25 3. Uso de los sulfonatos de ésteres metílicos derivados del ácido oleico como tensioactivo aniónico con un ingrediente activo en base seca de entre 60 y 75%.

4. Uso de los sulfonatos de ésteres metílicos derivados de ácido oleico como tensioactivos aniónicos en formulaciones detergentes, o como agentes humectante o como agentes dispersantes de las sales cálcicas o magnésicas en aguas duras.

30 5. Proceso de obtención de sulfonatos de ésteres metílicos insaturados derivados de ácido oleico, según reivindicaciones 1 y 2, en el que se ha obtenido una mezcla de sulfonatos de ésteres metílicos con distinta posición del grupo sulfónico en la cadena alquílica, **caracterizado** porque uno de los grupos se halla en el carbono alfa con respecto al grupo éster y el otro grupo sulfónico está situado cerca del doble enlace olefínico.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 279 728 B1

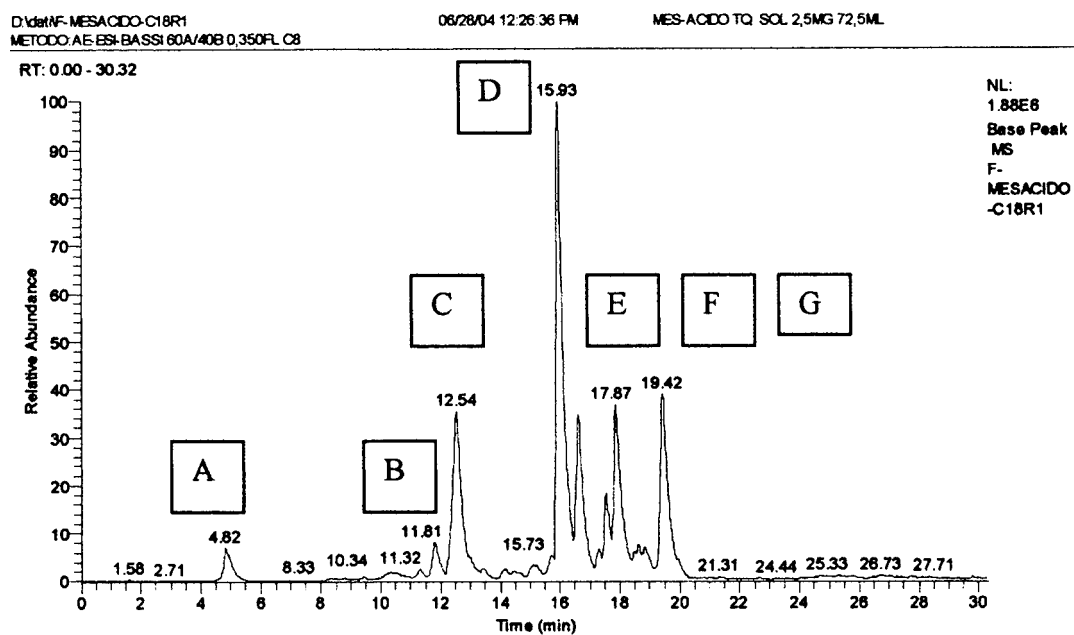


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 279 728

⑫ Nº de solicitud: 200600327

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 13.02.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C07C 309/12 (2006.01)
C11D 1/28 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 6657071 B1 (TANO et al.) 02.12.2003, reivindicación 1; figura 1; ejemplo 1.	1,2,5
A	WO 9215660 A1 (HENKEL) 17.09.1992, reivindicaciones.	3,4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

22-00-07

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/1