

Span 1967



308113

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

por "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA BLANQUEAR PRODUCTOS DE SULFO-  
NACION ACIDOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE.  
G.m.b.H., domiciliada en 4 Düsseldorf-Holthausen (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La antigua patente 276.452 describe un procedimiento para blanquear los ésteres de ácidos grasos sulfonados que consiste en blanquear con agua oxigenada los ésteres de ácidos grasos sulfonados libres, obtenidos por tratamiento de los ésteres de ácido graso con anhídrido sulfúrico gaseoso, diluido con un gas inerte, en presencia de disolventes. Según la patente 277.452, el agua oxigenada puede substituirse por sustancias que la generen, o por cualquier otro agente

5.



# 308113

inorgánico de blanqueo. La citada patente describe otro desarrollo de este procedimiento, que consiste en blanquear primero, parcialmente, en medio ácido y proseguir el blanqueo después de una neutralización a fondo del producto sulfonado.

5. En el ensayo para pasar a la práctica este procedimiento se presentaron dificultades técnicas, cuando la parte de éster de ácido graso sulfonado con 16 a 22 o mejor con 16 a 20 átomos de carbono, representa el 70% o mejor el 85% de la totalidad del éster de ácido graso. El radical de ácido graso de estos ésteres de ácidos grasos sulfonados o de sus mezclas, puede representar, con preferencia, más del 90% de radicales de ácido graso sulfonado de  $C_{16}$  y  $C_{18}$ , como es el caso de los ésteres de ácido graso sulfonado del ácido esteárico hidrogenado.

15. Según dictámen de la firma solicitante, estos ácidos grasos, en instalaciones de trabajo continuo, deben ser mantenidos a temperaturas de, por lo menos,  $45^{\circ}C$ ., o mejor  $50^{\circ}C$ ., a causa de su alto punto de fusión o de ablandamiento, para que permanezcan fluidos. Si ahora, se añade la cantidad de agua oxigenada necesaria para blanquear, la masa, al principio pastosa pero homogénea, por formación de grumos se transforma en un producto desigual, de difícil mezcla y que prácticamente ya no puede ser elevado con bomba. Debido a la desigual distribución del agua oxigenada, la reacción exotérmica de blanqueo origina recalentamientos locales y formación de impurezas coloreadas.

25. Se ha encontrado, además, que estos productos sulfonados pueden someterse a un blanqueo continuo de fácil realización técnica, añadiendo al producto sulfonado, calentado por lo menos a  $45^{\circ}C$ ., una cantidad de agente de blanqueo líquido de, por lo menos 4% en peso (calculado sobre el producto sulfonado), efectuando el blanqueo a temperatura no superior a  $100^{\circ}C$ ., con preferencia, sin pasar de  $90^{\circ}C$  y mejor de  $80^{\circ}C$ ; después se añade la cantidad



308113

suficiente de agente de neutralización, hasta alcanzar un pH 4 y de nuevo se añade agente de blanqueo.

5. Con referencia a los ésteres de ácidos grasos sulfonados a elaborar, según la invención, se trata de los derivados (ya descritos en patentes anteriores) de los ácidos grasos alfa-sulfonados, en los que estos ésteres pueden derivar de alcoholes alifáticos monovalentes con 1 a 4 átomos de C o bien, de alcoholes polivalentes, especialmente de la glicerina. Además, los materiales de base para sulfonar, fuera de los átomos de H que se encuentran en posición alfa en el radical de ácido graso, no han de contener otros grupos sulfonables o sulfatables y, especialmente, ningún doble enlace ni grupos hidroxilo. Los radicales de ácido graso deben ser saturados, esto es, poseer un índice de yodo inferior a 5, con preferencia menor de 2 o mejor por debajo de 1.
- 10.
- 15.

- Para la sulfonación, los ésteres de ácido graso (prácticamente sin diluir con disolventes) se tratan con vapores de  $SO_3$  en proporción de 1,1 a 1,7, o mejor de 1,2 a 1,5 moles por mol de radical de ácido graso, de modo que toda la cantidad de  $SO_3$  necesaria para la sulfonación, actúa por lo menos de vez en cuando, a temperaturas por encima de 70°C. Con ello se obtienen productos sulfonados con un grado de sulfonación de por lo menos, 90%, con preferencia 94% y en especial 96%.
- 20.

- Las temperaturas mínimas que se han de mantener en la primera fase del blanqueo para fluidificar el sulfonato, dependen algo de la composición de los ácidos grasos. Si los radicales de ácidos grasos, a lo sumo, con 14 átomos de carbono y especialmente los de 10 a 12 átomos, se encuentran en proporción de un 30% en peso, entonces los productos sulfonatos se ablandan ya a
- 25.



308113

unos 45°C, y a esta temperatura pueden ser elaborados en instalaciones continuas. Al aumentar el número de carbonos de los radicales de ácido graso, aumentan también las temperaturas mínimas. Un ácido sulfónico que tenga, por lo menos, un 90% de radicales

5. de ácido graso con  $C_{16}$  o respectivamente con  $C_{18}$ , por ejemplo, el éster del ácido esteárico hidrogenado, se trabaja a temperaturas, por lo menos, de 50°C, o mejor, por lo menos, de 55°C. La temperatura de la pasta de ácido sulfónico antes de la adición del agente de blanqueo, no debe pasar de los 70°C, y aún mejor de los

10. 65°C.

El agente de blanqueo se carga en solución o respectivamente en suspensión del 10 al 70%, o mejor del 15 al 60%. En caso que se utilicen suspensiones de agentes de blanqueo no disueltos, la concentración de las mismas no debe sobrepasar el

15. 45% en peso, o mejor el 35% en peso.

En lugar de agua oxigenada puede adicionarse también cualquier sustancia que, bajo las condiciones de la reacción, de lugar a la formación de agua oxigenada; a estas sustancias pertenecen las sales citadas al principio de la patente primitiva nº 277.452, o bien los productos de adición de peróxido de hidrógeno con sustancias orgánicas. Además pueden ser cargados, como agentes de blanqueo, cloritos, cloratos y percloratos, tanto los correspondientes ácidos libres, como sus anhídridos, cuyas cantidades han de ser equivalentes a las de  $H_2O_2$  dadas antes.

20.

Es conveniente, que todos estos agentes de blanqueo se añadan en presencia de agua en cantidad tal, que la mezcla (determinada por cálculo) del exceso de  $SO_3$  existente en el ácido sulfónico y el agua añadida, contenga del 30 al 90% en peso o mejor del 40 al 85% de  $SO_3$ . Estos valores se refieren a las cantidades de  $SO_3$  y  $H_2O_2$  existentes al iniciarse el blanqueo. Si

25.



308113

en los agentes de blanqueo existen componentes combinados de  $SO_3$  (cationes de sales), las cantidades de  $SO_3$  empleadas en la formación de sales no se incluyen en el cálculo.

- Como agentes neutralizadores se emplean bases inorgánicas u orgánicas, como por ejemplo los carbonatos o bicarbonatos que pueden ser de amonio, sodio, potasio, magnesio o de aminas orgánicas o alcoilaminas con 1 a 6 átomos de C. Entre las aminas se han de citar como de utilización preferente, las mono-, di- o tri-etanol-aminas. Los agentes neutralizadores pueden emplearse en soluciones acuosas a concentraciones del 1 al 30%, con preferencia, del 3 al 20% en peso de agente neutralizador. Si los agentes neutralizadores mismos, con líquidos, p. ej. las alcoil-aminas citadas, pueden ser adicionadas tal cual, esto es, no en forma de solución acuosa.
5. El valor del pH, próximo a 4, ajustado antes de empezar la segunda fase del blanqueo, corresponde a la neutralización de cerca del 75% de la totalidad del ácido sulfónico. Es posible no obstante, neutralizar más, p. ej. hasta un valor del pH, por lo menos de 5 o a lo menos 6. En la segunda fase de blanqueo, el efecto de blanqueo es independiente del valor del pH, por lo que se puede ajustar dicho valor hasta 11. Sin embargo, se neutraliza ventajosamente, en la zona de neutralidad, hasta un valor de pH, p. ej. de 6 a 8.
10. El agente de blanqueo utilizado en la 2ª fase puede ser añadido, bien junto con el agente neutralizador o bien después de este. Para la 2ª fase, no todos los agentes de blanqueo aplicables en medio ácido son igualmente utilizables; ante todo entran en consideración, el agua oxigenada o los compuestos que la generan bajo las condiciones del blanqueo y además el ácido hipocloroso o sus sales.
15.   
20.   
25.



308113

Si se trabaja con ácido hipocloroso o sus sales, se recomienda efectuar el blanqueo a temperaturas de 10 a 70°C, o mejor de 20 a 60°C. Si se trabaja con agua oxigenada, se recomienda blanquear a temperaturas más elevadas, de 50 a 100° o de 50 a 80°.

5. La cantidad de agentes oxidantes que se han de emplear en la segunda fase de blanqueo puede ser tan elevada como la que se utiliza en la primera fase, no obstante, también puede ser mayor, y estar situada entre los límites del 2 al 6% en peso de  $H_2O_2$ , o respectivamente, de cantidades equivalentes de otros medios de blanqueo.

10. Puede darse el caso de que, en el momento de la neutralización, el agente de blanqueo empleado en la primera fase no haya sido consumido por completo. Caso de que en la segunda fase se emplee un agente de blanqueo distinto, que reaccione con el de la primera fase, por mtua oxidación o reducción, se empleará el de la segunda fase en cantidad proporcionalmente mayor.

15. La duración de la segunda fase de blanqueo puede oscilar entre diversos límites. Se comprende que el tiempo mínimo de blanqueo depende de la calidad del primer blanqueo del material, de la concentración en sulfonato, de la cantidad y clase de agente de blanqueo utilizado y de la temperatura de blanqueo.

20. En general, varía de 5 a 10 minutos. Por supuesto, la duración de esta segunda fase de blanqueo puede aumentarse a voluntad. Prácticamente, el control de la duración de esta segunda fase no tiene mayor importancia porque, generalmente, el ácido sulfónico, adicionado con los agentes neutralizadores y de blanqueo, se introduce en depósitos. Estos depósitos, especialmente con métodos técnicos de trabajo, sirven también como recipientes de almacenaje, en los que el material adicionado con agente de blanqueo es dejado en reposo y en ellos, sin más, se verifica el blanqueo.

308113



en el transcurso de 12 a 24 horas.

El procedimiento de blanqueo descrito es especialmente apropiado para la elaboración continua. Para ello puede emplearse la instalación de la figura adjunta. En los depósitos 1, 2, 3, y 4 se encuentran; el producto sulfonato a blanquear de la segunda fase y el agente neutralizador. El producto sulfonado y el agente de blanqueo de la primera fase se llevan, a través de las bombas 5 y 6 a un dispositivo mezclador 9. El producto sulfónico mezclado con el agente de blanqueo, pasando por el intercambiador de calor 10 y un depósito calentable 11, llega a un segundo mezclador 12 en el cual, mediante las bombas dosificadoras 7 y 8, se introducen el agente neutralizador y el de blanqueo de la segunda fase. Una parte del compuesto sulfónico, adicionado de agente de blanqueo de la primera fase, es devuelto al mezclador 9, con lo que la proporción entre el retorna parcialmente blanqueado y el sulfonato sin blanquear puede quedar entre los límites 9 : 1 a 1 : 1 y mejor de 5 : 1 hasta 2 : 1.

El compuesto sulfónico adicionado con agente de blanqueo, puede ser retornado al mezclador 9, bien sea al salir del intercambiador de calor 10 o bien a la salida del depósito 11. El producto que sale del segundo mezclador 12 llega al depósito colector 14, cuyas dimensiones están calculadas de tal modo, que se obtenga un tiempo de retención suficiente para el blanqueo en la segunda fase.

Hasta ahora no se ha descrito la causa responsable de las dificultades técnicas, expuestas al principio, que aparecen al actuar el agua oxigenada sobre ácidos sulfónicos del tipo del éster del ácido esteárico sulfonado, hidrogenado. El especialista, pues, dado el estado de la técnica, no podía obtener indicación

308113



alguna sobre como debía blanquear tales ácidos sulfónicos de un modo técnicamente utilizable.

EJEMPLOS

5.

EJEMPLO 1.

10. Como material de partida se utilizó el producto de la sulfonación del éster metílico del ácido esteárico, endurecido ( $R^o$  de yodo = 0,3), que según datos de la pat. 279.868, fue obtenido por sulfonación escalonada mediante vapores de anhídrido sulfúrico, diluido con un gas inerte a temperaturas crecientes, de modo que el producto en sulfonación fue mantenido al final a temperaturas de  $75^{\circ}$  a  $75^{\circ}C$ . El grado de sulfonación del producto alcanzó 95%; contenido de  $SO_3$  libre : 7%.

15. Este producto sulfonato precisó para su blanqueo, una adición de 3,5% en peso de  $H_2O_2$ . Por adición de esta cantidad en forma de solución acuosa al 40%, se formó una masa sólida. Esta solidificación puede evitarse si el producto sulfonado, antes de añadir el  $H_2O_2$  se calienta a  $75-80^{\circ}C$ , aunque la fuerte reacción isotérmica ya no puede dominarse, y al subir la temperatura a más de  $100^{\circ}C$ . se forman productos de descomposición de color oscuro.

20. El producto sulfonado fué sometido, no obstante a blanqueo continuo en el conjunto de aparatos descritos, del modo siguiente, en el que todos los datos de cantidades se refieren a las cantidades en peso cargadas en una hora. 2060 gr. del producto sulfonado, enfriado a  $50^{\circ}$  en el mezclador 9, fueron adicionados con 105 gr. de  $H_2O_2$  al 40% (contenido en  $SO_3$  de la mezcla hipotética de  $SO_3$  y de  $H_2O_2$  = 70% en peso). En el intercambiador de calor 10 la mayor parte del calor de reacción es evacuada, con lo que el producto parcialmente blanqueado abandona el intercambiador con

308113



- una temperatura de 50°C. Paso luego al depósito intermedio II, en el cual fue calentado a 60° en 10 minutos y al salir del depósito fue neutralizado con lejía de sosa cáustica a 6,5%. La pasta así obtenida a una temperatura de 45°C, fue adicionada con un 5% en peso de una solución acuosa conteniendo el 13% en peso de  $\text{ClO}_2\text{Na}$ , y de aquí conducida al depósito colector. En la solución neutralizada, conteniendo un 5% de sustancia tenso-activa, dispuesta en el tintómetro Lovibond, en una cubeta de 4", después de la neutralización o respectivamente, después del segundo blanqueo, se determinaron los siguientes valores calorimétricos:
- Amarillo: 12 respect. 2,0, Rojo: 2,5 resp. 0,2, Azul: 0,0 r. 0,0

EJEMPLO 2.

- Como sustancial inicial se utilizó el producto de la sulfonación de una mezcla (N° de I = 0,2) de 80% del éster metílico del ácido esteárico y 20% del éster metílico del ácido graso endurecido del aceite de coco. El producto sulfonado obtenido de modo análogo a lo descrito en el ejemplo 1, conteniendo un 7% en p. de  $\text{SO}_3$  en exceso, se enfrió a 50% y blanqueado como a continuación se indica, empleando la instalación de aparatos antes descrita, refiriéndose todos los datos de cantidades a cargas por hora.
- A 2060 gr, del producto sulfonato se añadieron, en el mezclador 9 105 gr. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 40% (Contenido en  $\text{SO}_3$  de la mezcla hipotética de  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 70% en peso). En el mezclador se introdujo, además, una corriente derivada del producto sulfonado, ya adicionado de agente de blanqueo y enfriado, siendo esta corriente derivada 2,5 veces mayor que la cantidad de mezcla de producto sulfonado y agua oxigenada introducida. Variando esta proporción de mezcla, la temperatura del producto al salir del mezclador se mantuvo entre 80 y 85°C. El producto pasó luego al intercambiador de calor



308113

- 10, en el que fué enfriado a 60°. Una parte del producto que sale del intercambiador de calor fué retornado al mezclador 9; el resto áso al depósito intermedio 11, en el que fué mantenido a 50° durante 10 minutos. Al salir de allí, el producto se neutralizó
5. con una lejía de sosa cáustica al 6,5%, y luego se le adicionó un 5% en peso (referido a la sustancia tenso-activa existente en la pasta de sulfonado) de una solución conteniendo un 13% de ClO<sub>2</sub>Na. Después la pasta pasó a un recipiente colector calentable en donde se mantuvo 3 horas a 50°C. Inmediatamente después de la
10. neutralización o, respectivamente, una vez terminado el blanqueo, se determinó el valor calorimétrico, de una solución conteniendo un 5% de sustancia tenso-activa, dispuesta en una cubeta de 4", en el tintómetro Lovibond.
- Amarillo: 18 resp. 2,0, Rojo: 3,0 resp. 0,5, Azul: 0,0 resp. 0,0.

= . =



308113

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana N° H 51 383 IVb/12 del 15 de enero de 1964.

5.
  1. Procedimiento continuo para blanquear productos de sulfonación ácidos, obtenidos por transformación de ésteres de ácidos grasos, cuyos radicales de ácido graso constan, por lo menos, de 70% o mejor 90% de aquellos que tienen 16 y/o 18 átomos de carbono por radical, mediante vapores de anhídrido sulfúrico diluidos en gas inerte, en presencia de disolventes y/o de aductor para anhídrido sulfúrico, empleando una cantidad de  $SO_3$  de 1,1 hasta 1,7, con preferencia 1,2 hasta 1,5 moles de  $SO_3$  por radical de ácido graso, caracterizado porque los productos sulfónicos fluidificados de 45° a 70°C son adicionados en una primera fase, con un agente de blanqueo en la proporción de un 4% del peso del producto sulfonado, y que está integrado por una solución o suspensión acuosa de, agua oxigenada, cloritos, cloratos o percloratos, sustancias que se aplican de 10 hasta 70%, con preferencia de 15 a 60% en peso y después, se blanquea manteniendo temperaturas que no pasen de 100°C, y mejor aún de 85°; luego, al producto sulfónico parcialmente blanqueado, se le añade una cantidad tal de agente neutralizador, que una solución acuosa al 5% de la pasta obtenida tenga un pH 4, para luego, en una segunda fase, llevar a término el blanqueo con agua oxigenada o hipoclorito a temperaturas de 10 hasta 100°C.



308113

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de las sustancias de blanqueo insolubles, empleadas en forma de suspensiones en la primera fase de blanqueo, no debe sobrepasar de un 45% en peso, y con preferencia un 35% en peso.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de solución o de suspensión de agente de blanqueo añadida a la primera fase, asciende por lo menos a 0,2%, ventajosamente a 0,3, con máximo a 3% y mejor, todo lo más a 2,5% del peso del producto sulfonado ácido.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la primera fase, la temperatura, antes de la adición del agente de blanqueo, no pasa de 65°C, o mejor de 60°C.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad y concentración del agente de blanqueo añadido en la primera fase se han de ajustar de tal modo, que el anhídrido sulfúrico libre, del producto sulfonado y el agua añadida con la solución o suspensión del agente de blanqueo, forme, antes de iniciar este, una mezcla hipotética de  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del 30 al 90%, con preferencia del 40 al 85% en peso de  $\text{SO}_3$ .

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque después de la primera fase de blanqueo se añade una cantidad de agente de neutralización suficiente para tener un valor de pH inferior a 11, preferentemente en el ámbito de 6 a 8.

308113



7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la segunda fase se emplea el agua oxigenada o el hipoclorito, como agente de blanqueo.
5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como primera materia de carga se mezclan productos sulfonados ácidos con un agente de blanqueo y con un producto sulfónico ya adicionado de agente de blanqueo, se elimina por lo menos, una parte del calor de reacción liberado por el blanqueo, añadiendo después el agente neutralizador y el agente de blanqueo para la segunda fase.
15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el producto sulfónico ya adicionado con agente de blanqueo, antes de su mezcla con el ácido sulfónico cargado como materia prima y con el agente de blanqueo, se le extrae, por lo menos, una parte del calor de reacción liberado por el blanqueo.
20. 10. Procedimiento continuo para blanquear productos de sulfonación ácidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 14 de enero de 1965.

P. a.

JAIME ISERN

p. p.