



2.77452

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS SULFONICOS GRASOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. G.M.B.H., domiciliada en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstrasse, nº 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Sulfonatos de ácidos grasos o sus derivados, en particular de sus ésteres o nitrilos son de un gran interés práctico como sustancias activas capilares sintéticas resistentes a la dureza, a causa de su aptitud como sustancias activas para lavar y como humectantes. Sin embargo los productos de sulfonación preferidos que se tratan sin disolventes en los procedimientos para una preparación técnica, llegaron a un estado químico de un color marron-negro tan oscuro que no eran utilizables.
- 5.
10. Ahora se ha encontrado que los ácidos sulfónicos

277452



- grasos teñidos ácidos de un color muy oscuro o sus derivados, pueden aclararse sorprendentemente mediante un tratamiento con oxidantes inorgánicos adecuados hasta tal punto, que en cuanto al color, corresponden a todas las exigencias.
5. Los ácidos sulfónicos grasos o bien derivados de ácidos sulfónicos grasos de color claro así obtenidos, pueden almacenarse también sin la habitual neutralización. Naturalmente pueden neutralizarse con los agentes de neutralización habituales y se ha encontrado que se obtienen productos de color especialmente claro, sometiendo estos productos después de la neutralización a un segundo blanqueo.
- 10.

- Los ácidos alfa-sulfónicos grasos a tratar, en conformidad con la invención, se derivan de diferentes ácidos grasos con 6-28, preferentemente 8-18 átomos de carbono, en particular de los ácidos grasos que se producen de grasas naturales de plantas, animales terrestres o marinos. Seleccionando las grasas de partida, se tiene la posibilidad de influir extensamente sobre las características de los sulfonatos a preparar. Así, de las grasas que contienen preferentemente ácidos grasos con 10-14 átomos de carbono por ácido grasos, en particular de las grasas del grupo del ácido láurico que son muy ricos, especialmente ácidos grasos con 12 átomos de carbono, se obtienen productos bien solubles a temperaturas bajas, por ejemplo de 20 hasta
- 15.
- 20.
25. 45°C, mientras que de las otras grasas, que preferentemente contienen ácidos grasos con 16-18 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo de otras grasas de plantas como las que se mencionaron anteriormente, de sebo o de aceites de ballena o pescado, se obtienen en frío, productos menos solubles, pero que pueden utilizarse sin dificult-
- 30.

277452<sup>18</sup>



- tañ a una temperatura de 50 hasta 100°C. Estos ácidos grasos, o bien sus derivados, en particular sus ésteres o nitrilos, en los que no deben estar presentes, grupos sulfonables aparte del átomo de hidrógeno permanente en la
5. posición alfa, como por ejemplo enlaces dobles o grupos hidroxilo alcohólicos, se sulfonan de un modo de por sí conocido.
- Si los productos a elaborar, de acuerdo con la invención, se trata de ésteres de ácidos sulfónicos grasos, pueden producirse estos de los ácidos sulfónicos grasos de partida mencionados más arriba, mediante esterificación con un alcohol. Sin embargo, se ha demostrado, que en la mayoría de los casos se llega a productos de un color más claro, si se efectúa el blanqueo en los productos
10. de sulfonación de ésteres de ácido grasos. Estos ésteres pueden derivarse de alcoholes mono o polivalentes, en particular de alcoholes monovalentes o trivalentes, que como las grasas a sulfonar, no deben contener grupos hidroxilo alcohólicos u otros grupos sulfonables.
15. Si los ésteres de ácidos grasos vienen de alcoholes monovalentes primarios alifáticos, pueden contener estos alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono en la molécula. Según esto, pueden utilizarse, por ejemplo
20. los ésteres de ácidos grasos con alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, y alcohol nonílico; los ésteres de ácidos grasos pueden contener asimismo radicales de alcoholes más elevados en la molécula. Como ésteres de ácidos
25. grasos fácilmente accesibles con alcoholes grasos
- 30.



27452 18 MAR

más elevados merecen mencionarse los productos de hidrogenación del aceite de esperma o del oleiloleato que está en el aceite de esperma o los ésteres de cereales naturales o sintéticos.

5. Se conocen varios métodos para la transformación de ácidos grasos o sus derivados, en particular sus ésteres o nitrilos en los ácidos sulfónicos y como agente de sulfonación se han propuesto ácidos clorosulfónico, oleum y anhídrido sulfúrico. Con esto se forman ácidos alfa-sulfónicos. Aunque pueda emplearse el procedimiento de blanqueo de acuerdo con la invención, para todos estos ácidos sulfónicos, tienen un interés particularmente técnico la obtención mediante un tratamiento de las materias grasas de partida con anhídrido sulfúrico gaseoso en ausencia de disolventes.
- 10.
15. Muchos ácidos grasos, en particular los de origen natural, y sus derivados contienen a menudo impurezas que dan en la sulfonación productos de descomposición fuertemente teñidos. Aunque en conformidad con la invención, es posible blanquear estos productos de descomposición, se recomienda no cargar el procedimiento de blanqueo con tales productos de descomposición de estas impurezas, que pueden eliminarse sin dificultades de los ácidos grasos o grasas, o bien sus derivados de ácidos grasos preparados antes de la sulfonación. Tales productos, que con el agente de sulfonación dan impurezas fuertemente teñidas, son por ejemplo también ácidos grasos insaturados o derivados de ácidos grasos. Por esta razón las materias grasas a tratar tienen que ser saturadas lo máximo posible, es decir deben tener índices de yodo inferiores a 5, preferentemen-
- 20.
- 25.
- 30.



18

277452

te por debajo de 2. Para la sulfonación de ácidos grasos, es conveniente partir de destilados, lo que se recomienda también con los ésteres de ácidos grasos, caso de que estos puedan destilarse bajo las condiciones técnicas correspondientes.

5.

Si se renuncia a la destilación con productos que pueden destilarse solamente con buenas condiciones técnicas a causa de un grado de ebullición muy elevado o por otras razones, como por ejemplo los triglicéridos, se re-

10.

comienda eliminar las impurezas en el material de partida a sulfonar anteriormente. Además de los ácidos naturales pertenecen a este caso, en particular los triglicéridos naturales, por ejemplo proteína o mucílagos, que se eliminan de un modo de por sí conocido al neutralizar y re-

15.

finar los aceites. Estas materias grasas deben asimismo hidrogenarse al máximo, de manera que el índice de yodo sea inferior a 5, preferentemente por debajo de 2.

20.

La sulfonación con anhídrido sulfúrico gaseoso es conocida y puede efectuarse de cualquier forma. Se ha demostrado conveniente el introducir una corriente de gas, preferentemente una corriente de aire, que contiene anhídrido sulfúrico, al material de partida completamente fundido y no diluido con disolventes.

25.

Los productos ácidos de sulfonación de ácidos grasos, o sus derivados, a tratar en conformidad con la invención, contienen en general anhídrido sulfúrico en exceso, que puede estar presente en una dosis de 0,05 - 1 moles de exceso, respecto a 1 mol de radical de ácido graso. Preferentemente el exceso se halla entre 0,1 - 0,7

30.

y en particular entre 0,1 - 0,4 moles de agente de sulfonación.



277452

nación, en particular anhídrido sulfúrico.

- Como productos a blanquear, de acuerdo con la invención, pueden mencionarse también los ésteres de ácidos sulfónicos grasos, que se han obtenido mediante esterificación de los ácidos grasos sulfónicos brutos con alcoholes mono o polivalentes.
- 5.

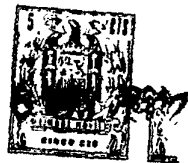
También pueden contener agentes de sulfonación excedentes en las cantidades indicadas más arriba, los ésteres producidos de esta forma.

10. El blanqueo, de acuerdo con la invención, puede llevarse a cabo directamente a continuación de la sulfonación sin tratamiento posterior en el producto crudo de sulfonación, que contiene aun un agente de sulfonación en exceso, pero también puede efectuarse cualquier tratamiento posterior, por ejemplo para eliminar anhídrido sulfúrico excedente; también los productos de sulfonación crudos diluïdos más o menos con agua, pueden blanquearse en conformidad con la invención.
- 15.

- Un decolorante especialmente práctico es el agua oxigenada que puede colocarse también en forma de combinaciones que forman agua oxigenada bajo las condiciones de reacción. Además forma parte de estos sus hidratos o sus combinaciones adicionales sobre sustancias orgánicas. Asimismo forman parte de ello las sales de agua oxigenada, es decir los peróxidos alcalinos o alcalinotérreos. También los ácidos oxigenados inorgánicos con un fuerte efecto oxidante, cuyos anhídridos o sales pueden utilizarse como decolorantes.
- 20.
- 25.

- La invención se describe, en primer lugar para el caso de utilizar, como decolorante, agua oxigenada.
- 30.

277452



- Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.
5. Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.
10. Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.
15. Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.
20. Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.
25. Para el blanqueo se añade al producto de sulfonación, agua oxigenada o compuestos, que forman agua oxigenada bajo las condiciones del tratamiento. Si se agregan dosis pequeñas, como por ejemplo del 0,2% del peso, calculado como 100%  $H_2O_2$ , y en relación con el producto de sulfonación crudo no tratado, puede observarse una aclaración significativa del color, que se observa en primer lugar colorimétricamente en los componentes azules, para llegar después con dosis de  $H_2O_2$  que aumentan, que pueden ser por ejemplo de 0,5, 1 o 1,5% del peso, a los componentes rojos y amarillos. Las dosis de agua oxigenada que se mencionan aquí, deben considerarse sólo a título de ejemplo. En cada caso debe controlarse que dosis se precisan para lograr el efecto de blanqueo, suficiente para cada propósito. Las dosis de agua oxigenada a utilizar dependen naturalmente, de la cantidad de impurezas teñidas, que aumenta probablemente con la longitud de cadena de los ácidos grasos. En ácidos grasos de cadena más larga se necesitan cantidades más grandes de agua oxigenada, que con ácidos de cadena corta. En general se logra una aclaración remarcable con un 0,2% del peso de agua oxigenada, pero puede mejorarse al aumentar la cantidad del decolorante, por ejemplo hasta un 3% del peso. En casos especiales puede llegarse al 6% del peso de decolorante. Preferentemente se trabaja con el 1 al 3% del peso, calculado el  $H_2O_2$  como 100% en relación al producto de sulfonación crudo.

El agua oxigenada puede emplearse en cualquiera de las concentraciones existentes en el comercio, por ejemplo en concentraciones de 20-75 y en particular 30-60%

277452



del peso de  $H_2O_2$ .

- A menudo las materias de partida a blanquear pueden contener agua, y como que además el agua oxigenada utilizada como decolorante, se sirve raras veces como producto al 100%, entran mediante el decolorante y en la mayoría de los casos cantidades de agua más o menos grandes, en el producto de sulfonación a blanquear.
- 5.

- Ahora se recomienda seleccionar la concentración del agua oxigenada que sirve como decolorante en dependencia de la dosis de  $H_2O_2$  a emplear, de tal modo, que el ácido sulfúrico que se forma, con el agua existente y el agente de sulfonación no es más diluido, que un ácido sulfúrico del 20%. Indudablemente puede introducirse mucha menos agua, de manera que el anhídrido sulfúrico se transforma en ácido sulfúrico solamente en una pequeña parte. El contenido de agua puede ser tan pequeño, que, calculando, existe una mezcla de 95% del peso de  $SO_3$  y 5% del peso de  $H_2O$ . Preferentemente se trabaja con tales cantidades de agua o bien concentraciones de agua oxigenada, que el contenido de  $SO_3$  de la mezcla arriba mencionada alcance del 90-50% del peso. Al tratar los productos que se han obtenido bajo el empleo de otros agentes de sulfonación como anhídrido sulfúrico, valen desde el punto de vista de cálculo, estas indicaciones numerales para las dosis de  $SO_3$  y  $H_2O$  presentes en el producto.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Donde los agentes de sulfonación, en particular anhídrido sulfúrico, agua oxigenada y agua están mezclados con el ácido sulfúrico a blanquear, las concentraciones arriba mencionadas solamente tienen un significado de cálculo; se calculan de la dosis excedente de agente de sulfonación y
- 30.

277452



1052

de la dosis de agua colocada al principio del procedimiento, sin considerar la cantidad de ácido sulfónico u otros productos derivados. Las dosis de agua que se forman durante el blanqueo con el agua oxigenada, no se han considerado.

5. El trabajar dentro de los alcances de concentración indicados tiene con los ésteres de ácidos grasos la ventaja, que una separación del enlace de éster se efectúa sólo en una medida muy pequeña y el contenido en ácidos sulfónicos grasos, formados en el producto final, no estorba en muchas

10. aplicaciones. Si se trabaja en un alcance de concentración más estrecho, no entra prácticamente en consideración la saponificación de los ésteres de ácidos grasos.

15. Para llevar a cabo el procedimiento en conformidad con la invención, se añade el agua oxigenada en la dosis necesaria, eventualmente calculada por ensayo previo, al ácido sulfónico. Esta se calienta a veces, por ejemplo hasta temperaturas de 60°C. Si no se produce autocalentamiento, se recomienda calentar el producto que debe ser blanqueado.

20. Pero debe tenerse en consideración, que la temperatura de la mezcla no sobrepase los 100°C. Con temperaturas tan elevadas, debe trabajarse a ser posible solamente, en aquellos aparatos donde exista la posibilidad, de reducir muy aprisa el calor de reacción desprendido a esta temperatura. Si este no es el caso, es más conveniente traba-

25. jar a temperaturas por debajo de 90°C y preferentemente inferiores a 80°C.

30. La duración del blanqueo varía con la materia de partida, la dosis de agua oxigenada y la temperatura, que debe ser por lo menos de 20°C. En general se emplean tiempos cortos de reacción, por ejemplo de 2-15 minutos a temperaturas



277452

elevadas de por ejemplo 70-90°C, mientras que a temperaturas bajas de por ejemplo 40-70°C, se trabaja con tiempos de reacción de 15 minutos a 5 horas. Estos tiempos deben considerarse solamente como valores de orientación; la duración

5. del blanqueo puede ser mayor o menor y alcanzarse desde 1 minuto hasta 75 horas.

Los productos blanqueados según el procedimiento, pueden tratarse posteriormente, si se desea. Por ejemplo los ácidos sulfónicos grasos blanqueados pueden esterificarse con alcoholes mono- o polivalentes de un modo de por

10. sí conocido, con lo cual pueden tratarse los ácidos grasos sulfónicos libres, como también sus monosales. Como componentes de esterificación pueden servir los alcoholes mono o polivalentes que se mencionaron más arriba. Si se

15. trabaja con alcoholes polivalentes, pueden prepararse también ésteres parciales de alcoholes polivalentes.

Si los productos después de su tratamiento posterior no se encuentran en forma de sales, pueden transformarse en estas de un modo de por sí conocido, con lo cual puede eliminarse el agente de sulfonación antes excedente.

20.

El agua oxigenada puede formarse también de compuestos adecuados bajo las condiciones del blanqueo. A este pertenecen las sales, los hidratos de peróxido y los compuestos adiciones del agua oxigenada sobre sustancias orgánicas.

25.

A las sales del agua oxigenada pertenecen los compuestos, en los que se sustituye por lo menos un átomo de hidrógeno del agua oxigenada por un catión, preferentemente mediante un catión inorgánico. Como ejemplos merecen

30. mencionarse los peróxidos de álcalis y alcalinotérreos, en



277452

particular los peróxidos de sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. A las aguas oxigenadas pertenecen las sustancias derivadas de boratos, carbonatos, ortofosfatos, pirofosfatos y polifosfatos, en particular de tripolifosfatos,

5. con lo cual los compuestos mencionados pueden contener como adición, preferentemente sodio o potasio. A los compuestos de adición del agua oxigenada sobre sustancias orgánicas pertenecen los de la urea o hexametilentetramina.

10. La mayor parte de estas sustancias reaccionan con el anhídrido sulfúrico, que casi siempre está en el producto de sulfonación en exceso o bien con el ácido sulfúrico que se forma del anhídrido sulfúrico agregando agua, bajo formación de sales. Esta formación de sales no tiene importancia para la realización del procedimiento en conformidad con la invención, pues en la mayor parte de los casos se dispone del agente de sulfonación en exceso. Pero aun cuando todo el agente de sulfonación deba ser enlazado, es asimismo suficientes la acidez de los ácidos sulfónicos libres, para poder proceder al blanqueo.

20. Las dosis de las sustancias a utilizar en conformidad con la invención, de las cuales se forma el agua oxigenada bajo las condiciones de trabajo, son equivalentes a las dosis de agua oxigenada arriba mencionadas. También en cuanto al resto de condiciones de trabajo, como por ejemplo temperaturas, tiempos de reacción, dilución con agua de los productos de sulfonación a blanquear, las cuales pueden existir antes de la adición del decolorante o durante la misma, las indicaciones valen análogamente para el tratamiento con agua oxigenada.

30. Algunas de las sustancias, que forman agua oxigenada

277452

18 M



- da, baja las condiciones de trabajo, son sólidas al contrario del agua oxigenada. Por esto se recomienda colocar cuidadosamente estos productos sólidos en el producto de sulfonación, sino que se tratan en una solución acuosa o suspensión. Esto vale también para los oxidantes descritos a continuación, que pueden emplearse en lugar del agua oxigenada.
5. El agua oxigenada o las sustancias que forman agua oxigenada bajo las condiciones de blanqueo, pueden asimismo sustituirse mediante ácidos oxigenados inorgánicos con un fuerte efecto de oxidación, sus anhídridos o sales. A estos compuestos pertenecen los diferentes ácidos oxigenados de cloro, como por ejemplo, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico y ácido perclórico. Como ácidos oxigenados de azufre fuertemente oxidantes entran en consideración, el
10. ácido sulfúrico y el ácido persulfúrico ( $\text{HO}_3\text{S-O-O-SO}_3\text{H}$ ). Entre otros ácidos oxigenados inorgánicos, muy oxidantes que pueden utilizarse, son de mencionar el ácido permangánico y el ácido crómico.
15. Estos ácidos pueden emplearse como ácidos libres, en forma de sus sales o de sus anhídridos. Al trabajar con las sales, el exceso del agente de sulfonación no es absolutamente necesario, porque el ácido sulfónico libre es capaz, también en ausencia del agente de sulfonación excedente, de poner en libertad el ácido oxidante de la sal, de manera que
20. se realice el blanqueo.
25. No todos estos ácidos o bien sus anhídridos correspondientes son estables en un estado libre. Muchas veces se descomponen, sobre todo los ácidos oxigenados exentos de cloro, o bien sus correspondientes anhídridos, bajo la formación de por ejemplo peróxido de cloro. En el sentido de la inven-
- 30.

277452 18



ción debe considerarse asimismo el peróxido de cloro como anhídrido de ácido y es muy posible el blanquear los productos de sulfonación empleando peróxido de cloro, que se ha preparado anteriormente de cualquier modo. El peróxido de cloro puede ser introducido por ejemplo como gas o añadirse como solución en disolventes adecuados.

5.

Los ácidos muy ricos en oxígeno no son siempre los decolorantes más efectivos; evidentemente el ácido hipocloroso, es demasiado inestable y el ácido perclórico es demasiado estable, para que resulten efectos de blanqueo óptimos. El ácido clórico y sobre todo el ácido cloroso, o bien sus sales se han mostrado especialmente útiles, si se desea efectuar el blanqueo de tal modo, que en el tintómetro "Lovibons" no ha desaparecido solo el componente azul, sino que se debilitan fuertemente los componentes rojos y amarillos.

10.

15.

Las dosis de los ácidos oxigenados de cloro o bien sus sales o anhídridos muy oxidantes a utilizar, equivalen a las cantidades indicadas de agua oxigenada. Al calcular la equivalencia debe tenerse en cuenta, que pueden cederse dosis de oxígeno con efecto de blanqueo, bajo las condiciones de reacción de los oxidantes utilizados.

20.

Por ejemplo, mientras que el peróxido de cloro puede poner a disposición su oxígeno total para el blanqueo, el ácido persulfúrico da solamente el oxígeno activo apropiado. El ácido permangánico se reduce para la oxidación hasta bióxido de manganeso, el ácido crómico hasta la sal trivalente de cromo.

25.

Si los oxidantes a utilizar son sólidos, deben introducirse con cuidado en los productos de sulfonación a blanquear, para que los componentes se mezclen lo mejor posible. Con los productos de sulfonación a veces muy viscosos hasta

30.



177452

18

- pastosos, como se obtienen en particular de los triglicéridos, se recomienda introducir el oxidante junto con el agua en los productos de sulfonación viscosos o en forma de pasta, lo que ocurre siempre inevitablemente, cuando se emplean
5. los oxidantes en solución acuosa o suspensión. Asimismo, es muy importante la puesta a punto de una viscosidad favorable para la mezcla, al emplear oxidantes gaseosos, como por ejemplo peróxido de cloro, o al introducir el oxidante en forma sólida, en particular cuando se utiliza clorito sódico
10. sólido. Por esta razón deben emplearse los oxidantes sólidos en la forma más dividida posible para estimular su distribución regular en el producto de sulfonación a blanquear, mediante fuerte agitación u otras medidas similares.
15. La duración del blanqueo varía según la materia de partida, la manera y dosis del decolorante y según la temperatura, que debe ser en general por lo menos de 20°C. En general, se utilizan tiempos de reacción cortos, por ejemplo, de 2 hasta 15 minutos, a temperaturas elevadas de, por ejemplo 70 hasta 90°C, mientras que a temperaturas bajas,
20. por ejemplo 40-70°, se trabaja con tiempos de reacción de 15 minutos hasta 5 horas. Estos tiempos deben considerarse solamente como a título de ejemplo; la duración del blanqueo puede ser más o menos larga y de un alcance entre un minuto y 75 horas.
25. Las condiciones óptimas dentro de estos alcances, dependen generalmente de la forma de aplicación del decolorante. Con clorito sódico se ha demostrado, por ejemplo, que las condiciones para un blanqueo óptimo con clorito sódico sólido, son más estrechas que con las soluciones acuosas o suspensiones del clorito sódico. Por ejemplo si se
- 30.



27, 152A

- trabaja con 3% de peso de clorito sódico en una duración de blanqueo de 60 hasta 90 minutos, el resultado del blanqueo a temperaturas de unos 40 a 60°, es prácticamente independiente de si se emplea clorito sódico sólido o disuelto en agua. Sin embargo si se trabaja a temperaturas por debajo de 40 o por encima de 60°, el resultado del blanqueo es mucho mejor trabajando en presencia de agua. Preferentemente, deben limitarse las dosis de agua de modo, que el decolorante sólido empleado como solución o suspensión en esta agua, exista como suspensión o solución del 20 hasta el 80%, en particular del 40-60%.
- 5.
- 10.

- Si no se desea la presencia eventual de oxidantes todavía existentes en el producto blanqueado o de los productos de reacción formados durante el blanqueo de los oxidantes, se pueden destruir o eliminar.
- 15.

- Los productos blanqueados según el procedimiento pueden aun elaborarse ulteriormente si se desea. Por ejemplo, los ácidos sulfónicos grasos blanqueados de un modo de por sí conocido, pueden esterificarse con alcoholes mono o polivalentes, con lo cual pueden elaborarse, no sólo los ácidos grasos sulfónicos libres sino también sus monosales.
- 20.

- Como componentes de esterificación pueden servir los alcoholes mono o polivalentes arriba mencionados. Si se trabaja con alcoholes polivalentes, pueden prepararse también ésteres parciales de alcoholes polivalentes.
- 25.

- Si los productos después de su elaboración posterior no se encuentran ya en forma de sales, pueden transformarse en sus sales de un modo de por sí conocido, con lo cual puede eliminarse el agente de sulfonación anteriormente excedente. Según una forma de realización especial del procedi-
- 30.



27743

- miento pueden blanquearse ulteriormente el producto decolorado ahora en un estado ácido, después de la neutralización. Para la neutralización de los productos de sulfonación ácidos, blanqueados más o menos fuertemente, pueden utilizarse bases inorgánicas y orgánicas, o bien sales básicas como por ejemplo carbonatos o bicarbonatos, que se derivan de amonio, sodio, potasio, magnesio o de aminas orgánicas inferiores o alquilolaminas con 1-10, preferentemente con 1-6 átomos de carbono en la molécula. La neutralización debe efectuarse por lo menos hasta tal punto, que se neutralice el 75% y en particular el 100% de los ácidos sulfónicos presentes. Como las sustancias a blanquear contienen en la mayoría de los casos un agente de sulfonación en exceso, pondría algo ácidos los productos a blanquear posteriormente si no se neutralizasen. Si esto no se desea, puede neutralizarse también el agente de sulfonación excedente y se puede regular alcalino el producto de reacción hasta un valor de pH de 10,5, preferentemente hasta un valor de pH de 9.
20. Para el blanqueo posterior de los productos neutralizados no pueden utilizarse todos los decolorantes que se emplean en un medio ácido; en primer lugar entran en consideración el agua oxigenada o compuestos que se forman del agua oxigenada bajo las condiciones del blanqueo, aparte de esto, ácido hipocloroso o ácido cloroso, o bien sus anhídridos o cloruros. Como anhídridos de los ácidos hipocloroso y cloroso deben comprenderse - aunque químicamente no es muy correcto - el cloro libre o bien el peróxido de cloro.
30. Si se trabaja con ácido hipocloroso, sus anhídridos



277402

- o cloruros, se recomienda realizar el blanqueo en frío, es decir a una temperatura de 10-50, preferentemente de 15-40°C.
- Si se trabaja con agua oxigenada o ácido cloroso o bien sus anhídridos o sales, se recomienda blanquear a temperaturas
5. más elevadas, aproximadamente entre 50-100°, preferentemente de 50-80°C.
- Si se emplearon los oxidantes en el blanqueo ácido, que se recomendaron para el blanqueo arriba mencionado después de la neutralización, entonces puede neutralizarse antes del uso del decolorante total, del modo que el decolorante aun presente después de la neutralización en el producto de sulfonación blanqueado y neutralizado, reaccione ulteriormente. El blanqueo del producto de sulfonación ácido debe efectuarse hasta que los componentes azules hayan bajado por
10. lo menos a un valor de color de 5, preferentemente por debajo de 1. Convenientemente se bajan también los componentes rojos aproximadamente a un valor de color de 20, preferentemente debajo de 10, al blanquear en región ácida. Estos valores de color valen para una solución acuosa del 5% del producto neutralizado, en relación con el producto de sulfonación ácido, medido en el tintómetro de "Levibons" en una cubeta de 4".
- 15.
- 20.
- Sin embargo, si en las dos fases de blanqueo se emplean diferentes oxidantes, debe tenerse cuidado, porque algunos oxidantes se consumen mediante oxidación o bien reducción mútua. Esto es válido, por ejemplo para ácido hipocloroso y agua oxigenada o para permanganato y agua oxigenada.
- 25.
- En el caso de que se utilice uno de tales pares de oxidantes, debe tenerse cuidado, de que el oxidante que se emplea en la
30. primera fase, se consuma totalmente, antes de añadir el oxi-



277452

dante de la segunda fase o bien el oxidante de la segunda fase debe emplearse en una cantidad correspondientemente más grande.

5. La dosis del oxidante a utilizar en la segunda fase del blanqueo puede ser tan grande como se ha indicado más arriba para la primera fase del blanqueo; pero en algunos casos puede obtenerse un mejor resultado de blanqueo, que con un blanqueo que se haya realizado solamente en un medio ácido, si se deja reaccionar, sin haber cambiado la dosis total de los oxidantes, una parte de los mismos antes y otra parte ulterior después de la neutralización.

Con esto el oxidante total puede agregarse al principio; el oxidante puede añadirse también, en porciones antes y después de la neutralización o bien durante la misma.

15. La duración del blanqueo posterior puede oscilar dentro de límites muy extensos. El tiempo mínimo de blanqueo depende naturalmente de la calidad de la materia de partida, del decolorante que se emplea y de la temperatura de blanqueo. Si se trabaja con ácido hipocloroso, sus sales o anhídridos, el tiempo mínimo de blanqueo a temperaturas de 20-40°, es aproximadamente de 30-10 minutos, y a temperaturas de 10-20° aproximadamente de 60-30 minutos. Si se trabaja con agua oxigenada o con las sustancias que forman agua oxigenada bajo las condiciones de reacción, el tiempo mínimo de blanqueo a temperaturas de 50-80° es aproximadamente de 1 hora, a temperaturas de trabajo de 10-30, aproximadamente de 12 horas. Hacia arriba el tiempo de blanqueo es prácticamente ilimitado. El producto de sulfonación neutralizado y tratado con el decolorante puede ser abandonado o en particular puede almacenarse en una forma de trabajo técnica hasta su elaboración
- 20.
- 25.
- 30.



277452

posterior y el blanqueo se realiza sin adiciones de ninguna clase.

- Anteriormente se han descrito variantes de estos procedimientos de blanqueo, en los que los productos de sulfonación de ácidos grasos se esterifican con alcoholes mono o polivalentes, y esta esterificación puede tener lugar antes o después del blanqueo. La esterificación puede efectuarse también en la monosal blanqueada de ácidos sulfónicos grasos. Estas variantes del procedimiento pueden aplicarse también
5. aquí, solamente debe intercalarse, después de la neutralización de por lo menos el 75% de los grupos sulfónicos, un blanqueo posterior según las indicaciones anteriores.
- 10.

- Se ha propuesto preparar sulfonatos de alquilarilo de color claro, separando del producto de sulfonación ácido el agente de sulfonación ya consumido, para blanquear seguidamente el ácido alquilarilsulfónico con agua oxigenada, y luego neutralizarlo. La realización del procedimiento en conformidad con la invención no se derivaba de esto, porque en el procedimiento conocido se elimina ya una gran cantidad de colorantes mediante la separación de los agentes de sulfonación consumidos. En los productos obtenidos preferidos para trabajar en conformidad con la invención, mediante reacción del anhídrido sulfúrico gaseoso sobre las sustancias grasas o en los productos destinados a la elaboración posterior, no se separa el producto de sulfonación en exceso, de forma que tampoco pueden eliminarse impurezas teñidas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Además, los hidrocarburos alquilarilos por una parte, o bien los ácidos grasos o bien ésteres de ácidos grasos por otra parte frente a los agentes de sulfonación, se comportan de una manera muy diferente, de manera que las impu-
- 30.

277452



rezas teñidas que se forman en la sulfonación tienen un origen diferente y no se puede calcular que estas impurezas tengan igual comportamiento.

5. En efecto existe una diferencia entre las impurezas teñidas que se forman en la sulfonación de alquilo, o bien en la sulfonación de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Por ejemplo mientras que se puedan eliminar las impurezas presentes en alquilos, mediante un lavado con ácido sulfúrico antes de la sulfonación, y se obtienen luego en la sulfonación ácidos sulfónicos de color claro también sin blanqueo, un tratamiento anterior de los ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos a sulfonar con ácido sulfúrico, no aclara característicamente los productos del procedimiento en cuanto al color.
- 10.
15. Análogamente ocurre para el cambio de color al neutralizar: Mientras que al neutralizar se aclaran asimismo ácidos alquilbencensulfónicos de color oscuro, ocurre lo contrario en los ésteres de ácidos sulfónicos grasos; se oscurecen al neutralizar. Este cambio de color deseado en los ácidos alquilbencensulfónicos, o no deseado en los ésteres de ácidos sulfónicos grasos, se observa en ambos casos en particular en los componentes azules, cuyo cambio es responsable del tono de color marrón negro de los productos, en combinación con los componentes rojos y amarillos.
- 20.
25. Además la viabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención no se podía esperar, porque la cantidad de agua introducida arrastrada con el agua oxigenada, o bien que se forma del agua oxigenada, es suficiente para desdoblar el éster del ácido graso total, lo que no se podía esperar en vista de las cantidades de ácidos sulfúrico o bien
- 30.



277452

anhídrido sulfúrico presente en el producto de sulfonación crudo. Pero este no es el caso; en los productos neutralizados la pequeña cantidad de ésteres desdoblados no es más grande que con un producto de blanqueado.

5. Ya se ha intentado limpiar los ácidos sulfónicos que se obtienen mediante la sulfonación de los ácidos grasos con anhídrido sulfúrico, pero estas investigaciones presentaron muchas dificultades según J.K.Weil, A.J.Stirton. R.G.Bistline jr. y W.C.Ault; "The Journal of the American Oil Chemists Society" tomo 37 (1960), página 679, columna izquierda, último párrafo y columna derecha, 6º párrafo. Por consiguiente se intentó la limpieza por el camino de las sales de estos compuestos. Por tanto era particularmente sorprendente, que estos productos de sulfonación crudos de ácidos grasos o sus derivados, que pueden considerarse solamente como productos sin valor a causa de su color marrón oscuro intenso, pueden transformarse en productos de un color amarillo claro mediante un tratamiento con pequeñas cantidades de agua oxigenada, que en cuanto a su color, no son inferiores a los productos de sulfonación empleados usualmente. Mientras que los productos de sulfonación crudos y no blanqueados huelen desagradablemente y forman anhídrido sulfuroso después de un cierto tiempo, los productos blanqueados tienen un olor agradable; no pueden almacenarse mucho tiempo en estado neutralizado sin formar anhídrido sulfuroso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



277452

EJEMPLOS

Los ensayos de blanqueo descritos en los siguientes ejemplos 1-10 se realizaron según el siguiente precepto general, a no ser que se indique expresamente lo contrario.

5. El producto de sulfonación enfriado a temperatura ambiente se mezcla bajo refrigeración con la dosis requerida de agua oxigenada, se calienta gradualmente a temperatura de blanqueo y se mantiene a esta temperatura. En tanto no se encuentren otros datos para los ejemplos, se utiliza el 3% de peso de  $H_2O_2$ , calculado sobre el producto de sulfonación crudo, en forma de un agua oxigenada al 40%, y se blanquea en el curso de 30 minutos a 60°C. Después de realizado el blanqueo se enfría el producto de reacción a temperatura ambiente y luego se neutraliza con lejía de sosa al 30%. La dosis en  $H_2O_2$  a utilizar para el blanqueo pueden añadirse por supuesto también gradualmente; se determina luego el enfriamiento del producto de sulfonación crudo tras la adición de  $H_2O_2$  y se evita el calentado subsiguiente a temperatura de blanqueo. En lugar de la lejía de sosa puede emplearse, para neutralizar, cualquier agente fijador de ácido utilizado usualmente como por ejemplo, lejía de potasa, o los carbonatos o bicarbonatos alcalinos, combinaciones alcalinotérreas análogas, además amoníaco, así como bases orgánicas, especialmente aminas primarias, secundarias o terciarias con radicales alquilo o bien alquilol de 1 a 5 átomos de carbono.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Con el "ácido sulfúrico existente en el producto de sulfonación" mencionado en los ejemplos, es de comprender el ácido sulfúrico, que se forma sobre el agente de sulfonación excedente, especialmente  $SO_3$  y el agua, que se in-



277450

produce con el agua oxigenada. La constitución indicada en tanto por ciento de peso de este ácido sulfúrico se logra bajo la hipótesis, que todavía no ha reaccionado ningún  $H_2O_2$ .

5. Los valores de color se miden en solución acuosa del producto de sulfonación neutralizado no blanqueado o bien blanqueado, que contienen el 5% de peso del producto de sulfonación neutralizado. Para la medición se utiliza el "tintómetro Lovibond" de la firma Tintometer Ltd., de Salisbury, Inglaterra; las soluciones a medir se colocan en cubetas de espesor de capa de 4".
- 10.

E J E M P L O 1.

15. Como primera materia para el ensayo de blanqueo descrito en este ejemplo se utilizan distintos productos de sulfonación, que se obtuvieron mediante sulfonación de una mezcla de partes iguales en peso de ésteres etílicos hidrogenados de ácido grasos de coco y ácido graso de palma (índice de SZ = 1,5, de V = 222, de J = 0) con aire a 80°C, conteniendo anhídrido sulfúrico. Los productos de sulfonación.
20. elaborados contienen disuelto por mol de éster de ácido graso, aproximadamente 0,3 moles de anhídrido sulfúrico no transformado. Los valores de color de los productos de sulfonación neutralizados no blanqueados están situados dentro
25. de la siguiente zona: amarillo  $\geq 27$ , rojo 14 - 20, azul 9 - 16.

152



a) Subordinación de la acción de blanqueo con la dosis de  $H_2O_2$ .

Dosis de decolorante en % sobre $H_2O_2$ al 100%, relativo al producto de sulfonación crudo	Composición del $H_2SO_4$ existente en el pro-4 ducto de sulfonación		Valores de color		
	% $SO_3$	% $H_2O$	amari- llo	rojo	azul
0,5	93	7	18,6	3,4	0,5
1	86	14	7,3	1,0	0,4
1,5	80	20	2,5	0,7	0,9
2	75	25	2,5	0,5	0,9
2,5	71	29	1,9	0,3	0,5
3	69	31	1,5	0,3	0,7

b) Subordinación de la acción de blanqueo con la temperatura de blanqueo:

Composición del ácido sulfúrico existente en el producto de sulfonación:

69% de  $SO_3$  y 31% de  $H_2O$ , tiempo de blanqueo, 15 minutos.

Temperatura de blanqueo en $^{\circ}C$	Valores de color		
	amarillo	rojo	azul
20	18,0	3,3	0
40	10,0	1,7	0
60	4,4	1,2	0,5
80	23,0	1,2	0,5



277452

c) Subordinación de la acción de blanqueo con el tiempo:

Composición del ácido sulfúrico existente en el producto de sulfonación:

69% de  $SO_3$  y 31% de  $H_2O$ , temperatura de blanqueo, 20°C.

Duración de blanqueo	Valores de color		
	amarillo	rojo	azul
15 minutos	15,1	2,7	0
30 minutos	8,0	1,4	0
1 hora	7,3	1,3	0
3 horas	5,6	1,2	0
5 horas	4,8	0,9	0
9 horas	3,7	0,9	0
24 horas	3,5	0,7	0
48 horas	2,1	0,4	0

1) Subordinación de la acción de blanqueo con el tiempo:

Composición del ácido sulfúrico existente en el producto de sulfonación:

69% de  $SO_3$  y 31% de  $H_2O$ , temperatura de blanqueo 60°C.

Duración del blanqueo	Valores de color		
	amarillo	rojo	azul
5 minutos	8,3	1,3	0
15 minutos	5,2	1,0	0
30 minutos	3,2	0,7	0
1 hora	2,5	0,6	0
3 horas	2,2	0,5	0



277452

e) Subordinación de la acción de blanqueo con el tiempo:

Composición del ácido sulfúrico existente en el producto de sulfonación:

69% de  $\text{SO}_3$  y 31% de  $\text{H}_2\text{O}$ , temperatura de blanqueo 90°C

Duración del blanqueo	Valores de color		
	amarillo	rojo	azul
5 minutos	4,2	0,9	0
15 minutos	3,5	0,8	0
30 minutos	3,2	0,7	0
1 hora	27	3,5	0
2 horas	27	5,3	0
3 horas	27	6,2	0

f) Subordinación de la acción de blanqueo con la concentración del agua oxigenada transformada:

1% de peso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Concentración del $\text{H}_2\text{O}_2$ , transformada en %	Composición del $\text{H}_2\text{SO}_4$ existente en el producto de sulfonación		Valores de color		
	% $\text{SO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	amarillo	rojo	azul
	60	93	7	27	5,2
40	86	14	25	4,0	0
30	81,5	18,5	12	2,2	0
20	69	31	13	2,5	0
10	51	49	9,3	1,7	0
5	35	65	20	3,3	0



277452

g) Subordinación de la acción de blanqueo con la concentración del agua oxigenada transformada:

2% de peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Concentración del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , transformada en %	Composición del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> existente en el producto de sulfonación		Valores de color		
	% SO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	amari llo	rojo	azul
80	93	7	16	2,3	0
60	88	12	11	2,2	0
50	81,5	18,5	16	2,8	0
40	75	25	6,0	1,5	0
30	69	31	7,3	1,8	0
20	51	49	6,0	1,4	0
10	36	64	8,0	0,9	0,1

h) Subordinación de la acción de blanqueo con la concentración de agua oxigenada utilizada:

3% de peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , transformada en %	Composición del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> existente en el producto de sulfonación		Valores de color		
	% SO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	amari llo	rojo	azul
80	93	7	7,0	1,7	0
60	81,5	18,5	2,7	0,7	0
40	69	31	2,0	0,3	0
20	47	53	3,1	0,8	0
10	27	73	7,0	1,3	0



277452

EJEMPLO 2.

Como primera materia se utiliza un producto de sulfonación obtenido en forma análoga a la primera materia del ejemplo 1 de éster etílico de ácido esteárico graso hidrogenado (Índice de S = 1,2, de V = 187, de J = 0).

El producto de sulfonación crudo contiene diluido por mol de éster de ácido graso, aproximadamente 0,4 moles de anhídrido sulfúrico no transformado.

Dosis de decolorante en % sobre H <sub>2</sub> O al 100%, relativo $\frac{2}{2}$ al producto de sulfonación crudo	Composición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> existente en el producto de sulfonación		Valores de color		
	% SO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	amari- llo	rojo	azul
0			≥ 27,0	18,0	11,6
1	85	15	27,0	6,6	0,4
2	74	26	23,0	3,0	0
3	65,5	34,5	16,0	2,0	0
3,5	62	38	10,0	1,7	0
4	58,7	41,3	6,5	0,2	0,1

EJEMPLO 3.

10.

Se blanquea el producto de sulfonación de una mezcla de partes iguales en peso de los ésteres de ácidos grasos citados en los ejemplos 1 y 2.



277452

Dosis de decolorante en % sobre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 100%, relativo al producto de sulfonación	Composición del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> existente en el producto de sulfonación		Valores de color		
	% SO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	amari- llo	rojo	azul
0			≥ 27,0	16,4	10,7
1	65,5	14,5	27,0	3,8	0
2	74,5	15,5	17,0	2,0	0
3	66	34	9,0	1,6	0
3,5	63	37	8,5	1,7	0
4	59	41	2,0	0	0,2

EJEMPLO 4.

5. Se blanquea un producto de sulfonación, que se obtuvo de grasa de coco (Índice de S = 0,4, de V = 253, y de J = 1) neutralizada, blanqueada, endurecida y gaseada, en una forma análoga como el producto de sulfonación elaborado según el ejemplo 1. El producto de sulfonación crudo contiene por radical de ácido graso, 0,3 moléculas de anhídrido sulfúrico libre diluido. Después del blanqueado y neutralización resulta un sulfonato con los siguientes índices de color (índices de color de sulfonato del producto de sulfonación no blanqueado): amarillo: 1,7 (27), rojo: 0,4 (12), azul: 0,3 (6,7).

EJEMPLO 5.

15. El producto de sulfonación de un éster etílico de ácido caprílico (índice de S = 0,6, de V = 325, y de J = 0),

277452



que se obtuvo del éster y anhídrido sulfúrico como los materiales de partida elaborados en los ejemplos precedentes, y que contiene diluido por mol de éster, aproximadamente 0,3 moles de anhídrido sulfúrico, se blanqueó con 2% de peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Después del blanqueado y neutralización resulta un sulfonato con los siguientes índices de color (Índices de color del sulfonato del producto de sulfonación no blanqueado): amarillo: 0,8 (25), rojo: 0,2 (9,5), azul: 0,3 (6,3).

10.

EJEMPLO 6.

Se blanquea el producto de sulfonación de un ácido graso (mezcla de partes iguales en peso de un ácido de grasa de pepitas de palma y un ácido graso de coco; (índice de  $\epsilon = 257$ , de  $V = 258$ , y de  $J = 0,4$ ), que se obtuvo en forma análoga como los productos de sulfonación blanqueados en los ejemplos precedentes. El producto de sulfonación contiene por mol de ácido graso, 0,3 moles de anhídrido sulfúrico libre. Se blanquea con 4% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El producto de sulfonación crudo se oscurece, de forma que no pueden medirse los valores de color en una cubeta de 4".

20.

El producto blanqueado tiene los siguientes valores de color: amarillo = 18, rojo = 2,0; azul = 0.

25.

EJEMPLO 7.

Como material de partida se utiliza un producto obtenido mediante sulfonación de nitrilo palmítico con un chorro de aire a 70°C, conteniendo SO<sub>3</sub>, que presenta por mol de nitrilo aproximadamente 0,1 moles de SO<sub>3</sub> libres. Se blanquea como en los ejemplos precedentes. Los valores de color

30.



2745218

18 MAY 1957

del producto blanqueado son: amarillo = 27, rojo = 4,3, azul = 1,2; el producto no blanqueado oscurece, de forma que no pueden medirse los valores de color en una cubeta de 4".

5.

E J E M P L O 8.

El producto crudo obtenido, mediante sulfonación a 80°C de ácido palmítico con un exceso en SO<sub>3</sub> (1,3 moles de SO<sub>3</sub> por mol de ácido palmítico) se blanquea en la forma

10. descrita con 4% de peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El producto de sulfonación crudo oscurece, de forma que no pueden medirse en una cubeta de 4", los valores de color del sulfonato obtenido. El sulfonato blanqueado tiene los siguientes valores de color: amarillo = 27%, rojo = 5,0, azul = 0,5.

15.

E J E M P L O 9.

El producto de sulfonación crudo, elaborado en el ejemplo 8, se calienta bajo reflujo y a lo largo de 5 horas con la dosis 8 molar en alcohol etílico. Luego se filtra el alcohol etílico excedente. El residuo no contiene prácticamente agente de sulfonación libre; este ha reaccionado con el alcohol etílico. Se blanquea bajo las condiciones indicadas en el ejemplo precedente. El sulfonato blanqueado tiene los siguientes valores de color: amarillo = 27,

20. rojo = 7,1, azul = 0.

E J E M P L O 10.

a) 700 g del ácido sulfopalmítico blanqueado obtenido según el ejemplo 8, se calientan 4 horas bajo reflujo sin tratamiento ulterior después de la adición de 1400 g de

30.



271452

- etanol. Luego se neutraliza con lejía de sosa acuosa al 20%. Después de filtrar la solución caliente se evapora el alcohol y el residuo se seca en el desecador. La sal del éster etílico del ácido sulfopalmítico se presenta en un
5. rendimiento aproximada del 95% del teórico; tiene los siguientes índices:  $S = 0,7$ ,  $V = 144$ .
- b) Un producto algo puro se obtiene, si el producto de esterificación obtenido según a) no se neutraliza con lejía de sosa acuosa sino con lejía de sosa metanólica. Se
10. precipita luego una pequeña dosis de sal, que no se disuelve en caliente y que consta de sulfato sódico, o bien algo de sal bisódica del ácido sulfopalmítico.
- Después de filtrar la solución caliente se precipita la sal sódica del éster del ácido sulfopalmítico al enfriar lo filtrado, que después de filtrado y secado presenta un rendimiento del 75% del teórico.
- 15.
- Los procedimientos descritos bajo a) y b) son realizables en la forma que se transforma en primer lugar el ácido sulfopalmítico en la sal monosódica y esta se esterifica bajo presión a temperaturas de 180-220°C.
- 20.

E J E M P L O 11.

- El producto de sulfonación crudo elaborado aquí como material de partida se prepara en un aparato, que consta
25. de cinco recipientes seguidos preparados de planchas inoxidables según dibujo anexo. El material de partida a sulfonar se encuentra en el recipiente de reacción 13, en el que el material de partida a sulfonar y mezcla de aire y anhídrido sulfúrico, se dirigen mediante las conducciones
30. 14 y 15 a cerrar con las válvular 16 y 17.

277452



El aire esencialmente exento de anhídrido sulfúrico emerge por 19, la mezcla de reacción por 18. La parte inferior del recinto de reacción se rodea de la envoltura de atemperado 6 con entrada 7 y salida 8 de agente de atemperado. La capacidad de cada recipiente asciende hasta su rebosadero a 600 ccm.

Los cuatro primeros recipientes de reacción se llenan de un éster etílico de ácido graso de semillas de palma (índice de J = 0,1) endurecido y se regula la calefacción, de forma que el material existente en los recipientes, durante los ensayos completos siguientes, tiene temperaturas incrementadas de recipiente a recipiente: 50°, 50°, 65°, 80°, 85°C. Se diluye luego en los recipientes 1, a 4, anhídrido sulfúrico con veinte veces la dosis de aire, insuflado en tales dosis, que han absorbido el éster existente de las dosis sucesivas de anhídrido sulfúrico en los recipientes 1 a 4, medidos en la dosis estequiométrica necesaria para una sulfonación cuantitativa: 52, 78, 104 y 130%. En el recipiente 5 no se insufla mezcla de aire y anhídrido sulfúrico. Después de la absorción de estas dosis, se bombea continuamente en el recipiente 1, 1,71 kg de éster por hora y en los cuatro primeros recipientes de reacción se dirige tanta cantidad de la mezcla de aire y anhídrido sulfúrico arriba mencionada, que absorbe el éster que se elimina del recipiente 4, en un total de 1,3 moles por mol de éster de ácido graso, y se absorbe de esta dosis de anhídrido sulfúrico en el recipiente 1, el 40% y en cada uno de los recipientes 2 a 4, el 20%.

Tampoco se insufla en el quinto recipiente, anhídrido sulfúrico; este recipiente sirve para la reacción pos-



277452

terior.

- Para blanquear continuamente el producto de reacción marrón oscuro así obtenido, que contiene por mol de éster de ácido graso, aproximadamente 0,3 moles de anhídrido sulfúrico, se enfría entre 20-22°C, en un refrigerador.
5. 2420 g por hora del producto que emerge del refrigerador se mezclan con 181 g por hora de agua oxigenada acuosa al 20% en un mezclador. El tiempo de permanencia en el mezclador asciende a 1 minuto. La mezcla pasa luego a una zona de refrigeración, en la que el calor de reacción presente
10. se expulsa tanto, que el producto tras abandonar la zona de refrigeración tiene una temperatura de 35-40°C. Seguidamente se hace pasar el producto a la reacción posterior a través de dos recipientes, en los cuales se calienta primero
15. a 40°C y luego a 60°C.

El tiempo de permanencia en el primer recipiente es de 2 horas y en el segundo recipiente de 1 hora. El producto se neutraliza a continuación con lejía de sosa acuosa al 6%.

20. El ensayo descrito se conserva sin interrupción en movimiento durante 72 horas y se forma un producto que tiene en la duración completa del ensayo un grado de sulfonación permanente del 95% y que muestra los siguientes valores de color: amarillo: 2,0; rojo: 0,1; azul: 0,0.

25.

E J E M P L O 12.

- Como material de partida se utiliza un ácido graso sulfónico crudo, que se obtiene mediante el paso de 52 g de anhídrido sulfúrico en forma de una mezcla de aire y anhídrido sulfúrico en 113 g de un ácido graso de pepitas
- 30.

277452



de palma, hidrogenado, mantenido a 80°C. Este producto se blanquea a 60°C a lo largo de 1 hora mediante adición del 4% de su peso de agua oxigenada al 40%.

5. Luego se añade cinco veces la dosis molar de alcohol etílico, y la mezcla se hierve a reflujo a lo largo de 8 horas. Tras el destilado del alcohol etílico y eliminado en vacío del resto de alcohol etílico final, se neutraliza con lejía de sosa acuosa. Los colores del producto blanqueado (o bien de uno obtenido sin blanqueo en forma correspondiente) son los siguientes: amarillo: 27 (27); rojo: 5,0 (25); azul: 0,5 (18).

E J E M P L O 13.

15. El producto de sulfonación elaborado en el ejemplo 12, después del blanqueo en la forma allí descrita se esterifica con alcohol etílico y se destila el alcohol etílico excedente. Luego, como se describió allí, se blanquea con agua oxigenada y después se neutraliza. El sulfonato blanqueado (o bien no blanqueado) muestra los valores de color siguientes: amarillo: 27 (27); rojo: 8,4 (23); azul: 2,3 (17).

E J E M P L O 14.

25. El producto de sulfonación crudo, cuya elaboración se describe en este ejemplo, se prepara de un éster etílico de ácido graso de pepitas de palma, hidrogenado (índice de yodo = 0,4), mediante paso en anhídrido sulfúrico diluido en forma de gas con 20 veces la dosis de aire a 80°C.

30. En el curso de 1 hora se añaden por mol de radical de ácido graso, 1,3 moles de anhídrido sulfúrico. Después



el producto de reacción se conserva todavía 15 minutos a 80°C, y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El producto de sulfonación tiene un contenido de anhídrido sulfúrico de un 7,8% de peso.

5. Los agentes de oxidación abajo indicados se introducen agitando en una dosis del 3% de peso de producto de sulfonación en forma de solución acuosa al 40% o bien suspensión. Luego se calienta la mezcla a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Después se neutraliza con lejía de sosa al 10%. Los valores de color del producto neutralizado se miden con ayuda de un tintómetro Lovibond en una cubeta de 4". La concentración de la solución a medir se regula al 5% de peso relativo al producto de sulfonación ácido crudo.

Decolorante	Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación				Valores de color		
	antes de la reacción		después de la reacción con el decolorante		amarillo	rojo	azul
	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O			
NaBO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64	36	60	40	2,5	0,6	0
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64	36	52	48	13	2,7	0



E J E M P L O

15 a 20:

277452

Los productos de sulfonación crudos, cuya elaboración se describe en los ejemplos 15-20, se preparan, si es caso del producto graso citado, cuyo índice de yodo en ningún modo es mayor que 1, y generalmente está entre 0,2 y 0,3, mediante paso en forma de gas, con anhídrido sulfúrico a 80°C diluido veinte veces en la dosis de aire. En el término de una hora se añade por mol de radical de ácido graso, 1,3 moles de anhídrido sulfúrico; luego se mantiene el producto de reacción todavía 15 minutos a 80°C y seguidamente se refrigerera a temperatura ambiente.

El decolorante se inicia en este producto de sulfonación a temperatura ambiente. Para una realización técnica del procedimiento de blanqueo no se precisa enfriar el producto de sulfonación antes de la adición del decolorante; en general, los decolorantes aquí descritos se dejan justamente a temperatura de blanqueo en la que se inicia el blanqueo del producto de sulfonación, sin que se precise aumentos de temperaturas indeseados.

El decolorante se mezcla intensivamente (cayendo para adición de un recipiente fijo) con el producto de sulfonación y la mezcla se calienta algún tiempo a temperatura de blanqueo. Luego se neutraliza con lejía de sosa a más del 10%. Los valores de color del producto neutralizado se miden con ayuda de un tintómetro Levibond en una cubeta de 4". La concentración de la solución a medir se regula al 5% del peso, relativo al producto de sulfonación ácido crudo.

Caso que se macere después de las condiciones de trabajo indicadas anteriormente, se cita explícitamente en



los ejemplos.

277452

E J E M P L O 15.

5. Un producto de sulfonación del éster etílico de un ácido graso de pepitas de palma hidrogenadas (contenido en  $\text{SO}_3$  libre un 7,8% del peso) se blanquea 90 minutos a  $40^\circ\text{C}$ , mediante adición del 3% de su peso en  $\text{NaClO}_2$ , como una solución acuosa al 40%; composición del ácido sulfúrico antes de la reacción con el decolorante: 64% de  $\text{SO}_3$  y 36% de  $\text{H}_2\text{O}$ , después de la reacción con el decolorante: 59% de  $\text{SO}_3$  y 41% de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Los valores de color son: amarillo: 3,5; rojo: 0,9; azul 0,1.

E J E M P L O 16.

15. Un producto de sulfonación del éster etílico de un ácido graso de pepitas de palma endurecido (1,4 moles de  $\text{SO}_3$  por mol de radical de ácido graso; contenido en  $\text{SO}_3$  libre un 8,7% del peso) se blanquea 90 minutos a  $40^\circ\text{C}$ , mediante adición del 3% de su peso en  $\text{NaClO}_2$  (utilizando una solución acuosa al 40%; composición del ácido sulfúrico antes de la reacción con el decolorante: 66% de  $\text{SO}_3$  y 34% de  $\text{H}_2\text{O}$ , después de la reacción con el decolorante: 62% de  $\text{SO}_3$  y 38% de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Los valores de color son: amarillo: 12; rojo: 2,9; azul: 0,8.

E J E M P L O 17.

25. Un producto de sulfonación de grasa de coco (contenido en  $\text{SO}_3$  libre un 8,4% de peso) endurecida, se blanquea 90 minutos a  $40^\circ\text{C}$ , mediante adición del 3% de su peso en  $\text{NaClO}_2$  (utilizando una solución acuosa al 40%; composición



277452

del ácido sulfúrico antes de la reacción con el decolorante: 65% de  $\text{SO}_3$  y 35% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; después de la reacción con el decolorante: 61% de  $\text{SO}_3$  y 39% de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Los valores de color son: amarillo: 18; rojo: 3,6; azul: 1,0.

5.

E J E M P L O 18.

Un producto de sulfonación de una mezcla de grasa de coco endurecida y de éster etílico de ácido graso de pepitas de palma endurecido (proporción molar 1:1, calculado sobre el radical de ácido graso; contenido en  $\text{SO}_3$  libre un 8% del peso) se blanquea 90 minutos a 40°C, mediante adición del 3% de su peso en  $\text{NaClO}_2$  (utilizando una solución acuosa al 40%; composición del ácido sulfúrico antes de la reacción con el decolorante: 65% de  $\text{SO}_3$  y 35% de  $\text{H}_2\text{O}$ , después de la reacción con el decolorante: 60% de  $\text{SO}_3$  y 40% de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Los valores de color son: amarillo: 18; rojo: 2,6; azul: 0.

10.

15.

E J E M P L O 19.

Los siguientes investigaciones sobre las condiciones de los ensayos a tener en cuenta para el blanqueo con  $\text{NaClO}_2$  se realizan en los productos de sulfonación de un éster etílico obtenido de ácido graso de pepitas de palma endurecido (contenido en  $\text{SO}_3$  libre, un 7,8% de peso).

20.

25.

a) Dependencia del resultado del blanqueo de la concentración de  $\text{NaClO}_2$ :  
Temperatura de blanqueo 60°C. Tiempo: 1 1/2 horas.

277452

18 MAY



Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación

Decolorante	antes de		después de		Valores de color		
	la reacción con el decolorante				amari llo	rojo	azul
	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O			
3% de NaClO <sub>2</sub> , sólido.	-	-	-	-	5	1,0	0,3
3% de NaClO <sub>2</sub> , solución al 40%	64	36	59	41	7	1,8	0,4
2% de NaClO <sub>2</sub> , solución al 40%	72	28	70	30	14	2,0	0
1% de NaClO <sub>2</sub> , solución al 40%	84	16	83	17	18	5,7	0

b) Dependencia del resultado del blanqueo de la temperatura, condiciones de trabajo: 3% de NaClO<sub>2</sub> duración 1,5 horas.



277153

Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación

antes de | después de

Forma de la reacción con el de temperatura Valores de color  
 adición del colorante

Forma de adición del $\text{NaClO}_2$	antes de		después de		de temperatura	Valores de color		
	% $\text{SO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	% $\text{SO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$		amari- llo	rojo	azul
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	30°C	6	1,4	0,8
	-	-	-	-	30°C	4,7	0,9	0
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	40°C	3,5	0,9	0,1
	-	-	-	-	40°C	4,6	1,0	0
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	50°C	5,6	1,5	0,2
	-	-	-	-	50°C	17	3,7	0
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	60°C	6,0	1,1	0
	-	-	-	-	60°C	6,0	1,4	0,1
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	70°C	5,0	1,0	0,1
	-	-	-	-	70°C	15	4,2	0,7
Solución al 40% sólido	34	36	59	41	80°C	9,0	2,0	0,6
	-	-	-	-	80°C	27,0	9,0	2,6

c) dependencia del resultado del blanqueo con el tiempo

$C_1$ ) 3% de peso de  $\text{NaClO}_2$  sólido, temperatura de blanqueo 40°C

Valores de color

Duración del blanqueo	amarillo	rojo	azul
1/2 h	9	1,1	0
1 h	6,3	1,0	0
2 h	4,9	0,8	0
4 h	6,0	1,1	0



2774528

c<sub>2</sub>) 3% de peso de NaClO<sub>2</sub> en solución acuosa al 40%, 40°C.

Duración del blanqueo	Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación				Valores de color		
	antes de la reacción con el colorante		después de la reacción con el colorante		amarillo	rojo	azul
	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O			
1/2 h	64	36	59	41	7	1,2	0
1 h	64	36	59	41	3	1,1	1,0
2 h	64	36	59	41	7	1,2	0
4 h	64	36	59	41	10	2,0	0

d) Influencia de la dosis de agua sobre el resultado de blanqueo 3% de NaClO<sub>2</sub> en forma de una solución acuosa o suspensión, temperatura 40°C, duración del blanqueo: 90 minutos.

Concentración de la suspensión o bien solución	Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación				Valores de color		
	antes de la reacción con el colorante		después de la reacción con el colorante		amarillo	rojo	azul
	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O			
60% NaClO <sub>2</sub> (suspensión)	91	9	89	11	2,0	0,2	0,1
60% NaClO <sub>2</sub> "	80	20	77	23	2,2	0,2	0
50% NaClO <sub>2</sub> "	72	28	68	32	4,2	0,8	0
40% NaClO <sub>2</sub> (solución)	64	36	59	41	3,5	0,9	0,1
30% NaClO <sub>2</sub> "	53	47	48	52	7,0	1,3	0
20% NaClO <sub>2</sub> "	40	60	35	65	6,0	1,0	0
10% NaClO <sub>2</sub> "	22	78	19	81	6,0	1,0	0



E J E M P L O 20.

277452

Como primera materia se utiliza el producto de sulfonación de un éster etílico de ácido graso de pepitas de palma hidrogenado (contenido de  $\text{SO}_3 = 7,8\%$ ).

5. Se colocan los decolorantes indicados en la tabla en una dosis del 3% del peso del producto de sulfonación crudo en forma de una solución o bien suspensión al 40%. La temperatura asciende a  $60^\circ\text{C}$ , la duración del blanqueo a una hora.
10. Al utilizar permanganato potásico se forma ya durante el blanqueo bióxido de manganeso, mientras que al utilizar ácido crómico o bicromato potásico se transforma la sal de cromo-III formada al neutralizar con lejía en el hidróxido crómico insoluble. Tanto el bióxido de manganeso, como
15. el hidróxido crómico se filtran después de la neutralización, para lo cual se utiliza una lejía de sosa solo al 5% para mejorar la acción de filtrado. Se obtienen los siguientes resultados:

277452



Decolorante	Composición del ácido sulfúrico en el producto de sulfonación				Valores de color		
	antes de la reacción		después de la reacción con el decolorante		amarillo	rojo	azul
	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%SO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O			
KClO <sub>3</sub>	64	36	60	40	9	1,5	0
KClO <sub>4</sub>	64	36	61	39	27	27	4,0
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	64	36	61	39	27	6,0	0
MnO <sub>4</sub>	64	36	61	39	8,0	1,5	0
CrO <sub>3</sub>	64	36	49	51	27	6,6	0,2
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	64	36	51	49	27	6,0	0,6

EJEMPLOS 21 a 23.

El producto de sulfonación crudo, cuya elaboración se describe en estos ejemplos, se prepara a 80°C, mediante un proceso en forma gaseosa de un éster etílico hidrogenado de

5. ácido graso de pepitas de palma (índice de J = 0,4) en forma gaseosa de anhídrido sulfúrico diluido con 20 veces la dosis de aire. En el curso de 1 1/4 horas se adicionan por mol de radical de ácido graso, 1,3 moles de anhídrido sulfúrico; luego se mantiene el producto de reacción todavía
10. 15 minutos a 80°C, y seguidamente se enfría a temperatura ambiente. El producto de sulfonación tiene un contenido de anhídrido sulfúrico de un 7,8% de peso.

Los agentes de oxidación se introducen agitando en las dosis abajo indicadas, calculadas sobre el peso del pro-

15. ducto de sulfonación crudo en forma de soluciones o bien



suspensiones acuosas al 40% <sup>277459</sup> luego se agita la mezcla en cierto tiempo. Seguidamente se neutraliza con lejía de sosa al 10%, hasta que se neutraliza incluso el producto de sulfonación del agente de sulfonación existente excedente

5. (pH = 7). Luego se renueva la adición del decolorante y se mantiene a la temperatura indicada un tiempo determinado. Los valores de color del producto neutralizado se miden con ayuda de un tintómetro Lovibond en una cubeta de 4". La concentración de la solución a medir se regula al 5% de peso, relativo al producto de sulfonación ácido crudo.
- 10.

Además para la realización de los ensayos descritos en los ejemplos, se emplean productos de sulfonación de cargas de preparación distintas, los resultados obtenidos en los diferentes ejemplos no son comparables entre sí. Solo los valores citados dentro de un ejemplo son comparables, entre sí, porque los materiales de partida elaborados son enteramente idénticos.

15.



277452

Ejemplo nº	Condiciones de blanqueo	Valores de color		
		amarillo	rojo	azul
21 a	ácido: 1% de $H_2O_2$ 1 hora a 60°C neutro: no blanqueado.	19	3,6	0
21 b	ácido: 1% de $H_2O_2$ 1 hora a 60°C neutro: 3% de lejía de NaOCl con 13% de cloro activo	5	0,9	0
21 c	ácido: 1% de $H_2O_2$ 1 hora a 60°C neutro: 6% de lejía de NaOCl con 13% de cloro activo	4,1	0,7	0
21 d	ácido: 2% de $H_2O_2$ 1 hora a 60°C neutro: no blanqueado	5	1,2	0
21 e	ácido: no blanqueado neutro: 3% de $H_2O_2$ 5 horas a 80°C	27	11	0,4
21 f	ácido: no blanqueado neutro: 6% de lejía de NaOCl con 13% de cloro activo 3 ho- ras a 25°C	27	13,4	1,6
22	ácido: 1% de $H_2O_2$ 1 hora a 60°C neutro: 1% de $H_2O_2$ 5 horas a 80°C	8	1,5	0



18 MAY

EJEMPLO 23.

**277452**

- El producto de sulfonación atacado en un aparato de laboratorio en explotación continua en el curso de una hora se conserva a 55-60°C, durante 1 hora mediante adición de
5. 2,5% de su peso en  $H_2O_2$ . Luego se neutraliza el ácido sulfónico y el agente de sulfonación excedente con lejía de sosa al 10%. En el instante de la neutralización se consume sólo el 70% del agua oxigenada adicionada. El producto de sulfonación neutralizado se abandona asimismo, para lo
  10. cual se enfría a temperatura ambiente. El agua oxigenada todavía no elaborada reacciona ulteriormente hasta la neutralización. En el inicio de la neutralización y 24 horas después de la neutralización se miden los siguientes valores de color: amarillo: 9 o bien 6; rojo: 1,6 o bien 0,8;
  15. azul: 0 o bien 0.



27745

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridades alemanas núms. H 42 649 IVb/12, del 19 de mayo de 1.961; H 44 775 IVb/12, del 2 de febrero de 1.962; H 44 949 IVb/12 del 21 de febrero de 1.962; y H 45 104 IVb/12, del 9 de marzo de 1.962, existiendo en todas ellas unidad de invención:

5.

10.

15.

20.

25.

1. Procedimiento para la preparación de ácidos sulfónicos grasos, caracterizado porque se blanquean los productos de sulfonación crudos existentes en estado ácido con agentes de oxidación inorgánicos apropiados y se neutralizan eventualmente los productos de sulfonación blanqueados y, si se desea, se somete después de la neutralización a un blanqueo ulterior.

2. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa el tratamiento en el producto de sulfonación crudo ácido, que se ataca con una corriente de gas inerte, que contiene el anhídrido sulfúrico, sin elaboración ulterior en el tratamiento del material de partida no diluido en un disolvente.

3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como agente de oxidación inorgánico, agua oxigenada, o combinaciones, que forman agua oxigenada en el procedimiento.



277452



de carbono y que, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del radical de ácido graso, no contiene en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.

5. 10. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado, porque los materiales de partida, en cuanto se trata de un éster de ácido graso sulfonado, derivan de ésteres de ácido graso prácticamente saturados, que contienen en la molécula los radicales de alcoholes monovalentes a trivalentes, para lo cual los radicales de alcoholes monovalentes pueden contener de 1 a 20 átomos de carbono, y para lo cual este éster, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del radical de ácido graso, no contiene en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.
15. 11. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado, porque se elaboran productos de sulfonación de nitrilos de ácidos grasos.
20. 12. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado, porque se esterifican los productos obtenidos mediante sulfonación de ácidos grasos después del blanqueo con alcoholes monovalentes, especialmente los que contienen en la molécula de 10-20 átomos de carbono, o con alcoholes polivalentes.
25. 13. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 3 a 9, se caracteriza porque los productos de sulfonación crudos, no blanqueados, de ácidos grasos se esterifican con alcoholes monovalentes, especialmente los que tienen de 10-20 átomos de carbono en la molécula, o con alcoholes polivalentes, y los ésteres obtenidos se blanquean eventual-
- 30.

277452



mente después de la separación de los alcoholes existentes en exceso.

5. 14. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 3 a 13, caracterizado porque se neutralizan los productos obtenidos de color claro.
10. 15. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 12 y 14, se caracteriza porque se esterifican los ácidos sulfónicos grasos en forma de sus sales monosódicas.
15. 16. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan como compuestos que forman agua oxigenada, sales, peróxidos hidratados, o combinaciones de adición en sustancias orgánicas.
20. 17. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 16, caracterizado porque se utilizan como sales de agua oxigenada, los peróxidos de álcalis o alcalinotérreos, especialmente los de sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario.
25. 18. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 16, caracterizado porque se utilizan como peróxidos hidratados de agua oxigenada los de los boratos, carbonatos, ortofosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, especialmente tripolifosfatos, a cuyo efecto estas sales contienen preferentemente como cationes, sodio o potasio.
30. 19. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 16, caracterizado porque se utilizan las combinaciones de adición de agua oxigenada en compuestos orgánicos, que se derivan de la urea o hexametilentetramina.



18 MAY.

277452

20. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque los agentes de oxidación se utilizan en dosis, que equivalen con respecto a la acción de oxidación a las dosis de agua oxigenada indicadas en la reivindicación 4.
- 5.
21. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado porque los agentes de oxidación se utilizan en forma de soluciones acuosas o suspensiones, que contienen del 20 al 80, preferentemente del 40 al 60% de peso de agentes de oxidación.
- 10.
22. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 21, caracterizado porque en el caso de la elaboración de agentes de oxidación, que ligan agentes de sulfonación excedentes, por ejemplo en el caso de elaboración de sales, se procura que todavía estén presentes después del blanqueo, agentes de sulfonación excedentes o bien productos de transformación de los agentes de sulfonación que reaccionan ácido.
- 15.
23. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 22, caracterizado porque se realiza el tratamiento a temperaturas entre 20 y 100; preferentemente de 40 a 60°C.
- 20.
24. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 23, caracterizado porque se adiciona agua al producto de sulfonación crudo a blanquear después de la adición del decolorante, que se aplica en una dosis de 2-6, preferentemente del 2,5 al 4% del peso del producto de sulfonación crudo a blanquear, o junto con este, para lo cual la dosis de agua se halla entre 4 y 0,25 veces, preferentemente 1,5 a 0,65 veces el peso de decoloran-
- 25.
- 30.

2774



te, y porque se realiza el blanqueo desde 30 a 120 minutos a temperaturas de 30 a 80, preferentemente de 40 a 60°C.

5. 25. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 24, caracterizado porque los ácidos sulfónicos a blanquear derivan de materiales de partida prácticamente saturados, que contienen en el radical de ácido graso de 6 a 28, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono, y que, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del radical de ácido graso, no contienen en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.

15. 26. Procedimiento, en conformidad con las reivindicaciones 16 a 25, caracterizado porque los materiales de partida, en cuanto se trata de un éster de ácido graso sulfonado, derivan de ésteres de ácido graso prácticamente saturados, que contienen en la molécula los radicales de alcoholes monovalentes o trivalentes, para lo cual los radicales de alcoholes monovalentes pueden contener de 1 a 20 átomos de carbono, y para lo cual este éster, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del éster de ácido graso, no contiene en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.

25. 27. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 25, caracterizado porque se elaboran productos de sulfonación de nitrilos de ácidos grasos.

30. 28. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 25, caracterizado, porque se esterifican los productos obtenidos mediante sulfonación de ácidos grasos después del blanqueo, con alcoholes monovalentes, especialmente los que contienen en la molécula de



277452, MAY. 1932

10 a 20 átomos de carbono, o con alcoholes polivalentes.

5. 29. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 25, se caracteriza porque los productos de sulfonación crudos, no blanqueados, de ácidos grasos se esterifican con alcoholes monovalentes, especialmente los que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en la molécula, o con alcoholes polivalentes, y los ésteres obtenidos se blanquean eventualmente después de la separación de los
10. alcoholes existentes en exceso.
30. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 29, caracterizado porque se neutralizan los productos obtenidos de color claro.
15. 31. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 28 y 30, se caracteriza porque se esterifican los ácidos sulfónicos grasos en forma de sus sales monosódicas.
20. 32. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 16 a 27, caracterizado por el hecho de que se utiliza sobre productos que se obtienen de acuerdo con las indicaciones de la solicitud de la patente alemana H 43 355 IVb/12 o, si el anhídrido sulfúrico existente en los productos de sulfonación de ácidos grasos o sus
25. derivados se transforma mediante reacción con sustancias apropiadas que contienen un grupo hidróxido alifático, en productos de sulfatación con propiedades de actividad capilar.
30. 33. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 32, caracterizado porque se blan-

277452



MAY. 1962

- quean productos que se obtienen mediante sulfonación de ácidos grasos o sus derivados bajo empleo de por lo menos 1,6, preferentemente 1,8 a 3,5 y especialmente de 2 a 3 moles de anhídrido sulfúrico por mol de radical de ácido
5. graso a temperaturas que no rebasan los 75°C, preferentemente que no rebasen los 70°C y especialmente los 65°C, y transformación del anhídrido sulfúrico existente en el producto de sulfonación con aquellas sustancias que contienen un grupo hidroxilo alifático, cuyos productos de sulfonación poseen propiedades de actividad capilar.
10. 34. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como agente de oxidación inorgánica, ácidos oxigenados de acción fuertemente oxidante, sus sales o anhídridos.
15. 35. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 34, caracterizado porque se utiliza como decolorante, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido monopersulfúrico, ácido persulfúrico, ácido crómico, ácido permangánico.
20. 36. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 y 35, caracterizado porque se utilizan los agentes de oxidación en dosis, que equivalen con respecto a la acción oxidante a las dosis de agua oxigenada descritas en la patente principal.
25. 37. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 36, caracterizado porque los agentes de oxidación se utilizan en forma de soluciones acuosas o suspensiones, que contienen del 20 al 80, preferentemente del 40 al 60% de peso de agentes de oxidación
- 30.



38. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 37, caracterizado porque en el caso de la elaboración de agentes de oxidación, que ligan agentes de sulfonación excedentes, por ejemplo en el caso de elaboración de sales, se procura que todavía estén presentes después del blanqueo, agentes de sulfonación excedentes o bien productos de transformación de los agentes de sulfonación que reaccionan ácido.

39. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 38, caracterizado porque se realiza el tratamiento a temperaturas entre 20 y 100, preferentemente de 40 a 60°C.

40. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 39, caracterizado porque se adiciona agua al producto de sulfonación crudo a blanquear después de la adición de decolorante, que se aplica en una dosis del 2-6, preferentemente del 2,5 al 4, del peso del producto de sulfonación crudo a blanquear, o junto con este, para lo cual la dosis de agua se halla entre 4 y 0,25 veces, preferentemente 1,5 a 0,65 veces el peso de decolorante, y porque se realiza el blanqueo desde 30 a 120 minutos, a temperaturas de 30 a 80, preferentemente de 40 a 60°C.

41. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 40, caracterizado, porque se utiliza como decolorante, clorito sódico.

42. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 41, caracterizado porque los ácidos sulfónicos a blanquear derivan de materiales de partida prácticamente saturados, que contienen en el radical



de ácido graso de 6 a 28, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono, y que, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del radical de ácido graso, no contienen en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.

5. 43. Procedimiento, en conformidad con las reivindicaciones 34 a 42, caracterizado porque los materiales de partida, en cuanto se trata de un éster de ácido graso sulfonado, derivan de ésteres de ácido graso prácticamente saturados, que contiene en la molécula los radicales de alcoholes monovalentes a trivalentes, para lo cual los radicales de alcoholes monovalentes pueden contener de 1 a 20 átomos de carbono, y para lo cual este éster, prescindiendo del átomo de hidrógeno de constante alfa del éster de ácido graso, no contiene en la molécula otros grupos sulfonables o sulfatables.
10. 44. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 42, caracterizado, porque se elaboran productos de sulfonación de nitrilos de ácidos grasos.
15. 45. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 42, caracterizado, porque se esterifican los productos obtenidos mediante sulfonación de ácidos grasos después del blanqueo, con alcoholes monovalentes, especialmente los que contienen en la molécula de 10 a 20 átomos de carbono, o con alcoholes polivalentes.
20. 46. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 42, se caracteriza porque los productos de sulfonación crudos, no blanqueados, de ácidos grasos se esterifican con alcoholes monovalentes, especialmente los que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en la molécula, o con
- 25.
- 30.



7452

alcoholes polivalentes, y los ésteres obtenidos se blanquean eventualmente después de la separación de los alcoholes existentes en exceso.

5. 47. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 46, caracterizado porque se neutralizan los productos obtenidos de color claro.
10. 48. Procedimiento, en el que una alternativa de realización, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 45 a 47, caracterizado porque se esterifican los ácidos grasos en forma de sus sales monosódicas.
15. 49. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 34 a 44, caracterizado por el hecho que se utiliza sobre productos que se obtienen de acuerdo con las indicaciones de la solicitud de patente alemana H 43 355 IVb/12, si el anhídrido sulfúrico existente en los productos de sulfonación de ácidos grasos o sus derivados se transforma mediante reacción con sustancias apropiadas que contienen un grupo hidróxido alifático, en productos de sulfatación con propiedades de actividad capilar.
20. 50. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 16, caracterizado porque se blanquean productos que se obtienen mediante sulfonación de ácidos grasos o sus derivados bajo empleo de por lo menos
25. 1,6, preferentemente 1,8 a 3,5 y especialmente de 2 a 3 moles de anhídrido sulfúrico por mol de radical de ácido graso a temperaturas que no rebasen los 75°C, preferentemente que no rebasen los 70°C y especialmente los 65°C, y transformación del anhídrido sulfúrico existente en el producto de sulfonación con aquellas sustancias que contienen un
30. grupo hidroxilo alifático, cuyos productos de sulfonación



poseen propiedades de actividad capilar.

5. 51. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 50, caracterizado porque se blanquean de nuevo los productos de sulfonación ácidos blanqueados después de la neutralización continua de estos últimos.
10. 52. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 51, caracterizado, porque se realizan los pasos del procedimiento que se hallan después de la neutralización según las indicaciones de las reivindicaciones 1 a 50 y en los materiales de partida allí mencionados.
15. 53. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 y 52, caracterizado porque se adiciona tanto agente de neutralización a los productos de sulfonación ácidos después del blanqueado, que se neutraliza por lo menos el 75% y preferentemente el 100% del ácido sulfónico existente, para lo cual las dosis de los agentes de neutralización a adicionar son mayores, de forma
20. que el valor del pH del producto de sulfonación neutralizado asciende a lo sumo a 10,5 y se halla preferentemente por debajo de 9.
25. 54. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 a 53, caracterizado porque se realiza primero la neutralización, si los componentes azules descienden por lo menos a un valor de 5 y preferentemente por debajo de 1.
30. 55. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 a 54, caracterizado, porque se realiza el blanqueo de los productos neutralizados con

277452

18 MAY



agua oxigenada o con sustancias que desdoblan agua oxigenada, con ácido hipocloroso, ácido cloroso o sus sales o anhídridos.

5. 56. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 55, caracterizado porque el blanqueo se realiza con ácido hipocloroso, sus anhídridos o sales a temperaturas de 10 a 50°C, preferentemente de 15 a 40°C.

10. 57. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 55, caracterizado porque el blanqueo se realiza con agua oxigenada, bajo condiciones de reacción, con sustancias que forman agua oxigenada, ácido cloroso, sus anhídridos o sales a temperaturas de 50 a 100, preferentemente de 60 a 80°C.

15. 58. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 a 57, caracterizado porque los productos de sulfonación blanqueados ácidos se neutralizan bajo utilización de agua oxigenada o sustancias que forman agua oxigenada o ácido cloroso o bien sus anhídridos o sales, antes que todo el decolorante se consuma.

20. 59. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 a 58, caracterizado, porque se utiliza después de la neutralización 0,2-6, preferentemente 1-4% en agua oxigenada al 100%, relativo al peso de producto de sulfonación crudo, o bien se utilizan otros agentes de oxidación en cantidad equivalente a las dosis citadas del agua oxigenada.

25. 60. Procedimiento, en conformidad con la reivindicación 59, caracterizado porque el agua oxigenada al 100% antes y después de la neutralización, sobre las dosis

277452



18

5. de agentes de oxidación que actúan en las impurezas de los productos de sulfonación ácidos no es mayor de 6% y preferentemente no es mayor de 4%, relativo sobre el peso del producto de sulfonación crudo ácido, o bien se utilizan otros agentes de oxidación en cantidad equivalente, a las dosis citadas del agua oxigenada.

10. 61. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 51 a 60, caracterizado por el hecho de que se utiliza sobre productos que se obtienen de acuerdo con las indicaciones de la solicitud de patente alemana H 43 355 IVb/12, si el anhídrido sulfúrico existente en los productos de sulfonación de ácidos grasos o sus derivados se transforma mediante reacción con sustancias apropiadas que contienen un grupo hidróxido alifático, en  
15. productos de sulfatación con propiedades de actividad capilar.

20. 62. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 11, caracterizado porque se blanquean productos que se obtienen mediante sulfonación de ácidos grasos o sus derivados bajo empleo de por lo menos 1,6, preferentemente 1,8 a 3,5 y especialmente de 2 a 3 moles de anhídrido sulfúrico por mol de radical de ácido graso a temperaturas que no rebasen los 75°C, preferentemente que no rebasen los 70°C y especialmente los 65°C, y transformación del anhídrido sulfúrico existente en el producto  
25. de sulfonación con aquellas sustancias que contienen un grupo hidroxilo alifático, cuyos productos de sulfonación poseen propiedades de actividad capilar.

30. 63. Procedimiento para la preparación de ácidos sulfónicos grasos.

277452 18 MAY 1962



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de sesenta y dos hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación correspondiente.

5.

Madrid, a 18 de mayo de 1.962.

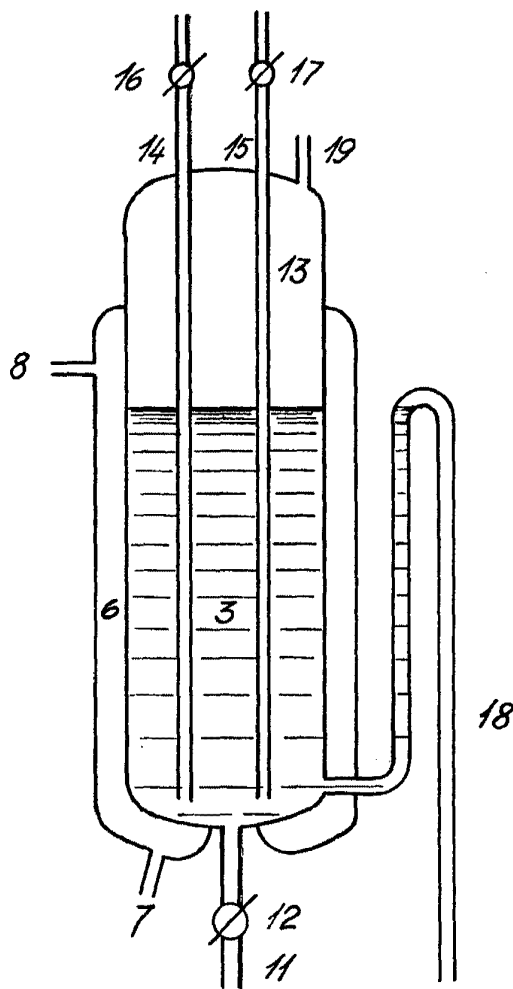
HENKEL & CIE. GMBH

p. a.

JAIME ISERN MIRALLER

P. P.

18 MAY 1962  
PATENT OFFICE  
MADRID  
SINCE 1878



Madrid, 18 MAY. 1962  
p.p. Jaime Isern