

6 JUN. 1963

P.- 24.259

Case 193/193a.



286089

286089

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presente para unir a la solicitud

de

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

formulada el 15 de marzo de 1963, con el nº 286.089

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COLGATE PALMOLIVE COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CO-SULFONACION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE VOLATILIDADES DIFERENTES".

Esta invención se refiere a la co-sulfonación de compuestos orgánicos sulfonables de diferentes volatilidades, con trióxido de azufre diluido con un gas inerte.

La sulfonación con trióxido de azufre posee ciertas ventajas sobre muchos procedimientos de sulfonación usuales, que utilizan por ejemplo oleum, especialmente en cuanto a que es innecesario utilizar un exceso de agente de sulfonación y, así, el producto contiene poco sulfato inor-

5

286089



gánico, si es que contiene algo, después de la neutralización. Asimismo, para una cantidad tratada dada, el coste de la instalación y del agente de sulfonación puede ser más bajo. Por otra parte, la reacción entre trióxido de azufre y los compuestos orgánicos sulfonables es violenta y difícil de controlar, sabiéndose que para moderar esta reacción y facilitar el control se diluye el trióxido de azufre con un gas inerte (es decir, un gas inerte a las sustancias reaccionantes y al producto), tal como aire.

El trióxido de azufre diluido puede ser utilizado para la co-sulfonación de mezclas de compuestos orgánicos, pero, si los compuestos son de volatilidades sustancialmente diferentes, por ejemplo xileno u otro alcohol inferior-benceno y alcohol superior-benceno, o un alcohol inferior-benceno y un éter alcohol-glicólico, los cuales al ser sulfonados y neutralizados son utilizables como ingredientes activos en composiciones detergentes, pueden surgir dificultades.

La sulfonación del componente más volátil debe ser completada en un solo paso a través de la zona de reacción, ya que de otro modo escaparía de la zona de reacción en el gas inerte, por lo menos, algo del componente volátil no sulfonado. Sin embargo, si se intenta co-sulfonar una mezcla de los componentes introducidos como tales en la zona de reacción, existe un riesgo sustancial de obtener una sulfonación incompleta del componente más volátil, debido a la avidez del componente menos volátil por el trióxido de azufre disponible ya que no debe haber un exceso de trióxido de azufre presente si ha de evitarse la carbonización y la decoloración del producto. Así, pues, para asegurarse de que no tenga lugar la decoloración, debe haber ligeramente menos trióxido de azufre

286089



del necesario teóricamente para sulfonar todo el material orgánico.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la co-sulfonación de compuestos orgánicos de volatilidades diferentes por medio de trióxido de azufre diluido con un gas inerte, comprende introducir en una zona de reacción, el componente o componentes menos volátiles juntamente con trióxido de azufre diluido, e introducir en la zona de reacción el componente, o componentes, más volátiles con trióxido de azufre diluido adicional, solamente cuando la sulfonación del componente, o componentes, menos volátiles ha sido parcialmente completada.

El punto en el que empieza la adición del componente, o componentes más volátiles no es crítico, pero cuanto más pronto empiece ésta, mayor es el riesgo de perder algo del componente, o componentes, más volátiles con el gas inerte, mientras que para cuanto más tarde se deje mayor es el riesgo de la degradación del color del componente o componentes menos volátiles.

La introducción del componente o componentes más volátiles puede empezar, por ejemplo, cuando ha sido sulfonado un 50% del componente, o componentes, menos volátiles. Por ejemplo, la introducción del componente, o componentes, más volátiles puede empezar cuando ha transcurrido por lo menos la mitad del tiempo necesario para completar la sulfonación del componente, o componentes menos volátiles.

El grado hasta el cual ha tenido lugar la sulfonación, se puede comprobar por cálculo a partir de las cantidades del componente, o componentes menos volátiles y del trióxido de azufre que han sido introducidas en la zona de reac-

286089



-6

ción. Como se ha mencionado arriba, la cantidad total de trióxido de azufre empleada debe ser ligeramente menor que la necesaria para efectuar una sulfonación completa de los compuestos orgánicos,

5 La invención puede ser aplicada a cualquier proceso o aparato de sulfonación en el cual el agente de sulfonación es trióxido de azufre diluido.

Una forma adecuada de aparato para realizar la invención, se ilustra en el dibujo esquemático que se acompaña del cual la parte superior está representada en sección y en una escala mayor que la parte inferior.

El aparato ilustrado en el dibujo comprende un reactor que consiste en un primer paso 11 que tiene una placa de orificios 12 que lo divide en una zona 13 de presión relativamente elevada y en una zona 14 de presión relativamente baja. Un segundo paso 15 está conectado a un manantial de trióxido de azufre y gas inerte, y termina en una tobera 16 que sobresale ligeramente más allá del orificio 17 en la placa 12. Debido a la presencia de la tobera 16, el orificio 17 es anular y sus bordes son afilados para favorecer la turbulencia. Una conducción 18 alimenta compuestos orgánicos a la zona 13 de presión relativamente elevada. Un ruptor de flujo 19 está dispuesto en la zona 14 de presión relativamente baja, a una distancia de la placa de orificios 12, mientras que en la conducción 18 está dispuesto otro ruptor de flujo 20, justamente aguas arriba de su unión con el primer paso 11. Los ruptores de flujo pueden tener una diversidad de formas y pueden estar hechos de una diversidad de materiales. Son adecuadas las espiras de alambre helicoidales abiertas y entrelazadas, de un metal que no sea atacado por el trióxido de azufre. La

286089



finalidad del ruptor de flujo 19 es prolongar la zona de turbulencia del compuesto orgánico líquido que emerge del orificio 17 en forma de un chorro anular libre. La finalidad del ruptor de flujo 20 se explicará en lo que sigue:

5 Un tanque de almacenamiento 21 contiene trióxido de azufre vaporizado procedente de cualquier fuente adecuada. Una corriente de gas inerte, es decir aire seco, tomada de una conducción de alimentación de aire 26 a través de una conducción 22 y se suministra al tanque 21 donde arrastre va-
10 por de trióxido de azufre, haciendo pasar la mezcla a un segundo paso 15 donde se mezcla con más cantidad de aire que entre a través de una válvula 32 procedente de la línea de alimentación 26. La mezcla gaseosa de trióxido de azufre y
15 gas inerte se hace pasar, seguidamente, al interior de la zona de baja presión 14 del reactor, desde el paso 15 a través de la tobera 16.

 Un tanque de almacenamiento 23 contiene un componente menos volátil de los compuestos orgánicos sulfonables, el cual es bombeado en fase líquida por una bomba 30 hasta
20 la zona de presión elevada 13 del reactor, por medio de la conducción 18. Desde la zona de presión elevada 13, el compuesto orgánico pasa a través del orificio anular 17 como un chorro anular libre hasta el interior de la zona de baja presión 14, con una considerable caída de presión, creando así
25 una zona de turbulencia en el compuesto orgánico en el lado de baja presión del reactor, que da como resultado un mezclado uniforme de la mezcla de aire y trióxido de azufre con el compuesto orgánico. El borde agudo del orificio 17, aumenta la turbulencia, según se ha mencionado ya. La sección trans-
30 versal de la zona de turbulencia aumenta hacia el extremo de

286089



salida de la misma, para ayudar a disminuir la velocidad de circulación lineal de las sustancias reaccionantes y para dar tiempo a que la reacción sea sustancialmente completada en la zona turbulenta.

5 En el compuesto orgánico en el conducto 18, puede introducirse aire adicional u otro gas inerte, a través de una conducción 24. Tal introducción de gas inerte es opcional. Sin embargo, cuando se emplea puede ser utilizada en cantidades de hasta un 100% en volumen (calculado a la presión y temperatura del líquido) basado en el volumen de líquido que se está suministrando al reactor a través de la conducción 18. Cuando se utiliza tal introducción de gas inerte, el ruptor de flujo 20 sirve para dispersar el gas en pequeñas burbujas. Como estas burbujas pasa a través del orificio 17 expanden y aumentan la turbulencia. Los productos de reacción pasan desde la zona de baja presión 14 del reactor, directamente al interior del recipiente colector 25. En el recipiente colector se dispone una conducción de evacuación 27 para los gases de salida. Una conducción de reciclo o de retorno 28 conecta el recipiente colector con la conducción 18, de tal manera que por lo menos una parte de los productos de reacción pueden ser devueltos por la bomba 30 a la zona de presión elevada 13 del reactor, después de pasar a través de un intercambiador de calor refrigerante 31. Una conducción de salida 29 permite la retirada a voluntad de los productos del sistema. Cuando se opera con un alto grado de reciclo, la temperatura de reacción puede ser controlada en algunos casos por completo, mediante el enfriamiento efectuado en el intercambiador de calor 31. En otros casos, cuando se necesita más enfriamiento, puede efectuarse esto de cualquier manera conveniente, por ejemplo encerrando el reactor en

10

15

20

25

30

286089



una camisa de enfriamiento.

El componente más volátil puede ser alimentado a la conducción 18 por el lado de entrada de la bomba 30, desde cualquier manantial adecuado, mediante una tubería 33, un dispositivo medidor de flujo constante 34, y una válvula de interrupción 35. El aparato se controla de tal manera que la válvula 35 no se abra hasta que el componente menos volátil ha sido ya sulfonado hasta un grado de por lo menos un 50%.

Para obtener una operación eficaz, se prefieren en la zona 13 de presión relativamente elevada, presiones en un margen de $0,7 \text{ kg/cm}^2$ absolutos (kilos por centímetro cuadrado absolutos) hasta 21 kg/cm^2 manométricos (kilos por centímetro cuadrado manométricos), y en la zona 14 y de presión relativamente baja, presiones en un margen de $0,35 \text{ kg/cm}^2$ absolutos a $0,7 \text{ kg/cm}^2$ manométricos. La caída de presión a través del orificio 17 está en un margen de $0,35$ a 21 kg/cm^2 . La caída de presión debe ser suficiente, como es natural, para tener el grado necesario de turbulencia en las condiciones de operación reinantes. La mezcla gaseosa de trióxido de azufre y gas inerte se suministra a la zona de baja presión 13 a una velocidad en la tobera 16, en el margen de 15 metros/segundo hasta la velocidad del sonido. El líquido orgánico se alimenta a través del orificio anular 17 hasta la zona de baja presión 14, a una velocidad en el margen de 1,5 metros/segundo hasta 150 metros/segundo. Aunque estas presiones y velocidades no son críticas, se pueden seleccionar las presiones y velocidades dentro de los márgenes expuestos, para crear una zona de turbulencia suficientemente fuerte para que dé como resultado un mezclado uniforme del trióxido de azufre y de los compuestos orgánicos sulfonables. Las veloci-



dades deben seleccionarse tambien de manera que la mezcla de reaccion no haya pasado del ruptor de flujo 19 antes de que la absorcion del trióxido de azufre sea sustancialmente completa. Los siguientes ejemplos ilustran la invencion.

5

EJEMPLO I

90,4% en volumen de aire seco y 9,6% en volumen de trióxido de azufre se mezclaron intimamente con 160 kilos de tetrapropilén/benceno en una zona de reaccion hasta que la cantidad de trióxido de azufre añadida, correspondia a un 50% del completo de sulfonacion. Seguidamente, se introdujeron continuamente en la zona de reaccion 36 kilos de xileno, mientras se continuaba la adiccion de trióxido de azufre diluido, siendo la velocidad de introduccion de xileno tal que habia sido añadido todo él unos 5 minutos antes de completar la adiccion del trióxido de azufre diluido. El tiempo de reaccion total fue de 137 minutos y la temperatura de la zona de reaccion se mantuvo a 43-47°C.

10

15

El producto dió el siguiente análisis, en peso.

Acido tetrapropilén-benceno-sulfónico	80,9%
Acido xileno-sulfónico	16,1%
Acido sulfúrico	1,8%
Tetrapropilén-benceno	1,2%

20

Despues de neutralizacion con sosa cáustica, el producto tenia un color de 260 de la escala Klett.

25

EJEMPLO II

4 partes de trióxido de azufre y 96 partes de aire seco en volumen, se hicieron pasar por 1512 g de condensado de óxido de etileno y nonilfenol, durante 91 minutos. Al cabo de 51 minutos de adiccion de trióxido de azufre y aire, se inició la introduccion de 97 g de xileno en la mezcla de reaccion, y

30

286089



se continuó a tal velocidad hasta terminados los 5 minutos antes del corte final de la mezcla de trióxido de azufre y aire. La temperatura de la reacción se mantuvo por debajo de los 50 °C. Los ácidos así producidos fueron neutralizados con hidróxido sódico para obtener una pasta de color paja pálido, y se analizó el producto.

Análisis del producto neutralizado:

	Sulfato de condensado de óxido de etileno y nonil fenol	20,3 %
10	Xileno sulfonato	1,9 %
	Humedad	76,2 %
	Condensado de óxido de etileno y nonilfenol	0,3 %
	Sulfato sódico	1,3 %

Conversion de xileno en xileno sulfonato sódico = 91,7%.

EJEMPLO III

3,9 partes de trióxido de azufre y 96,1 partes de aire seco en volumen, se hicieron pasar por 1.040 g de condensado de óxido de etileno y alcohol laurílico, durante 63 minutos. Después de 33 minutos se inició la introducción de 85 g de xileno en la mezcla de reacción y se continuó a esta velocidad para completarla 5 minutos antes de la interrupción de la mezcla de trióxido de azufre y aire. La temperatura de la reacción se mantuvo por debajo de 48,5°C. Los ácidos producidos se neutralizaron con hidróxido sódico para obtener una pasta de color crema, y se analizó el producto.

Análisis del producto neutralizado:

	Ester Sulfato de laurilo	21,0 %
	Xileno-sulfonato	2,4 %
30	Humedad	74,2 %

286089



Condensado de oxido de etileno y alcohol

laurílico 1,9 %

Sulfato sódico 0,5 %

Conversion de xileno a xileno sulfonato sódico • 93,5 %

5 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña el día 16 de Marzo de 1962 con el número 10.163/62 y el día 6 de julio de 1962, con el nº 26.083/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley de Propiedad Industrial.

10

N O T A

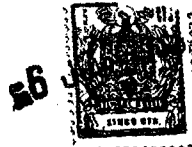
15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para la co-sulfonación de compuestos orgánicos de diferentes volatilidades por medio de trióxido de azufre diluido con un gas inerte, caracterizado por introducir trióxido de azufre diluido junto con un exceso del componente o componentes menos volátiles dentro de una zona de reacción e introducir el componente o componentes más volátiles en la zona de reacción junto con más trióxido de azufre diluido suficiente para completar sustancialmente la sulfonación de todos los citados componentes, solamente cuando la sulfonación del componente o componentes menos volátiles haya sido terminada parcialmente.

25 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la introducción del componente o componentes más

30

286089



volátiles se comienza solamente cuando por lo menos el 50% del componente o componentes menos volátiles ha sido sulfonado.

3.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque la introducción del componente o componentes más volátiles se comienza cuando ha transcurrido la mitad por lo menos del tiempo necesario para la sulfonación completa del componente o componentes menos volátiles.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque la cantidad total de trióxido de azufre empleada es un poco menor que la requerida para efectuar la sulfonación completa de los compuestos orgánicos.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque el componente o componentes más volátiles comprenden por lo menos un alcohol benceno inferior y el componente o componentes menos volátiles, comprenden por lo menos un alcohol benceno superior.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por hacer pasar los compuestos orgánicos como chorro anular libre desde una zona de presión relativamente alta, a una zona de presión relativamente baja, para establecer turbulencia en esta última zona, e introducir el trióxido de azufre diluido en el centro del chorro anular.

7.- Un procedimiento para la co-sulfonación de compuestos orgánicos de volatilidades diferentes.

286089



-6

Tal y como se ha descrito en la presente Memoria, representado en el adjunto dibujo, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 6 JUN. 1963

A.A.
Alvaro de Ezpeleta
Procurador

285089



Handwritten signature or initials in the top right corner.

