

23 JUL 1966



A 3 2 5 7 8

P.- 328.934

U.S. Serial No 477.228 and  
No 448.827.

328934

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta 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 9 de julio de 1.966, con el número 328.934

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:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SULFONATOS DE ALQUENILOS SUPERIORES"

=====  
Esta invención se refiere a la producción de ácidos sulfónicos y, más particularmente, a la producción de detergentes.

5 La sulfonación de las alfa--olefinas de larga cadena que tienen, por ejemplo, unos 12 a 20 átomos de carbono, seguida de la hidrólisis y neutralización para la obtención de sales de ácidos alquenosulfónicos e hidro





canosulfónicos. El resultante producto neutralizado posee un poder detergente relativamente bajo. Dicho poder detergente puede mejorarse hasta cierto punto mediante la "desoleificación" para extraer cierta cantidad, por ejemplo, entre un 15 y 25%, con relación al contenido total orgánico, de materia insoluble en agua. Dicha desoleificación es un proceso costoso y derrochador y su empleo aumenta sensiblemente el costo del material detergente y la inversión de capital necesaria para la fabricación del detergente.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, se ha perfeccionado un proceso que permite obtener un detergente altamente eficaz, sin necesidad de una operación de desoleificación, directamente a partir del producto de sulfonación de una olefina. Este proceso es sumamente económico y se presta para una eficiente y continua operación con una inversión relativamente baja de capital.

Una característica de esta invención se refiere al empleo de ácido sulfúrico concentrado para el tratamiento de un producto de sulfonación de una olefina. El tratamiento con ácido sulfúrico, de acuerdo con esta invención, se ha observado que reduce considerablemente la proporción de materia orgánica soluble en pentano e insoluble en agua con respecto al material detergente orgánico activo del producto, o sea que disminuye esta proporción en más de la mitad por ejemplo en más de un 75%. El grado de reducción dependerá, en iguales circunstancias, de la cantidad de alcanos no reactivos y de otras clases de materiales saturados o no reactivos presentes como impurezas en la olefina inicial. Por ejemplo, si la mezcla



de olefina inicial posee una baja concentración de alcano, la proporción entre el material orgánico soluble en pentano e insoluble en agua (a menudo denominado "aceite libre") y el material detergente orgánico sulfonado activo en el producto resultante es generalmente menor de 1:10 y, preferiblemente, menor de 0,7:10, por ejemplo, entre los límites de 0,2:10 y 0,7:10, y el producto puede usarse directamente, después de un simple tratamiento con base, como detergente de propiedades iguales, o mejores, que las de los detergentes comerciales normales, sin someterlo a ningún tratamiento de desoleificación. Cuando la proporción previamente mencionada (entre el aceite libre y el detergente activo) se calcula a base de los materiales no alcánicos del aceite libre, es aún más baja, puesto que los alcanos no reactivos, que parecen pasar por el proceso sin cambio esencial, constituyen generalmente una porción sustancial del aceite libre total de los productos de esta invención.

Se ha observado también que el proceso de esta invención es aplicable a las mezclas de alimentación de olefinas cuyo contenido de alcanos así como de otras clases de materiales saturados o no reactivos es relativamente alto, para la obtención de productos que son sorprendentemente efectivos como detergentes, a pesar de que contienen grandes cantidades de aceite libre. Aunque la presencia de alcano sin reaccionar en el producto reduce las cualidades espumantes del detergente, no tiene ningún efecto perceptiblemente perjudicial en cuanto a su poder detergente. En estos productos, la proporción entre la cantidad de materiales no alcánicos en el aceite libre y



la cantidad de material detergente sulfonatado activo, es muy pequeña, o sea más o menos como la proporción correspondiente en los productos detergentes hechos de cortes o fracciones de olefinas más puros. El descubrimiento de la tolerancia del producto con respecto a los alcanos permite usar mezclas de olefinas relativamente impuras y, por tanto, más económicas, como materiales de alimentación. Efectivamente, debido a sus características espumantes más bajas, estos productos detergentes son especialmente adecuados para usarlos en muchas clases de máquinas de lavar ropa automáticas.

El producto se distingue por sus características y propiedades generales, por cuya razón, es especialmente apropiado para la preparación de fórmulas de composiciones detergentes. Como ya se indicó, dicho producto exhibe muchas ventajas técnicas, incluso una eficacia detergente muy recomendable, junto con otras características especiales, tales como su poder espumante, potencia o aptitud emulsificadora, etc.

Generalmente, la olefina o el alqueno pueden ser un hidrocarburo insaturado alifático que contiene entre unos 5 y 30 átomos de carbono y cuya estructura es  $R_1CH=CHR_2$ , en que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado previamente dado. Pueden usarse mezclas que contienen alcanos de diversos pesos moleculares, o sean mezclas que contienen alquenos primarios de cadena lineal. Entre los alquenos satisfactorios para usarlos en el proceso de sulfonación pueden mencionarse amileno, hexeno, noneno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, docoseno, pentacoseno y otros semejantes, así como las mezclas de



dichos alquenos.

Un alqueno preferible para usarlo con la presente invención es un alqueno u olefina con una unión o enlace terminal doble y una estructura de cadena principal esencialmente acíclica que contenga como entre 8 y 25 átomos de carbono en la molécula. Estas alfa-olefinas o 1-olefinas pueden consistir esencialmente de un sólo compuesto o mezclas de dichos compuestos, aunque la mezcla de alimentación de olefina puede contener también olefinas secundarias o internas, diolefinas, olefinas cíclicas, aromáticos, naftenos y, como se indicó previamente, alcanos. Las mono-olefinas cuya estructura es  $R_1CH=CHR_2$  (en que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado dado previamente) constituyen preferiblemente por lo menos un 3/4, o mejor aún, más de un 5/6 y aun mejor todavía, un 9/10 de la mezcla de alimentación. Los mejores resultados obtenidos hasta ahora se observan cuando la alfa-olefina (en que  $R_2$  es H) constituye la mayor proporción, como por ejemplo, el 70% y, preferiblemente, el 90%, por lo menos, de la mezcla de alimentación. Una mezcla de alimentación, especialmente preferible, de olefinas contiene entre 12 y 21 átomos de carbono por molécula y produce sulfonatos de alqueno que poseen excelentes cualidades detergentes. Se han obtenido especialmente buenas características espumantes y detergentes empleando mezclas de alimentación cuyo contenido de alfa-olefina consiste esencialmente de compuestos con 15 a 18 átomos de carbono. Los sulfonatos de olefina preparados con mezclas de alimentación de olefina que contienen apreciables cantidades de olefina, por ejemplo, más de un 15% de olefinas con 19 a 20 átomos de carbono,



no dan tan buenos resultados como los preparados del corte C15-C18.

5                   Generalmente, los materiales de alimentación de alqueno u olefina pueden derivarse por deshidratación de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, o de hidrocarburos halogenados, por medio de la deshalogenación, o bien de hidrocarburos saturados por medio de craquización o deshidrogenación catalítica o, por la polimerización de olefinas, tales como etileno, butileno, propileno y otras sustancias análogas. Materiales particularmente satisfactorios pueden obtenerse también mediante la craquización de cera de petróleo o la polimerización catalítica del etileno. Estos últimos procedimientos producen esencialmente compuestos acíclicos de cadena lineal, los cuales, por medio de la sulfonación y neutralización se convierten en sulfonatos de alqueno fácilmente biodegradables. Otro método para la obtención de alqueno consiste en la deshidratación de alcoholes grasos de cadena larga.

20                   La reacción inicial de la sulfonación requiere, ventajosamente, el tratamiento de olefina con trióxido de azufre, el cual puede efectuarse de la manera aceptada en la práctica, tal como la alimentación de una corriente de trióxido de azufre altamente diluído con gas inerte, (como por ejemplo SO<sub>3</sub> con una proporción molar  $\sqrt{\text{volumen}}$  entre 5:1 y 100:1 y, preferiblemente, de más de 10:1, o sea 50:1 a 20:1) en contacto con una corriente de la mezcla de alimentación de olefinas. En la realización preferible, cuya sulfonación se efectúa directamente con SO<sub>3</sub> en lugar de un complejo de éste, la razón o relación molar del SO<sub>3</sub> y la olefina es, ventajosamente, de aproxima-



damente 1:1; o sea aproximadamente un mol de  $\text{SO}_3$  es absor-  
bido por cada mol de la alimentación de olefinas. Si la  
proporción o relación molar es de 1,3:1 la cantidad de  
ácido sulfónico del producto intermediario, antes del tra-  
tamiento con ácido sulfúrico, es algo mayor que la obteni-  
da para relaciones de 1:1, pero el producto final es de  
un color considerablemente más oscuro. Queda también den-  
tro del ámbito de esta invención el uso de proporciones  
molares entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina substancialmente meno-  
res de 1:1, como por ejemplo 0,5:1; con estas relaciones  
o proporciones se cree que el producto final, después del  
tratamiento con ácido sulfúrico, contiene probablemente  
sulfatos de alquilos superiores en apreciables cantidades  
y, por consiguiente, algo distintos, químicamente, del  
producto final obtenido según las proporciones molares de  
aproximadamente 1:1.

Entre los gases inertes que pueden emplearse  
para la dilución del trióxido de azufre, mencionaremos el  
aire y el nitrógeno, los cuales son preferibles, así como  
el bióxido de carbono, bióxido de azufre, hidrocarburos  
parafínicos de bajo peso molecular, etc. El trióxido ga-  
seoso de azufre puede obtenerse evaporando trióxido de  
azufre líquido estabilizado, o bien usando gas de conver-  
tidor obtenido con un quemador de azufre. Puede usarse  
con este objeto  $\text{SO}_3$  sin diluir a presiones subatmosféri-  
cas bajas que correspondan a las presiones parciales de  
 $\text{SO}_3$  de las mezclas diluyentes de  $\text{SO}_3$ .

Cuando se usa trióxido de azufre líquido como  
agente sulfonador, es preferible usar un líquido diluyen-  
te, tal como bióxido de azufre, tetracloruro de carbono,



hexano, etc., para reducir a un mínimo el recalentamiento local e impedir reacciones secundarias indeseables, tales como la oxidación y la polimerización.

5 Al efectuar la reacción inicial entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina, es conveniente mantener un íntimo contacto entre el suministro de  $\text{SO}_3$  gaseoso y la olefina. Esto puede efectuarse convenientemente en forma continua exponiendo al  $\text{SO}_3$  uno o ambos lados de una película delgada y fluuyente de olefina pasando por ejemplo, la película delgada de olefina hacia abajo de la pared de un tubo, por cuyo interior se inyecta el  $\text{SO}_3$ . En otro tipo de reactor, la olefina pasa continuamente por una zona anular entre la superficie externa de un rotor cilíndrico y la pared interna de un recipiente cilíndrico coaxial con aquél, mientras el  $\text{SO}_3$  diluido se inyecta en la zona al través de muchas entradas espaciadas a lo largo de la longitud y en torno de la circunferencia de dicha zona. Alternativamente, el  $\text{SO}_3$  puede inyectarse en un baño predominantemente líquido de olefina mantenido bajo condiciones de vigorosa agitación o turbulencia, o bien pueden dispersarse finas gotitas de la olefina en una corriente gaseosa de  $\text{SO}_3$  y gas inerte. Actualmente es preferible la sulfonación continua en vez de la discontinua, porque hasta ahora el procedimiento continuo ha resultado en productos de mejor calidad y eficacia.

20 Durante la reacción inicial entre la olefina y el  $\text{SO}_3$ , la temperatura se mantiene convenientemente a menos de  $60^\circ\text{C}$ ., siendo preferible una temperatura menor de unos  $50^\circ\text{C}$ . prefiriéndose, si es posible, que no exceda de unos  $40^\circ\text{C}$ ., es decir, dentro de los límites entre  $10^\circ\text{C}$ . y



40°C. Es recomendable, generalmente, trabajar a una temperatura en que la materia sulfonada producida por la reacción permanezca en estado líquido. Efectivamente, la selección de una temperatura determinada dependerá, en parte, de la clase de olefinas usadas, puesto que los productos sulfonados con peso molecular más alto, o sean los preparados con olefinas  $C_{20}$ , tenderán a precipitar con más facilidad de la mezcla a bajas temperaturas que los productos sulfonados de peso molecular más bajo, como los hechos con olefinas  $C_9$ . Por lo general, es preferible usar una temperatura tan baja como sea posible, o sea a unos 5°C., o menos aún, sobre la temperatura a que ocurre la congelación o precipitación. Debido a que la reacción entre el  $SO_3$  y la olefina es exotérmica, conviene usar medios adecuados para el enfriamiento; así, el enfriamiento puede efectuarse pasando el medio enfriador, tal como agua, por una envolvente o camisa que rodea el reactor tubular en que ocurre la reacción entre el  $SO_3$  y la olefina.

El efluente gaseoso que sale del reactor después del contacto entre el  $SO_3$  y la olefina está, por lo general, casi libre de  $SO_3$  y consiste casi completamente de gas inerte, junto con una pequeña cantidad de  $SO_2$  y cierta cantidad de mezcla de reacción arrastrada.

El producto de la reacción inicial de la sulfonación (en adelante denominada, para mayor conveniencia, "Mezcla Etapa I") es generalmente una materia viscosa de color café oscuro que tiene un aspecto semejante al de una barra de chocolate derretida. Mezclas típicas de la Etapa I, preparadas según una proporción molar de 1:1, en



tre  $\text{SO}_3$  y olefina contiene alrededor de 35 moles % aproximadamente, de ingredientes activos (basados en moles de olefina y medidos por valoración de la mezcla ácida con una solución patrón de bromuro de cetil trimetilammonio); al ser calentados con cáustica acuosa, para efectuar la neutralización de los ácidos sulfónicos e hidrólisis, por apertura del anillo, de algunas de las sulfonas, esta proporción aumenta hasta aproximadamente 70% o más. La reacción de neutralización e hidrólisis necesita un tiempo considerable; si el producto de la sulfonación se calienta con hidróxido de sodio acuoso durante un período más corto, por ejemplo, una media hora, a  $98^\circ\text{C}$ ., para obtener un material que tenga un pH neutro o básico, dicho pH cambia al ser almacenado el producto, el cual puede ponerse fuertemente ácido si se deja así durante varios días.

Al calentar una mezcla típica de la Etapa I, por ejemplo, a una temperatura entre 90 y  $100^\circ\text{C}$ ., durante 20 minutos, con el fin de aumentar el rendimiento de ingrediente activo, no hay aumento perceptible del rendimiento.

Según el proceso preferible de esta invención, el ácido sulfúrico se incorpora en la mezcla de la Etapa I. Convenientemente, el ácido sulfúrico se suministra como una corriente separada siendo añadido en forma de una solución acuosa, (por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico al 60%) o como ácido sulfúrico del 100% o en forma de oleum (por ejemplo, oleum de 65%). Un oleum de 20% ha dado excelentes resultados, así como también el ácido sulfúrico suministrado como solución de 90 ó 97%; estas últi



mas soluciones son preferibles al oleum, debido a que los materiales son más económicos de utilizar y también debido a que producen productos de color más claro. La cantidad más adecuada de ácido sulfúrico incorporada en esta etapa del proceso depende de las condiciones de la reacción en dicha etapa, así como durante la etapa inicial. Generalmente, la cantidad de ácido sulfúrico que se añadirá varía entre los límites de 2 a 300 partes, en peso, por cada 100 partes de la mezcla de la Etapa I. En el caso de estas mezclas hechas con 0,8 - 1,2 moles de  $SO_3$  por mol de olefina, la cantidad de ácido sulfúrico que debe añadirse será, preferiblemente, entre 2 y 100, ó sea 2 a 50 partes en peso, por 100 partes en peso, de la mezcla de la Etapa I. Aun cuando se emplea una solución acuosa de  $H_2SO_4$  de 60%, la cantidad de agua suministrada con el ácido añadido es pequeña, o sea menos del 10% del peso de la mezcla de la Etapa I; en el procedimiento preferible es menos de un 5% y, generalmente, menos de un 3%. Así, el tratamiento con ácido sulfúrico se efectúa en condiciones sustancialmente no hidrolizantes, en contraste con el tratamiento en un medio acuoso diluido.

El tratamiento con ácido sulfúrico se efectúa preferiblemente a una temperatura suficiente para conservar la mezcla en un estado fluyente. Las temperaturas pueden ser, por ejemplo, entre unos 10 y 100°C., preferiblemente, entre unos 25° y 60°C. La duración del tratamiento con ácido sulfúrico es, convenientemente, relativamente corta, preferiblemente, de menos de una hora, y los mejores resultados se obtienen con períodos menores de 20 minutos, por ejemplo, de 5 minutos y aun menos. Se han obtenido



buenos resultados aun insertando el ácido sulfúrico en la mezcla de la Etapa I menos de un minuto antes de poner la mezcla en contacto con un agente alcalino neutralizador (v. gr. exceso de NaOH acuoso); en un experimento, la mezcla de la Etapa I se mezcló con el ácido sulfúrico y se calentó a unos 55°C. durante un período de unos 13 segundos y después se neutralizó directamente.

La adición del ácido sulfúrico puede efectuarse en cualquier aparato adecuado, preferiblemente en uno en el que los ingredientes se mezclen entre sí rápida y completamente. Un método recomendable para la operación continua consiste en alimentar la mezcla de la Etapa I y el ácido sulfúrico a un circuito de recirculación. Este circuito tubular puede ser continuo con su entrada en un punto por donde los ingredientes son alimentados continuamente (preferiblemente una bomba a la cual se le suministran continuamente la mezcla de la Etapa I y el ácido sulfúrico) y una salida en otro punto por la cual el producto se extrae continuamente, siendo las proporciones o caudales totales de alimentación y de extracción (las cuales son casi iguales) cada una sólo una fracción (o sea menos de 1/5) de la proporción a que la mezcla pasa por el circuito; de este modo, el material recircula muchas veces por dicho circuito y la composición del material extraído es substancialmente igual a la del material que circula por el circuito. El tratamiento con ácido sulfúrico es una reacción exotérmica; si así se desea, el material puede enfriarse dentro del circuito de recirculación. También se obtuvieron buenos resultados al inyectar el ácido sulfúrico en la mezcla de la Etapa I, mientras esta última



se pasaba por el aparato de sulfonación; por ejemplo, cuando se empleaba una torre tubular de película descendente, según se describió previamente, siendo la olefina y el  $\text{SO}_3$  diluido alimentados por la parte superior de un tubo vertical de 6 metros de altura, el ácido sulfúrico se inyectó por un punto situado en la mitad del tubo. Todavía otro método para llevar a cabo el tratamiento consiste en alimentar el ácido sulfúrico y la mezcla de la Etapa I a una bomba situada en el extremo de un tramo de tubo que conduce sin recirculación, a una zona de neutralización.

El aspecto del material tratado con ácido sulfúrico es semejante al de la mezcla de la Etapa I, o sea el de un material viscoso oscuro parecido también a una barra de chocolate derretida.

Después del tratamiento con ácido sulfúrico, el cual, según se indicó previamente, puede ser muy breve, el material tratado se alimenta, preferiblemente, en contacto directo con un material básico, a fin de neutralizarlo. No obstante, está dentro de los límites más amplios de esta invención, el dar al material un tratamiento intermedio, preferiblemente, un tratamiento térmico, el cual puede efectuarse en un medio acuoso, con anterioridad a la neutralización. Así, después del tratamiento con ácido sulfúrico en condiciones no hidrolizantes y en presencia de una pequeña cantidad de agua, o sin ella, el material puede mezclarse con agua o con ácido sulfúrico diluido, u otro ácido, y calentarse (a  $100^\circ\text{C}$ ., atmosférica) antes de neutralizarlo por contacto con un material básico.

El tratamiento con base puede efectuarse de



manera continua o discontinua. Convenientemente, puede realizarse mezclando completamente el producto ácido con un material básico y agua, por ejemplo, con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10, 20, 30, 40 ó 50% y manteniendo la mezcla, convenientemente, a una temperatura elevada y superior a 60°C., como, por ejemplo, entre 65 y 200°C., aproximadamente, (usando presiones superatmosféricas para las temperaturas más altas, si es necesario), preferiblemente entre aproximadamente 90 y 100°C.

5

10 La neutralización del material tratado con ácido sulfúrico se completa con mayor rapidez que la de las mezclas de la Etapa I previamente descritas. Pueden emplearse períodos de menos de una hora para la neutralización, como por ejemplo, media hora o menos, sin peligro de la autoacidificación gradual del producto durante su almacenamiento.

15

20 Generalmente, el álcali se usa en tal cantidad que el pH de la resultante solución acuosa es como de 10, o más; esto facilita más el control de la producción, que el uso de una cantidad precisamente suficiente para la obtención de un pH de 7 u 8. Si el tratamiento con ácido sulfúrico se efectúa bajo condiciones tales que se produce un material tratado que tiene un contenido muy bajo de sultona, las condiciones del tratamiento alcalino serán, preferiblemente, menos drásticas; por ejemplo, dicho tratamiento

25

30 alcalino puede efectuarse a la temperatura del medio ambiente y durante cortos períodos de contacto.

El producto obtenido con el tratamiento básico es generalmente un líquido siruposo, si la olefina inicial contiene una apreciable proporción de olefinas con menos de 18 (por ejemplo 15) átomos de carbono. En este



caso, al contrario de lo que ocurre con las pastas o sus-  
pensiones formadas con la neutralización de los ácidos al  
cohilibencenosulfónicos, no hay cantidades perceptibles de  
partículas sin disolver. Con mezclas adecuadas, como, por  
5 ejemplo, las obtenidas de alimentaciones que contienen  
mezclas de olefinas C8-C22 o mezclas de olefinas C15-C18,  
los jarabes viscosos libremente fluyentes y libres de par-  
tículas sólidas, se obtienen aun para contenidos altos de  
materias sólidas (muy por encima de un 40% por ejemplo de  
10 un 60% de sólidos).

A pesar de que se desconoce el mecanismo de  
la reacción de tratamiento con ácido sulfúrico, se cree  
que en el medio de ácido sulfúrico concentrado, las sul-  
15 tonas formadas durante la reacción inicial del  $SO_3$ , pueden  
convertirse en ácido sulfónico activo. Esto ha sido con-  
firmado por el tratamiento con ácido sulfúrico de las sul-  
tonas aisladas de la mezcla de la Etapa I. Se ha observa-  
do, que el tratamiento con ácido sulfúrico convierte en  
20 ingrediente aniómicamente activo aún a las sultonas que  
son casi completamente resistentes al tratamiento alcali-  
no caliente. Estos mismos estudios demuestran que el tra-  
tamiento con ácido sulfúrico reduce sensiblemente la can-  
tidad de sulfonatos de hidroxialcano, generalmente insolu-  
bles e inactivos, que se forman ordinariamente en el tra-  
25 tamiento básico de la mezcla de la Etapa I. El análisis  
infrarrojo de la mezcla de la Etapa II (congelada a la  
temperatura del hielo seco y acetona, inmediatamente des-  
pués de su preparación y antes de su neutralización) indi-  
ca que ésta contiene una proporción relativamente alta de  
30 sultonas delta y que hay sólo pequeñísimas cantidades de



sul-tonas gama, si es que hay alguna, siendo la proporción entre sul-tonas delta y gama muy superior a 1:1, por ejemplo, más de 3:1 y, preferiblemente, superior a 4:1; esto fue confirmado por estudios en que las diversas sul-tonas fueron recuperadas por extracción. Asimismo, la conversión de olefina sin reaccionar de la mezcla de la Etapa I a productos que contienen azufre, ocurre probablemente durante el tratamiento con ácido sulfúrico; los hidrocarburos no sulfonados presentes en el producto neutralizado tienen un porcentaje mucho más bajo de olefina que los hidrocarburos presentes en la mezcla de la Etapa I hidrolizada y neutralizada. De todos modos, el producto tratado con ácido sulfúrico da, después del tratamiento neutralizante, un material que tiene una proporción mucho más baja de aceite insoluble y, más importante aún, el producto neutralizado obtenido con el tratamiento con ácido sulfúrico puede usarse directamente como material detergente altamente activo sin necesidad de ningún paso de desoleificación.

Otra ventaja del proceso de esta invención consiste en que en el tratamiento con ácido sulfúrico, el cual se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de agua o, sin ella, la mezcla de la reacción es mucho menos corrosiva que las mezclas que contienen ácido sulfúrico en las cuales hay presentes grandes cantidades de agua. Esto permite efectuar el tratamiento con ácido sulfúrico en aparatos de acero ordinarios. Además, la mezcla de reacción está, por lo general, perceptiblemente libre de HCl u otros cloruros corrosivos.

Los productos de neutralización obtenidos de



acuerdo con esta invención contienen generalmente pequeñas proporciones de hidroxisulfonatos, los cuales pueden estar presentes debido a la incompleta conversión de sulfona durante el tratamiento con ácido sulfúrico y la resultante hidrólisis de la sulfona a hidroxisulfonato. Las proporciones de hidroxisulfonato son bastante más bajas que las mencionadas en las publicaciones; así, la patente holandesa previamente mencionada, se refiere a la conversión del contenido de sulfones del 65% a hidroxisulfonato; Kaiser y Puschel, Chem. Ber. 97 (1964), página 2929; manifiestan que la sulfona gama se convierte, al ser hidrolizada, en un 67% a sulfonato de hidroxialcano, y la patente británica 983.056 (publicada en febrero 10, 1965) se refiere a un producto que contiene un 40% de sulfonato de hidroxialcano y un 50% de sulfonato insaturado, lo cual concuerda aproximadamente con una conversión del 67% de un contenido de sulfona del 65% a sulfonato de hidroxialcano. Al contrario de los procesos descritos en las publicaciones técnicas, en los que el tratamiento de la mezcla de la Etapa I se efectúa en condiciones esencialmente hidrolíticas, el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, llevado a cabo en condiciones sustancialmente anhidras (según se ilustra en los siguientes ejemplos) resultan en una reducción considerable de la proporción entre el sulfonato de hidroxialcano y el sulfonato de alqueno; generalmente menos de 1/3 (por ejemplo, aproximadamente 1/5) del contenido aniónico activo total es sulfonato de hidroxialcano. El Ejemplo 10 ilustra este punto con toda claridad. (Cuando se emplean ciertas condiciones de tratamiento, según se ilustra en el Ejemplo 11, por ejemplo, el



producto no contiene, sensiblemente, sulfonato de hidroxialcano).

Los estudios concernientes a la escisión oxidante del producto neutralizado, indican que sus sulfonatos de alqueno son predominantemente  $\Delta$ -3,4; por ejemplo, los estudios de escisión oxidante hechos con los sulfonatos de alqueno obtenido por sulfonación, de acuerdo con esta invención, de un corte de olefina que consiste casi completamente de hidrocarburos C18, indican que, del total de sulfonatos de alqueno, aproximadamente entre el 65 y 70% era  $\Delta$ -3,4, aproximadamente entre el 10 y 13% era  $\Delta$ -4,5 y aproximadamente entre el 10 y 13% era  $\Delta$ -2,3.

Como ya se indicó previamente, los hidrocarburos no sulfonados que quedan en los productos de esta invención poseen generalmente un contenido relativamente bajo de olefinas. En los productos típicos preparados con mezclas de olefinas con un contenido bajo de alcano, el contenido de olefina de estos hidrocarburos no sulfonados es bastante menos de un 60% y consiste principalmente de transolefinas, según pudo comprobarse por análisis espectrográfico infrarrojo, y el contenido total de hidrocarburos del producto neutralizado es menos de un 5% aproximadamente (con relación a materia orgánica seca). En el caso de productos hechos con mezclas de olefinas con un contenido más alto de alcano no reactivo, la cantidad total de hidrocarburos del producto neutralizado es correspondientemente más alto, debido a la presencia de parafinas sin reaccionar, y la proporción relativa entre las olefinas y los hidrocarburos totales es, correspondientemente, más baja. Así, en un aceite libre típico (de un producto

23 AGO



neutralizado obtenido de acuerdo con esta invención y que contiene 11,7% de aceite libre basado en el contenido de material aniómicamente activo) los hidrocarburos constituirían más del 80% del aceite libre total, siendo los otros constituyentes intermediarios que contenían azufre, y constituyendo las parafinas la mayor parte de dichos hidrocarburos.

El color del material obtenido de acuerdo con esta invención dependerá, en parte, de las impurezas de la mezcla de alimentación. Algunas de estas mezclas, tales como ciertas ceras de parafina craqueadas y relativamente sin refinar (cuyas mezclas de alimentación, a pesar de ser ricas en alfa-olefinas, contienen considerables cantidades de alcano), cambian su color amarillo original por un color pardo oscuro al entrar en contacto con una sola gota de  $SO_3$  (por 120 gramos de mezcla de alimentación) y producen productos de color oscuro. Este cambio de color ocurre aun cuando la mezcla de alimentación haya sido previamente tratada y decolorada con adsorbentes adecuados. En el caso de las mezclas de alimentación más altamente refinadas, tales como las indicadas en los Ejemplos 2 y 14, pueden obtenerse productos más claros. El color puede mejorarse también incorporando una pequeña cantidad de un antioxidante, como por ejemplo, una cantidad en el margen de 0,01% y 1% aproximadamente, de un antioxidante fenólico, a la olefina, antes o durante la reacción. Así, por ejemplo, añadiendo 3,500 ppm (partes por millón) de "Iphol" (2,6 - d-tert-butilfenol) a una mezcla alimentadora de olefina inmediatamente antes del tratamiento con  $SO_3$ , el color del producto neutralizado



final bajó desde un valor de 950 de la escala Klett (obte  
nido sin la adición de un antioxidante) a un valor de 350  
de esa misma escala Klett. Dentro de los límites de esta  
invención es permisible la adición de un antioxidante a  
5 la mezcla tratada con  $\text{SO}_3$ , por ejemplo en el instante de  
añadir el ácido sulfúrico. Pueden usarse antioxidante que  
reaccionen con el  $\text{SO}_3$ , por ejemplo, alfa-naftol, el cual  
es un antioxidante y reacciona con  $\text{SO}_3$  para formar otro  
antioxidante, a saber, ácido naftol sulfónico. El color  
10 del producto neutralizado puede aclararse también median-  
te la adición de un agente blanqueador. Por ejemplo, el  
producto neutralizado puede tratarse con hipoclorito de  
sodio; alternativamente, otro agente blanqueador oxidante,  
tal como peróxido de hidrógeno puede añadirse a la mezcla  
15 de la Etapa II, antes o después, de la neutralización,  
preferiblemente mientras se controla con cuidado la tempe-  
ratura a menos de  $25^\circ\text{C}$ .; para este objeto puede usarse el  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  (por ejemplo, en una concentración de 35%). Se ha ob-  
servado que el producto blanqueado retiene perceptiblemen-  
20 te su color claro después del tratamiento térmico; siendo,  
a este respecto, es muy superior a los productos resultan-  
tes al blanquear similarmente los productos de olefinas  
sulfonadas de la técnica anterior.

Los ejemplos siguientes tienen por objeto  
25 ilustrar aun más ciertos aspectos de esta invención:

#### Ejemplo I

Mediante el empleo de un reactor tubular pro-  
visto de envolvente o camisa, y cuyo diámetro interno mi-  
30 de 21 mm. y su largo, 6 metros, como primera etapa de sul



fonación, se sulfonó continuamente una mezcla de alqueno cuyo peso molecular promedio era de 228, más o menos, con una mezcla gaseosa que contenía el 4% en volumen de trióxido de azufre en aire. La mezcla alquénica contenía como un 88% de olefinas de cadena recta terminalmente insaturadas y de una longitud de cadena de como de 15 a 20 átomos de carbono ( $C_{15}$ -16%,  $C_{16}$ -14%,  $C_{17}$ -14%,  $C_{18}$ -17%,  $C_{19}$ -21%,  $C_{20}$ -17%, aproximadamente), 6% de olefinas de cadena recta y ramificada e internamente insaturadas, 3% de diolefinas y 3% de alcanos (análisis por espectroscopía de masas).

En la reacción de sulfonación de tipo pelicular, el alqueno se distribuyó como una película descendente por la pared interna del tubo de reacción en su parte superior, y el agente sulfonante gaseoso se inyectó hacia abajo a una alta proporción volumétrica por el centro del tubo de reacción y por su extremo superior. La temperatura de reacción se controló a alrededor de  $52^{\circ}\text{C}$ ., usando agua refrigerante a una temperatura entre  $10$  y  $18^{\circ}\text{C}$ . en la camisa refrigeradora que rodea al reactor y la presión de la reacción fue como de  $0,7 \text{ kg/cm}^2$  man. Unos 18 kgs. por hora de alqueno fueron hechos reaccionar con unos 6,35 kgs. por hora de trióxido de azufre, (relación molar de 1:1 entre el  $\text{SO}_3$  y el alqueno) dispersados en 840 litros minuto de aire cuyo punto de rocío era como de  $-73^{\circ}\text{C}$ . (1 ppm de agua).

La mezcla de la Etapa I del reactor tubular se separaba continuamente de los gases arrastrados por medio de un separador situado en la base del reactor y después se inyectaba continuamente dentro de un circuito de recirculación (del tipo previamente descrito) junto con



3 kgs/hora de oleum de 20% y tanto la mezcla de la Etapa I como el oleum se añadieron continuamente a una bomba situada a la entrada del circuito de recirculación y la mezcla que había dentro de dicho circuito se mantuvo a una temperatura de unos 40°C. El tiempo medio de permanencia de la mezcla dentro del circuito de recirculación fue de unos 2 - 5 minutos; la presión dentro de dicho circuito fue del orden de 0,35 kg/cm<sup>2</sup> man. y el material que salía continuamente de dicho circuito de recirculación se neutralizaba directamente con hidróxido de sodio acuoso y diluido a una temperatura de unos 82 a 93°C, a un pH de 9 a 10. El análisis del producto acuoso siruposo neutralizado indicaba que contenía (sobre una base seca) un 78,3% de detergente aniónico activo, 19,1% de sal inorgánica y 2,1% de materia soluble en éter de petróleo e insoluble en etanol acuoso, lo que indicaba que el grado de conversión del alqueno original a detergente aniónico activo era de aproximadamente 96% en moles. El contraste, la neutralización de la mezcla de la Etapa I efectuada de manera semejante, dio un producto, en el cual el grado de conversión del alqueno a detergente activo fue de un 75% , aproximadamente.

Ejemplo 2

El Ejemplo I se repitió usando ahora un corte de alfa-olefina "C18", el cual era una mezcla de hidrocarburos obtenida por polimerización aniónica de etileno y que contenía 93,9% en moles de olefinas, con la siguiente distribución: 1,4% en moles de C<sub>16</sub>; 87,6% en moles de C<sub>18</sub>; 4,9% en moles de C<sub>20</sub>; 1,2% en moles de parafinas;



4,2% en moles de diolefinas; 0,05% en moles de triolefi-  
nas y 0,7% en moles de aromáticos, (análisis por espec-  
troscopia de masa, como en el Ejemplo I), con un peso me-  
dio molecular de las olefinas igual a 253. La alimenta-  
5 ción del corte de olefina fue a razón de unos 18,5 kgs/  
hora, y la alimentación del trióxido de azufre fue a ra-  
zón de unos 5,9 kgs/hora, (la concentración de  $\text{SO}_3$  en la  
alimentación de aire y  $\text{SO}_3$  fue de aproximadamente  $\text{v.l. } 4\%$  en  
volumen). La temperatura durante la primera etapa de la  
10 reacción fue algo más alta que en el Ejemplo 1. (la tempe-  
ratura de salida del agua refrigerante era de unos  $29^\circ\text{C}$ .).  
En lugar de oleum de 20% se empleó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 90%, el cual  
se suministraba continuamente al circuito de recircula-  
ción a razón de 0,85 kg./hora. El tiempo que permaneció  
15 la mezcla en el circuito de recirculación fue de unos 5  
minutos y la temperatura del material dentro del circuito  
se mantuvo a unos  $46^\circ\text{C}$ . La neutralización se efectuó con  
una solución acuosa de sosa cáustica al 30%, a una tempe-  
ratura de  $116^\circ\text{C}$ . El calor se suministró por inyección de  
20 vapor vivo.

La pasta resultante de dicha neutralización  
tenía un pH de 13,5 y se analizó después de evaporar la  
mayor parte del agua, a fin de determinar el contenido to-  
tal de material no volátil o sólidos (determinados por di-  
25 ferencia después de eliminar el agua por destilación azeo-  
trópica con Skellysolve V, una fracción de petróleo volá-  
til). Este contenido de materia no volátil incluye las sa-  
les inorgánicas, el aceite libre, el alcohol libre y el  
agente superficial activo o tensioactivo. Al efectuar el  
30 análisis, una muestra se mezcló con etanol para precipi-



tar las sales inorgánicas, las cuales se filtraron y se-  
caron a 105°C., se pesaron y se incineraron o calcinaron  
después a 600°C., y se volvieron a pesar; el material fil-  
trado se valoró para determinar el álcali libre. Se sacó  
5 otra muestra con etanol acuoso y después se extrajo repe-  
tidamente con pentano (éter de petróleo). Este último se  
evaporó y el peso del extracto se anotó como "aceite li-  
bre". La proporción del ingrediente activo fue determina-  
da por diferencia, pero su proporción fue verificada por  
10 medio de una valoración normalizada de la mezcla original  
con bromuro de cetil trimetil amonio. El total del conte-  
nido de materia no volátil del producto siruposo neutrali-  
zado fue de 29,1%, incluyendo aproximadamente un 0,6% de  
sales inorgánicas (aproximadamente un 0,5% después de la  
15 incineración); aproximadamente un 1,4% de aceite libre,  
aproximadamente un 0,3% de álcali libre (en forma de NaOH)  
y aproximadamente un 26,8% de ingrediente aniónico activo  
(por diferencia); la valoración catiónica indicó un conte-  
nido de 25,85% de ingrediente aniónico activo. Así el con-  
20 tenido de aceite libre, basado en el contenido orgánico  
total (base seca), fue de aproximadamente un 5%. Al efec-  
tuar la sulfonación de manera semejante, pero omitiendo  
el tratamiento con ácido sulfúrico, el contenido de acei-  
te libre, basado en el contenido orgánico total, fue más  
25 de un 15%.

La proporción del glicol etilénico destilable  
de la pasta neutralizada era, según se observó, el 1,04%  
de la pasta acuosa total, o sea aproximadamente el 3,8%  
del contenido orgánico total (base seca). Este análisis,  
30 que se llevó a cabo con otra muestra más, esencialmente de



la manera descrita en el Journal of the American Oil Chemists' Society, volumen 40 (1963), páginas 257-260, in dicó la cantidad de hidrocarburo no sulfonado. Sea entendido que el hidrocarburo, cuyo contenido se determinó de esta manera, es parte del "aceite libre". Cuando la sulfonación se efectuó de manera semejante, pero omitiendo el tratamiento con ácido sulfúrico, la porción de glicol etilénico destilable fue más del 11% del contenido orgánico total.

10 Los espectros infrarrojos del aceite libre de este Ejemplo pueden verse en las Figuras 1 y 2. La fig. 1, que es un espectro de una película semisólida del material, tiene fuertes bandas a unas 7,35 a 7,45 micras (doblete) y unas 8,46 a 8,6 micras (doblete) lo que indica la pre sencia de sultonas, y a unas 7,65 y 7,7 micras (doblete) lo que indica la presencia de sultona delta. También tie ne una banda a unas 10,35 micras, lo que indica la presen cia de transolefinas. La Fig. 2, que es un espectro diferencial más cuantitativo de una solución del material en tetracloruro de carbono, acusa también la presencia de sultonas (bandas a unas 7,27, 8,45 y 8,52 micras) y sultona delta (banda a unas 7,67 micras).

25 El espectro infrarrojo del material de glicol destilable de este Ejemplo, puede verse en la Fig. 3, el cual se tomó sobre una película líquida de 0,020 mm. de espesor. Este espectro indica que no hay presente una can tidad perceptible de olefinas alfa (puesto que no hay ban das de absorción a unas 11,0, 10,6, 6,06 y 3,20 micras) y que el material contiene una cantidad bastante grande de transolefinas (banda fuerte a unas 10,35 micras); bandas

30



que indican la presencia de glicol etilénico residual (introducido en el análisis de destilación); una pequeña cantidad de carbonilo (5,80 micras), así como hidrocarburos saturados están también presentes.

5

Ejemplo 3

En este Ejemplo se repitió el Ejemplo 2, pero se emplearon 1,4 kg/hora de ácido sulfúrico de 90% y la neutralización se efectuó entre 88 y 93°C. El contenido de aceite libre del producto fue de aproximadamente al 7% del contenido orgánico total (base seca), mientras que la porción de hidrocarburos (esto es, la porción de glicol destilable), fue de aproximadamente 2,9% del contenido orgánico total. Un análisis espectrográfico de masa de la porción destilable de glicol indicaba un 50,4% en moles de mono-olefinas; un 40,1% en moles, de parafina; 0,9% en moles de diolefina; 0,3% en moles de triolefina, 0,5% en moles de aromáticos y 7,7% en moles de alcoholes secundarios; un análisis semejante de la alimentación de olefinas acusaba 1,2% en moles de parafina, 4,2% en moles de diolefinas; 0,05% en moles de triolefinas y 0,7% en moles de aromáticos.

El espectro infrarrojo del "aceite libre" de este Ejemplo 3, se ilustra en la Fig. 4 (tomado de una película semisólida del material) el cual indica la presencia de sultonas (bandas a unas 7,35 y 7,5 micras y a unas 8,48 a 8,6 micras), sultona delta (bandas a unas 7,65 a 7,72 micras) y transolefinas (banda a unas 10,35 micras). El espectro infrarrojo del material destilable de glicol de este Ejemplo 3 puede verse en la Fig. 5 (tomado de una



película líquida de 0,020 mm. de espesor) el cual indica la presencia de un alto contenido de transolefinas (una fuerte banda a unas 10,35 micras) y sólo trazas de olefinas alfa (banda a 11,00 micras); también hay presentes hidrocarburos saturados y trazas de carbonilo (absorción a unas 5,8 micras).

El ingrediente activo desoleificado y desalinificado se secó e hizo reaccionar con n-octilamina, mezclando una solución del ingrediente activo en alcohol con la octilamina y evaporando después el alcohol en un baño de vapor para recuperar así la sal de octilamina, la cual se trató entonces con cloruro de metileno calentado. Una parte de la sal de octilamina (como el 20%) cristalizó en el cloruro de metileno a la temperatura del medio ambiente; dicho material insoluble tenía un índice de bromo cero (cuando se ensayó según se describe más adelante en esta memoria). Esta fracción insoluble de la sal octilamínica se convirtió en la correspondiente sal sódica, cuyo espectro infrarrojo indicaba que es el mismo compuesto descrito en el Ejemplo 10B a continuación (o sea un compuesto que parece ser un hidroxisulfonato, pero no un 2-hidroxisulfonato-1). La conversión de esta sal octilamínica en su sal sódica se efectuó con un tratamiento con una resina acídica de intercambio catiónico seguido de la neutralización con NaOH.

Cuando el líquido flotante de la primera cristalización se enfrió a la temperatura del hielo seco, (-78°C.) se precipitó una segunda fracción en forma de cristales blancos. El peso de esta fracción era aproximadamente el 42% del producto total de reacción de la octi-



lamina y son índice de bromo (determinado de la manera descrita más adelante) era de 19-20, o sea a aproximadamente el 60% del índice de bromo teórico de una sal octilamínica de un ácido sulfónico monoólefínico con peso molecular de 332, (del ácido sulfónico). El espectro infrarrojo de esta recolección de cristales (tomado de una película sólida del material) puede verse en la Fig. 6, y tiene una banda ancha y fuerte a unas 8,25 a 8,75 micras y una banda mediana y fuerte a unas 9,6 a 9,7 micras, lo que demuestra que el material es un ácido sulfónico, o su sal. El espectro tiene una banda mediana a unas 10,35 micras, lo que demuestra la presencia de transinsaturación. No hay absorción perceptible a unas 12,65 micras, cuya absorción sería típica de los sulfonatos de alcano y de hidroxialcano.

Una tercera fracción del producto de reacción de la octilamina se obtuvo mediante eliminación del cloruro de metileno de las aguas madres después de la cristalización a -78°C. Esta tercera fracción, que constituía como el 38% del peso del producto total de la reacción de la octilamina, era una cera amarilla con un índice de bromo de 19. Su espectro infrarrojo puede verse en la Fig. 7 (fue tomado de una película pastosa del material) e indica que este material es un ácido sulfónico, o su sal y que tiene solamente una pequeña cantidad de transinsaturación (absorción a unas 10,35 micras) pero no tiene sulfonato de alcano ni sulfonato de hidroxialcano. Las cantidades relativas de transinsaturación de las dos fracciones insaturadas (cuyos espectros aparecen en las Figuras 6 y 7) se compararon mediante más análisis cuantitativos de los



espectros infrarrojos (tomados de una solución de cloruro de metileno) y cálculos de la razón de absorción a 9,63 micras (que indica la cantidad total de sulfonato) y a 10,32 micras (que indica la transinsaturación). En el caso de la segunda fracción, que cristalizó a  $-78^{\circ}\text{C}$ ., esta razón fue como de 13 a 15; en el caso de la tercera fracción fue como de 45 a 50.

La hidrogenación de la segunda fracción (la cual cristalizó a  $-78^{\circ}\text{C}$ ) resultó en un producto que ya no acusaba absorción de infrarrojo en la banda de la transinsaturación, pero indicaba una perceptible absorción a 12,65 micras. Dicha hidrogenación se efectuó en un Hidro-Analizador Brown<sup>2</sup> a la temperatura y presión del medio ambiente, con hidrógeno y catalizador generado *in situ* por reacción de borohidruro de sodio y ácido cloroplatínico ácido que se usó como fuente de dicho catalizador. Se- mejantes resultados se obtuvieron al hidrogenar el producto total de la reacción de la octilamina no fracciona- da.

#### Ejemplo 4

Una mezcla de la Etapa I, obtenida usando un mol de  $\text{SO}_2$  por mol de olefina, empleando la mezcla olefínica del Ejemplo 1, se trató con diversas cantidades y concentraciones de ácido sulfúrico. En ambos casos el tratamiento con ácido sulfúrico se llevó a cabo durante unos 5 minutos, después de cuyo período de 5 minutos el producto de la reacción se neutralizó completamente con una solución acuosa de álcali cáustico. El ácido sulfúrico se añadió rápidamente a la mezcla de la Etapa I, y la mezcla







### Ejemplo 5

Este Ejemplo describe otro método, menos efectivo, para llevar a cabo la reacción inicial de sulfonación e indica el mejoramiento del tratamiento con ácido sulfúrico de la resultante mezcla de la Etapa I.

En un matraz de tres cuellos y de 1 litro de capacidad, provisto de un embudo de goteo para el agente sulfonador o sulfonante, así como de un agitador de vidrio y un termómetro, se pusieron 28 gramos (0,12 moles) del corte de olefina del Ejemplo 2 y 104 gramos de tetracloruro de carbono. Durante 30 minutos, 9,5 gramos de trióxido de azufre líquido (razón molar de 1:1 entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina) se añadieron gota a gota con agitación continua. La temperatura de la reacción de sulfonación se mantuvo a unos  $21^\circ\text{C}$ . mediante el enfriamiento del matraz. Se añadieron después 4,8 gramos de oleum de 20% a la mezcla de la Etapa I resultante, con agitación durante 5 minutos. La temperatura del tratamiento con oleum se mantuvo como a  $21^\circ\text{C}$ . mediante enfriamiento con agua. Subsiguientemente, la mezcla de la reacción se puso en digestión durante 10 minutos a  $26^\circ\text{C}$ . Después se llevó a cabo la neutralización de la mezcla de reacción ácida mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio, agitando a una temperatura de unos  $82^\circ\text{C}$ , hasta un pH dentro de los límites 9-11. El residuo de tetracloruro de carbono se evaporó de la mezcla acuosa del sulfonato. El análisis indicaba que el producto contenía aproximadamente un 73% de material aniómicamente activo y como un 27% de aceite libre y brea. En contraste, la neutralización de la mezcla de la Etapa I, sin tratamiento con ácido sulfúrico,

23 AGO



resultó en un producto que contenía un 37% de ingrediente activo y 63% de aceite libre y brea.

### Ejemplo 6

5                    Este Ejemplo describe el uso de una razón proporcional más baja entre el trióxido de azufre y la olefina en la Etapa I.

                  Se repitió la reacción de sulfonación inicial del Ejemplo 1, salvo que la proporción molar entre el trióxido de azufre y la olefina fue de 0,6:1 y la temperatura de la reacción entre estos dos componentes fue de 49°C. Ciertas porciones de la resultante mezcla de la Etapa I se trataron durante 5 minutos con diversas cantidades de ácido sulfúrico de 90% y después se neutralizaron por completo con sosa cáustica acuosa caliente. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Peso del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (base anhídrica) añadido a la mezcla de la Etapa I	Temperatura de reacción con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rendimiento (% molar de olefina convertida en ingrediente aniónico activo)	Razón entre aceite libre e ingrediente aniónico activo en el producto neutralizado
a) nada	- -	47	0,63
b) 0,12	20 a 25°C.	63	0,4
c) 0,24	"	77	0,2
d) 0,36	"	82	0,18
e) 0,36	45°C.	81	0,22
f) 0,72	"	82	0,18
g) 1,20	"	79	0,2



202140403



La espectroscopía infrarroja indica que el aceite libre del experimento (a) de la tabla anterior contiene olefinas alfa y transolefinas, en tanto que el aceite libre del experimento (d) tiene alto contenido en transolefinas y contiene sólo pequeñas cantidades de olefinas alfa. En contraste con los productos de las sulfonaciones previamente descritas, en que la razón proporcional inicial entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina era de 1:1 aproximadamente, los productos hidrolizados y neutralizados tratados con ácido sulfúrico de este Ejemplo 5 contienen probablemente buenas cantidades de sulfatos alquílicos de larga cadena, además de los sulfonatos de alqueno de larga cadena.

Una muestra del producto neutralizado del experimento (d) se trató para eliminar el aceite libre, recogiendo el producto en etanol acuoso de 50%, extrayendo la solución seis veces a la temperatura del medio ambiente con éter de petróleo redestilado y evaporando el refinado hasta sequedad, al vacío. El espectro infrarrojo del residuo (Fig. 12, tomado de una película sólida, en un aparato de reflexión múltiple interna, con la película en un lado del prisma) muestra una fuerte absorción a unas 10,7 micras y una absorción a unas 10,35 micras, e indica que hay presente una cantidad apreciable de sulfato alquílico de larga cadena (probablemente de unos 18 átomos de carbono, como la mezcla alimentadora de olefinas) así como sulfonato transalquénico.

El material soluble en isopropanol fue aislado de otra muestra del producto del experimento (d) (extrayendo 1 gramo de la muestra tres veces, cada vez con 50 ml. de isopropanol hirviendo y evaporando los extrac-



tos hasta secarlos al vacío a 60-70°C). El espectro infra  
rojo del producto que puede verse en la Fig. 13 y que  
fue tomado de una película evaporada de una solución de  
metanol, muestra la presencia de sulfato alquílico de ca-  
5 dena larga y alquenosulfonato, pero nada de sultona prac-  
ticamente (o sea menos de un 10% y, probablemente, menos  
de un 5% de sultona). Compárese este espectro con el de  
las sultonas que puede verse en las Figuras 8 y 9 descri-  
tas más adelante.

10 El producto del experimento (d) se ensayó con  
respecto a su valor detergente y se encontró que era alta  
mente activo.

#### Ejemplo 7

15 A. Un corte de olefina con un peso molecular  
promedio de unos 224 y que consistía esencialmente de ole-  
finas cuya cadena era de 12 a 22 átomos de carbono y que  
contenía como el 92% de 1-olefinas y 4% de transolefinas,  
fue sometido a un tratamiento en dos etapas y se neutrali  
20 zó de acuerdo con esta invención usando una razón molar  
de 1:1 entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina en la primera etapa del  
tratamiento y, en la segunda etapa, 0,15 partes en peso  
de oleum de 20% por parte de mezcla de la Etapa I. Este  
producto neutralizado contenía un 97,4% de ingrediente  
25 aniónico activo y 2,6% de aceite libre, basado en el con-  
tenido orgánico total (base seca).

B. De igual manera se trató el corte de olefi-  
na descrito en el Ejemplo 1, salvo que se usó 0,12 partes  
de oleum de 20% por parte de mezcla de la Etapa I y el  
30 producto neutralizado contenía un 97,1% de ingrediente



aniónico activo y un 2,9% de aceite libre (con relación a la materia orgánica seca, como en el Ejemplo 7A).

5 C. De manera análoga se trató el corte de olefina descrito en el Ejemplo 1, salvo que se usaron 0,09 partes de oleum de 20% por parte de mezcla de la Etapa I y el producto neutralizado contenía un 96,1% de ingrediente aniónico activo y un 3,9% de aceite libre (con relación a la materia orgánica seca, como en el Ejemplo 7A).

10 Cada uno de los materiales neutralizados anteriores, (A, B y C), según se observó, era un detergente altamente efectivo.

#### Ejemplo 8

15 El producto tratado con ácido sulfúrico, pero no neutralizado, del Ejemplo 1, se convirtió en las siguientes sales, tratándolo con los correspondientes hidróxidos y carbonatos solubles en agua, en exceso estequiométrico, en una solución acuosa caliente: de mercurio, cinc, bario, potasio, calcio, litio, aluminio, plomo, cromo y 20 magnesio. Mediante la reacción con hidróxido de amonio acuoso y con trietanolamina, se produjeron las correspondientes sales de amonio y trietanol amonio.

#### Ejemplo 9

25 El tratamiento en dos etapas se usó con un corte de olefina cuyo peso molecular promedio era de 272 y que contenía un 91 por ciento en moles de olefinas alfa, de la distribución aproximada siguiente: C17 3 moles %; C18 26 moles %; C19 31 moles %; C20 26 moles %, C21 14 moles %; siendo el resto semejante, en composición relativa, 30



a la porción no  $\alpha$ -olefínica del Ejemplo 1. La razón proporcional entre el  $\text{SO}_3$  y la olefina de la primera etapa (la cual se efectuaba de manera continua en el reactor descrito en el Ejemplo 1) fue de 1:1 y la temperatura de la alimentación de olefinas, en esa etapa, fue entre 32 y 38°C. A la mezcla de la Etapa I resultante, se añadieron continuamente, como en el Ejemplo 1, 3 partes de ácido sulfúrico de 90% por 1 parte de mezcla de la Etapa I. La temperatura del serpentín de recirculación se mantuvo a 43°C. El producto hidrolizado y neutralizado con cáustico contenía entre 4 y 6% de aceite libre, basado en el contenido orgánico total (base seca).

Ejemplo 10

Una mezcla de la Etapa I, preparada según el Ejemplo 2, se sometió a una doble extracción con agua-pentano a la temperatura del medio ambiente. El extracto de pentano se desecó y concentró en un vacío de 30 mm. HgA y se enfrió (en un baño de hielo a una temperatura entre 0 y 10°C.), a fin de precipitar una primera recolección de cristales blancos puros (m.p. 75°C.), los cuales se lavaron después con pentano frío. De las aguas madres se obtuvo una segunda recolección de cristales blancos puros (m.p. 62 a 64°C.) mediante la concentración adicional del pentano y refrigeración.

Los cristales de la primera recolección tenían un espectro infrarrojo de absorción según se ve en la Fig. 8 (un espectro diferencial relativamente cuantitativo tomado de una solución en tetracloruro de carbono), el cual tenía bandas de absorción fuertes a unas 7,35 y

23 AGO.



8,63 micras que están dentro de los límites de absorción típicos de las sultonas. No había absorción perceptible a unas 7,65 micras que, según informes, es típica de las sultonas delta, ni unas a 11,2 micras. Se cree, por consi-  
5 guiente, que la primera recogida de cristales representa una sultona gama que corresponde a la olefina inicial, o sea, de unos 18 átomos de carbono.

La segunda recogida de cristales tenía un espectro infrarrojo según se ve en la Fig. 9, (tomado de  
10 una muestra derretida y prensada hasta formar una película sólida delgada), que tenía una absorción muy fuerte a unas 7,35 micras y a unas 7,45 micras (doblete), a unas 8,45 micras y a unas 8,58 micras (doblete) y a unas 11,05 micras y 11,2 micras (doblete), y una débil absorción a  
15 unas 7,65 micras. Se cree que es una sultona delta.

10A. Un gramo de la primera recolección de cristales se trató con 1 ml de  $H_2SO_4$  de 98% durante menos de 5 minutos a 40°C. El producto se recogió después con agua y su contenido aniónico activo se determinó por valo-  
20 ración con bromuro de cetil-trimetil-amonio. La conversión a ingrediente activo fue superior al 90%.

Cuando el producto tratado con ácido sulfúrico y sin valorar, se neutralizó, en frío, con hidróxido de sodio acuoso, se obtuvo un material cuyo índice de bromo  
25 (determinado según se describe más adelante en esta memoria) fue como de un 77% del valor teórico de un alqueno sulfonato de sodio, cuyo peso molecular era de 354 (o sea el 85% del teórico, basado en el contenido de ingrediente activo). Su espectro infrarrojo, Fig. 10, demostraba su  
30 carácter de sulfonato sin casi ninguna indicación de hi-



droxialcano sulfonato (compárese, por ejemplo, la Fig. 11, descrita más adelante); la absorción a unas 10,35 micras fue muy pequeña, lo que indicaba que el enlace doble olefínico no era trans (compárese, por ejemplo, las Figs. 6  
5 7, previamente descritas).

10B. Una segunda muestra de 1 gramo de la primera recolección de cristales se trató con 5 ml de una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico durante 1/2 hora a 100°C. Por valoración como en el Ejemplo 10A, la conversión en ingrediente activo resultó ser del 30%. El otro 70% del material tratado con hidróxido de sodio era insoluble en una solución alcalina caliente, aun después de su dilución con 3 litros de agua hirviendo. La materia sólida insoluble no fundía al ser calentada a 200°C.; según su espectro infrarrojo (que se ve en la Fig. 11, el cual se tomó en una suspensión en aceite mineral ligero) era, al parecer, sal sódica de un ácido hidroxialcano sulfónico (pero no de un ácido 2-hidroxialcanosulfónico-1) correspondiente a la olefina inicial, (o sea de unos 18  
15 átomos de carbono). Su espectro indica absorciones a unas 8,5 micras y a unas 9,45 micras, lo que indica su carácter de ácido sulfónico o sulfonato y la absorción a unas 2,95 micras, lo que indica su pronunciado contenido hidroxílico.

25 Al repetir el Ejemplo 10B, usando una muestra más purificada (m.p. 79°C) de la primera recolección de cristales, el tratamiento con hidróxido de sodio dio una conversión casi completa en sólido insoluble y substancialmente no hubo rendimiento de ingrediente activo soluble en agua.  
30



10C. En este ejemplo se trató con agua una tercera muestra de 1 gramo de la primera recolección de cristales. A pesar de que el tratamiento se hizo a la temperatura de ebullición no hubo conversión en ingrediente activo.

10D. Otra muestra de 1 gramo de los cristales de la primera recolección se trató con ácido sulfúrico de 50% durante 1/2 hora a 40°C. No hubo conversión en ingrediente aniónico activo valorable.

10E. Una muestra de 1 gramo de los cristales de la segunda recolección se trató con 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 98% durante menos de 5 minutos a 40°C. El producto se recogió después con agua y su contenido aniónico activo se determinó por valoración con bromuro de cetil trimetilamonio. La conversión en ingrediente activo fue más de un 90%.

10F. Otra mezcla de 1 gramo de los cristales de la segunda recolección se trató con 5 ml de una solución acuosa al 20% de hidróxido de sodio durante 2 horas a 100°C. Al analizar volumétricamente la muestra como en el Ejemplo 10A, anterior, se encontró que no había conversión en ingrediente aniónico activo. Al extender el período del tratamiento a 5 horas (usando una mezcla más altamente purificada y de un punto de fusión de 65°C), hubo una conversión de 7% en ingrediente activo.

10G. La materia sólida remanente después del tratamiento como en el Ejemplo 10F anterior, se recuperó substancialmente sin cambio alguno, como puede verse al comparar su espectro infrarrojo y su punto de fusión, con los del material inicial usado en el Ejemplo 10F.



Cuando este material recuperado se trató con ácido sulfúrico, como en el Ejemplo 10E, la conversión en ingrediente aniónicamente activo se encontró que era de un 89,5% (después de la neutralización en frío con hidróxido de sodio diluido). La dilución con agua de la mezcla de reacción con ácido sulfúrico intensamente coloreada, produjo una solución espumosa transparente e incolora. Cuando se neutralizó en frío el producto tratado con ácido sulfúrico, se obtuvo un producto insaturado cuyo espectro infrarrojo, Fig. 14, indicaba que era un sulfonato de alqueno con fuerte absorción a unas 10,35 micras, lo que indicaba la presencia de enlaces transolefínicos.

10H. Los cristales de una sultona con 15 átomos de carbono (al parecer una sultona delta), se recuperaron de la mezcla de la Etapa II, obtenida por tratamiento del hexadeceno-1, de acuerdo con esta invención. Esta sultona tenía un punto de fusión de como 59°C. y sus características de absorción infrarroja eran típicas de las sultonas delta y muy semejantes a las de los cristales de la segunda recolección mencionadas previamente en este Ejemplo. Al tratarlos con hidróxido de sodio acuoso, como en el Ejemplo 10F, no hubo tampoco conversión perceptible en ingrediente aniónico activo. Después de su recuperación del tratamiento con hidróxido de sodio y su nueva purificación, se derretieron 20 gramos de la sultona inalterada de 16 átomos de carbono, a unos 55-60°C. y se mezclaron con recia agitación con 2 ml de ácido sulfúrico de 90%, vertiendo la mezcla inmediatamente en una solución acuosa hirviendo de hidróxido de sodio (bajo presión atmosférica). Después de 15 minutos de ebullición, la solu-



ción resultante se enfrió y valoró para determinar el ingrediente aniómicamente activo. La conversión a dicho ingrediente activo resultó ser substancialmente cuantitativa.

5

#### Ejemplo 11

Con las olefinas descritas en el Ejemplo 2, se hizo una mezcla de la Etapa II usando, en la segunda etapa de la reacción 2,3 kg. por hora de  $H_2SO_4$  de 97% y 24,5 kg. por hora de mezcla de la Etapa I. Se congelaron 59 partes de mezcla de la Etapa II, se dejaron durante la noche y se mezclaron después con 15 partes adicionales de  $H_2SO_4$  de 97% a 40°C. durante 30 minutos, neutralizándolas después por mezclado con un exceso de solución acuosa al 15% de hidróxido de sodio a la temperatura del medio ambiente y sin calentar. Cuando el producto se trató como en el Ejemplo 3, para obtener la sal de octilamina, se observó que esta última estaba prácticamente libre de hidroxisulfonato (o sea que su contenido de la fracción saturada que cristalizaba a la temperatura del medio ambiente era prácticamente cero).

10

15

20

#### Ejemplo 12

En este Ejemplo se empleó el aparato y procedimiento descritos en el Ejemplo 1 con una mezcla alimentadora sin refinar de olefinas C15 a C20 preparada mediante la craquización de cera de parafina, y que tenía el siguiente análisis, según informe del abastecedor:

25

23 AGO.



	mono-olefinas acíclicas	84%
	diolefinas y diolefinas nafténicas	9%
	parafinas y naftenos	5%
5	diolefinas cíclicas y olefinas dicíclicas	1%
	aromáticos	1%

El 92% de las mono-olefinas acíclicas eran mono-olefinas alfa. El peso molecular promedio de la porción de mono-olefinas era como de 240 y la distribución de las olefinas era como sigue: C14, 2%; C15, 18%; C16, 20%; C17, 21%; C18, 18%; C19, 16%; C20, 5%. La mezcla alimentadora se suministraba a razón de 6,8 kg. por hora; el SO<sub>3</sub> se suministraba a razón 6,8 kg. por hora y el ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 97%), a razón de 2,3 kg. por hora, por un punto situado hacia la mitad del reactor tubular (por un punto en que la temperatura del reactor era de 49°C). Después de la neutralización en caliente con un exceso de sosa cáustica acuosa, se obtuvo una pasta que fluía libremente y que contenía un 50,9% de sólidos; su contenido de ingrediente aniómicamente activo era de 37,5% y el aceite libre era como de un 3%, o sea menos de 10% de aceite libre basado en la cantidad de ingrediente aniómicamente activo.

25

### Ejemplo 13

En este Ejemplo se empleó un reactor de construcción diferente para el tratamiento de la mezcla alimentadora sin refinar de olefinas C15-C20 descrita en el Ejemplo 12. Las velocidades de alimentación fueron como

30



sigue: alimentación de olefinas, 18,2 kg. por hora; SO<sub>3</sub>, 6,4 kg. por hora. El SO<sub>3</sub> se suministró en aire a una concentración de un 4%, en volumen y a una presión de 1,76 kg/cm<sup>2</sup> manom. En el reactor, la olefina pasaba continuamente por una delgada zona anular, en tanto que el SO<sub>3</sub> diluido se inyectaba en dicha zona por muchas entradas distanciadas a lo largo de su longitud y alrededor de su circunferencia. La temperatura del reactor era de unos 66°C. La mezcla de la Etapa I resultante se mezcló con 1/10 de su peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (suministrado como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 90%) y se trató como en el Ejemplo 4. El producto neutralizado contenía (base seca) como el 82% de ingrediente aniónicamente activo y como un 7% de aceite libre.

15 Ejemplo 14

Una mezcla de la Etapa I se preparó como en el Ejemplo 1, salvo que se usó una mezcla alimentadora de olefina que contenía como el 88% de olefinas de cadena recta y terminalmente insaturadas, cuyo peso molecular promedio era 230 y una longitud de cadena media de unos 15 a 18 átomos de carbono (C<sub>15</sub>, 24%; C<sub>16</sub>, 29%; C<sub>17</sub>, 30%; C<sub>18</sub>, 17%, aproximadamente) y que tenía un intervalo de ebullición entre 265 y 300°C a la presión atmosférica (con un 11% de residuo). A la mezcla de la Etapa II (o sea el material inmediatamente antes de la neutralización) se le añadió un 5% (basado en el peso de mezcla de la Etapa II, de peróxido de hidrógeno acuoso al 35%. Después de la neutralización con hidróxido de sodio acuoso, el color del producto era sensiblemente más claro que el de un producto similar hecho sin el tratamiento con peróxido de hi



drógeno.

### Ejemplo 15

5 En este Ejemplo se mezclaron 270 partes de una pasta neutralizada caliente, cuya temperatura era de 82°C., y que se produjo de acuerdo con el Ejemplo 12; con 6-1/4 partes de una solución acuosa de NaOCl al 3,75%, y se dejó reposar durante 1/2 hora. El producto resultante tenía un color 305 de la escala de Klett, determinado des-  
10 pués de su dilución con agua a fin de reducir su contenido de ingrediente aniómicamente activo a un 5%, comparado con un color superior a 900, escala de Klett, antes de tratar el producto con NaOCl. Cuando se aumentó la cantidad de solución de NaOCl a 25 partes, el color Klett del  
15 producto fue 150.

### Ejemplo 16

La mezcla alimentadora de olefinas del Ejemplo 14 se trató con SO<sub>3</sub> y ácido sulfúrico, como en el  
20 Ejemplo 1 y se neutralizó también de igual manera. El producto neutralizado resultante, el cual era un jarabe que contenía (con relación a la materia orgánica seca) 97,1% de ingrediente aniómicamente activo y 2,9% de aceite libre, se usó entonces en la preparación de una serie de de-  
25 tergentes líquidos extra fuertes cuyas composiciones se indican en la siguiente tabla:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Sulfonato de olefina (proporción dada es la cantidad de ingrediente aniónico activo)	9	7	15	12	10	12	5	6
Sulfonato de xileno potásico	8,5	6	8,5	8,5	8	8	8,5	8,5
Sal sódica de alcohol C14-C18 lineal etoxilado hecho de tres moles de óxido etilénico por mol de alcohol	6							
Oxido de lauril-miristil dimetilamina		5						
Dietanolamida láurica-mirística	2		6	4				
Isopropanolamida láurica-mirística	2							
Celulosa carboximetilica (sal sódica)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Alcohol polivinílico	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Emulsión acuosa de aceite de ricino hidrogenado, que contiene 10% de aceite de ricino hidrogenado	6	6	6	6	6	6	6	6
Cloruro de N-alcoholo superior (mezcla de C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> ) dimetilobencilo amónico						1,5		
Alcohol de sebo - sulfato sódico							3	
Condensado de 10% de óxido de etileno con 90% del producto de reacción hidrófobo de óxido de propileno y propilenglicol								2
Sal Na de trideciloenceno lineal monosulfonado								9



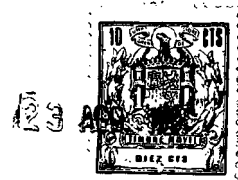


En la tabla anterior, las proporciones dadas son en tanto por ciento en peso de los ingredientes mencionados. Se incluye agua (y una pequeña cantidad de materia colorante y  
5 brillantadores fluorescentes) en cantidad suficiente para completar el total de 100%.

Otras fórmulas preparadas con el sulfonato de olefinas de este Ejemplo incluye un limpiador para usos  
generales que contiene una cantidad suficiente de jarabe  
neutralizado para suministrar el 4,3% del ingrediente anió  
10 nicamente activo, 3% de dietanolamida láurica-mirística y  
10% de pirofosfato de tetrapotasio; y un líquido para lavar vajilla que contiene una cantidad suficiente de jarabe  
neutralizado para suministrar el 25% de ingrediente  
aniónicamente activo y 3% de dietanolamida láurica-mirísti  
15 ca.

Ejemplo 17

En este Ejemplo se trató hexadeceno-1, 99% pu  
ro, como en el Ejemplo 1, usando una mezcla alimentadora  
20 cuya razón molar entre el  $SO_3$  y la olefina era de 1,1:1 e  
inyectando continuamente el  $H_2SO_4$  (como  $H_2SO_4$  acuoso de  
97%) hacia la mitad del reactor tubular, en cantidad  
igual a 1/10 parte del  $H_2SO_4$  de 97% por parte de la mez-  
cla de la Etapa I. Se congeló una muestra de la mezcla de  
25 la Etapa II antes de ser neutralizada y se analizó des-  
pués de unas cuantas horas. Dicho análisis indicaba que  
la muestra contenía un 50,7% de ingrediente aniónicamente  
activo (determinado por valoración catiónica de la mezcla  
acídica no neutralizada. El espectro infrarrojo de absor-  
30 ción de la mezcla acídica de la Etapa II, indicaba que no



5 contenía olefina sin reaccionar, pero que sí contenía una  
sultona delta; la comparación con el espectro infrarrojo  
de una sultona delta substancialmente pura aislada de una  
mezcla de la Etapa II semejante y preparada con la misma  
mezcla alimentadora de hexadeceno-1, indicaba que la mez-  
cla de la Etapa II contenía como el 44% de sultona delta.  
(La sultona con 16 átomos de carbono usada como muestra  
patrón de referencia fue identificada como una sultona del  
ta por su espectro IR, el cual era típico de la delta-sul-  
10 tona. Véase la descripción en el Ejemplo 10).

En el proceso preferible descrito previamente,  
el ácido sulfúrico se incorpora mediante la adición de  
 $H_2SO_4$  a una mezcla sustancialmente anhidra de la Etapa I  
después de terminada la sulfonación inicial con  $SO_2$ . Sin  
15 embargo, dentro de los límites más amplios de esta invención,  
cabe añadir el  $H_2SO_4$  antes en el proceso, o incorpo-  
rar toda o parte de la deseada cantidad de ácido sulfúri-  
co de otras maneras, como por ejemplo, por adición de una  
cantidad equivalente de agua o sales adecuadas para que  
20 reaccione con el trióxido de azufre libre y forme el  
 $H_2SO_4$  in situ.

Generalmente es lo más económico usar la pre-  
sión atmosférica para este proceso y en los ejemplos especi-  
fícos anteriores la presión empleada fue atmosférica, a  
25 menos que se hubiere indicado explícitamente lo contrario.  
Queda dentro de los límites de esta invención el empleo de  
presiones subatmosféricas o superatmosféricas para las di-  
versas operaciones del tratamiento.

Al determinar el contenido aniónico activo  
30 por valoración con bromuro de cetil trimetiloamono, se



emplea una mezcla bifásica acidificada que contiene cloroformo, agua, azul de metileno y el material que se va a ensayar. El color se concentra casi exclusivamente en la capa inferior de cloroformo. Por adición del bromuro de cetil trimetilenamonio u otro reactivo catiónico de cadena larga y agitación, el color pasa a la capa acuosa superior y el punto final de la valoración puede tomarse como el punto en que la capa inferior es menos azul que la capa superior y tiene un aspecto verde.

10                   En una determinación típica del contenido de aceite libre, se mezclaron 50 ml de etanol con una cantidad de producto neutralizado suficiente para la obtención de 3 a 5 gramos de material aniónicamente activo. La mezcla se extrajo después 5 veces a la temperatura del medio ambiente usando 50 ml de éter de petróleo o pentano, en cada extracción.

15                   El índice de bromo se determinó de acuerdo con el método D-1158-57T de la A.S.T.M. (American Society for Testing Materials), el cual se modificó para la obtención de un período de contacto de 45 minutos en lugar de 20 40 segundos. Según el método anterior, la muestra disuelta en tetracloruro de carbono, se trata a la temperatura del medio ambiente con un exceso de solución de bromato y bromuro en presencia de ácido acético glacial. El exceso de bromo se reduce con yoduro potásico y el yodo libre se 25 determina por valoración con una solución de tiosulfato de sodio.

30                   En los Ejemplos anteriores, los rendimientos y las razones molares dados se basan en los moles de alimentación total y no solamente en el contenido olefínico



de dicha alimentación, lo que daría, naturalmente, aún ma  
yores rendimientos. Hubo así, pues, conversión práctica-  
mente cuantitativa del contenido olefínico de la alimentaci  
ción inicial en ingrediente aniómicamente activo.

5                   En los dibujos adjuntos, los espectros pre-  
viamente descritos se registraron con un Espectrofotómetro  
Registrador Modelo 221 de Perkin-Elmer, usando un sistema  
de prismas de cloruro de sodio. El espectro de la Fig. 14  
se tomó sobre una pasta o suspensión de aceite mineral li  
10 gero; en dicha figura la banda ancha a unas 2,9 micras y  
la banda a unas 6,25 micras son, al parecer, causadas por  
la presencia de agua residual y bicarbonato en la muestra  
ensayada.

15                   La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en los Estados Unidos de América, el 4 de Agos  
to de 1.965, bajo el número 477.228 y 10 de Mayo de 1.966,  
número 548.827, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

20                   Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

24                   1.- Procedimiento para la fabricación de sul-  
fonatos de alquenilos superiores mediante la sulfonación



de mono-olefinas superiores en el cual procedimiento se  
obtiene un producto de reacción de sulfonación que contie  
ne sul-tonas, dicho producto de reacción, al ser ensayado  
por tratamiento con hidróxido de sodio acuoso caliente pa  
5 ra efectuar la neutralización e hidrólisis, se convierte  
en una mezcla de sulfonato sódico de alqueno superior  
soluble en agua y aceite insoluble en agua, caracterizado  
por la mejora que comprende la incorporación de ácido sul  
fúrico concentrado a dicho producto de reacción a fin de  
10 producir una mezcla que da un mayor rendimiento de sulfo-  
natos de alquenos superiores y un menor rendimiento de  
aceite libre insoluble en agua, al ser ensayado mediante  
dicho tratamiento con hidróxido de sodio caliente, conte  
niendo dicha olefina, dichos sulfonatos y dichas sul-tonas  
15 entre unos 8 y 30 átomos de carbono.

2.- El procedimiento según la reivindicación  
1, en el que la cantidad de agua presente con relación a  
la cantidad de  $H_2SO_4$  es, a lo más, igual a la cantidad  
presente en el ácido sulfúrico acuoso de 60%.

20 3.- El procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1 ó 2, en el que se añade a dicho producto de sulfona  
ción ácido sulfúrico substancialmente anhidro.

4.- El procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido sulfúrico  
25 y una cantidad de agua menor de un 10% del peso de dicho  
producto de reacción de sulfonación, se añaden a dicho  
producto de la reacción de sulfonación.

5.- El procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1 a 4, en el que al incorporar dicho  
30 ácido sulfúrico, la cantidad de agua presente en dicha

23 AGO



mezcla es menos de aproximadamente el 3% del peso de dicho producto de la reacción de sulfonación, siendo la cantidad de ácido sulfúrico del orden de aproximadamente 2 a 300 partes por 100 partes en peso de dicho producto de la reacción de sulfonación.

5

6.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha mezcla de reacción de sulfonación es una mezcla viscosa producida por la reacción continua bajo condiciones substancialmente anhidras, de una alfa olefina superior en fase líquida, con trióxido de azufre suministrado en forma de gas diluido con por lo menos 3 veces su volumen de un gas inerte, siendo la relación molar entre el trióxido de azufre y dicha olefina, en dicha reacción continua, del orden de 0,5:1 a 1,3:1.

10

15

7.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar entre el  $SO_2$  y la olefina es de aproximadamente 0,8:1 a 1,2:1, y la cantidad de ácido sulfúrico es del orden de 2 a 100 partes aproximadamente, por 100 partes en peso de dicho producto de la reacción de sulfonación añadiéndose el ácido sulfúrico continuamente a una corriente de dicho producto de la reacción de sulfonación y siendo la temperatura durante dicha reacción con trióxido de azufre menor de 60°C., siendo la temperatura durante el tratamiento con el ácido sulfúrico concentrado menor de 70°C. y siendo la duración de este último tratamiento menor de 1 hora aproximadamente y siendo dichas temperaturas suficientemente altas para conservar los materiales en estado fluido.

20

25

30



8.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación molar es de 1:1 aproximadamente.

5 9.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, incluida la operación de tratar el producto con agua y una base para efectuar la neutralización y producir la sal alquenil sulfonato de dicha base junto con el aceite libre.

10 10.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, incluida la operación de tratar el producto con agua y una base que contiene sodio para producir alquenil sulfonato sódico y aceite libre.

15 11.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho producto de reacción contiene sultonas gama y delta y en el que la mezcla producida por la incorporación de ácido sulfúrico contiene sultona delta, siendo la relación entre la sultona delta y la sultona gama en esta mezcla, de aproximadamente 1:1 y siendo mayor que en dicho producto de reacción.

20 12.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que un antioxidante fenólico se incorpora al producto de reacción durante dicho procedimiento.

25 13.- El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el antioxidante se incorpora mezclándolo con la mono-olefina.

30 14.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 ó 10, en el que la cantidad de  $SO_3$  que ha reaccionado es menor de un mol por mol de



olefina, y en el que el sulfato ácido de alquilo se produce también por tratamiento con ácido sulfúrico.

15.- El procedimiento según la reivindicación 14, en el que la suma del número de moles de ácido sulfúrico y el número de moles de trióxido de azufre es, por lo menos, a aproximadamente igual al número de moles de olefina.

16.- El procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 15, en el que la olefina es una alfa olefina y se usan menos de aproximadamente 0,7 moles de trióxido de azufre por cada mol de alfa olefina; dicho proceso incluyendo el procedimiento la operación de neutralizar la mezcla del sulfato ácido de alquilo y el ácido alqueno sulfónico, para formar sus sales solubles en agua.

17.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 aplicado a la preparación de un derivado de una sultona de larga cadena que comprende tratar la sultona por incorporación de ácido sulfúrico concentrado a la sultona para convertir la sultona en un ácido sulfónico de larga cadena y aniónicamente activo o en un precursor del ácido sulfónico, teniendo dichos compuestos de larga cadena entre 8 y 30 átomos de carbono.

18.- El procedimiento como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la sultona preformada comprende una sultona gama.

19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que el ácido sulfúrico convierte la sultona gama en sultona delta.

20.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la sultona prefor-

30  
30.3.67.



mada comprende una sultona delta.

21.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la sultona preformada comprende una mezcla de sultones gama y delta.

22.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la sultona preformada se produce por sulfonación de una olefina de cadena larga.

23.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la sultona está presente en una mezcla que contiene olefina no sulfonada.

24.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que la sultona está presente en una mezcla que contiene ácido sulfónico de larga cadena.

25.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 en el que el ácido sulfúrico reacciona con la olefina no sulfonada.

26.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25 aplicado a la producción de material detergente activo a partir de una mezcla de sultona y ácido alqueno superior - sulfónico producido por sulfonación de una olefina superior en condiciones aptas para la formación de sultones, el cual comprende convertir la sultona de dicho producto en ácido sulfónico bajo condiciones prácticamente no hidrolizantes, con anterioridad a cualquier hidrólisis o neutralización, y neutralizar después el producto tratado para formar una sal de dicho ácido alqueno sulfónico, conteniendo dicho ácido sulfónico, dicha olefina y dicha sultona unos 8 a 30 átomos de



carbono.

27.- Procedimiento para la fabricación de sulfonatos de alquencilos superiores mediante la reacción de sulfonación de una mono-olefina con  $SO_3$  diluido con un gas inerte para la reacción, teniendo dicha olefina unos 8 a 30 átomos de carbono, caracterizado por la mejora que comprende incorporar un antioxidante fenólico a la mono-olefina que se ha de sulfonar.

28.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 27, que incluye la operación de blanquear el producto con un agente blanqueador oxidante.

29.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se forma un producto sin neutralizar de la sulfonación de una mono-olefina superior, comprendiendo dicho producto una sultona y ácidos alqueno sulfónicos formados por dicha sulfonación, dando dicho producto por digestión con un exceso de hidróxido de sodio acuoso al 30% a una temperatura de 90°C., una mezcla de alqueno sulfonato de sodio soluble en agua y aceite soluble en pentano e insoluble en agua, que comprende sultonas, siendo la relación en peso de dicho aceite a dichos sulfonatos solubles en agua del orden de 2:100 a 7:100, siendo cualquier contenido de sulfonato de hidroxialcano en dicha mezcla menor de 1/3 del contenido total de sulfonato, y conteniendo dicha olefina, dicha sultona, dichos ácidos y dichos sulfonatos unos 8 a 30 átomos de carbono.

30.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se forma un producto sin neutralizar de la sulfonación de una mono-ole

30.3.67.



43

5

10

15

20

25

30

30.3.67.

fina superior, comprendiendo dicho producto una sultona y ácidos alqueno sulfónicos formados por dicha sulfonación, dando dicho producto por digestión con un exceso de hidróxido de sodio acuoso al 30% a una temperatura de 90°C. un alquenosulfonato de sodio soluble en agua y, a lo más, una pequeña cantidad de sulfonato de hidroxialcano, siendo dicha pequeña cantidad menor de 1/3 del contenido total de sulfonato, siendo el contenido de sultona de dicho producto principalmente sultona delta, y conteniendo dicha olefina, dicha sultona, dichos ácidos y dichos sulfonatos unos 8 a 30 átomos de carbono.

31.- Un procedimiento según la reivindicación 30, en el que el contenido de agua de dicho producto es menor de un 10%.

32.- Un procedimiento según la reivindicación 31, en el que el producto contiene ácido sulfúrico.

33.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se forma un producto de sulfonación de una alfa-olefina, aniónicamente activo y neutralizado con base, comprendiendo dicho producto neutralizado una mezcla de sal soluble en agua de un ácido alquenosulfónico y aceite, subproducto de la sulfonación, soluble en pentano e insoluble en agua, que comprende sultonas e hidrocarburos alifáticos, comprendiendo dicho ácido alqueno sulfónico una porción que tiene un espectro infrarrojo de absorción que indica transinsaturación, y una porción que tiene un espectro infrarrojo de absorción que indica que no hay sustancialmente transinsaturación, siendo la cantidad de sal de hidroxialcano sulfonato de dicho producto menor de 1/3 de la cantidad to-



tal de sus sulfonatos, siendo dicho ácido alquenosulfónico principalmente ácido  $\Delta$ -3,4-alquenosulfónico, y conteniendo dichas sultonas, dicho ácido y dichas sales de sulfonato unos 8 a 30 átomos de carbono.

34.- Procedimiento para la fabricación de sulfonatos de alquencilos superiores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 ABR 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizabam  
Por Agente

23

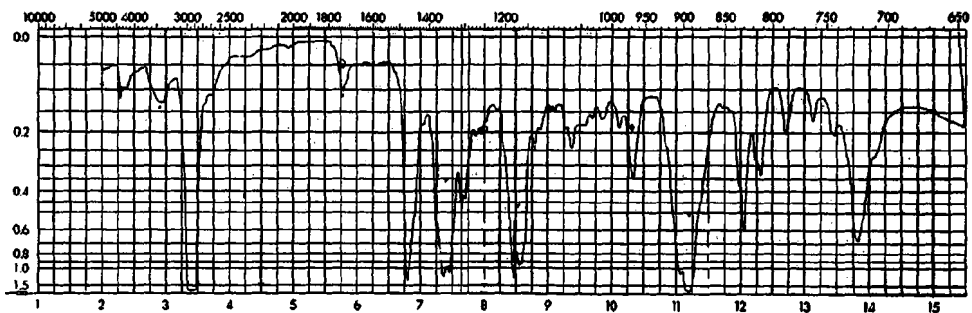


FIG 1

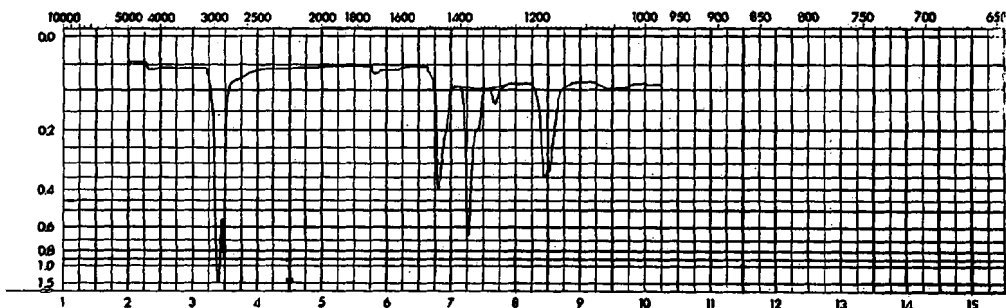


FIG 2

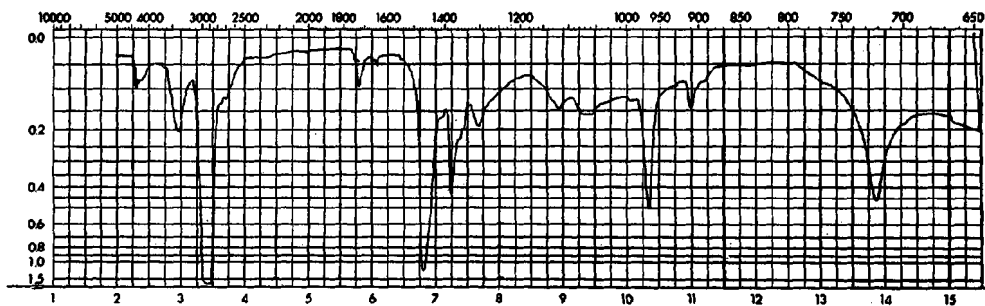


FIG 3

Albert A. ...  
*[Handwritten signature]*

22

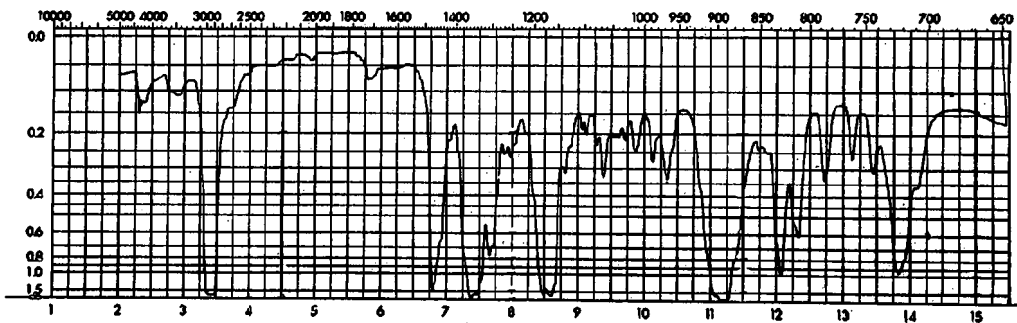


FIG 4

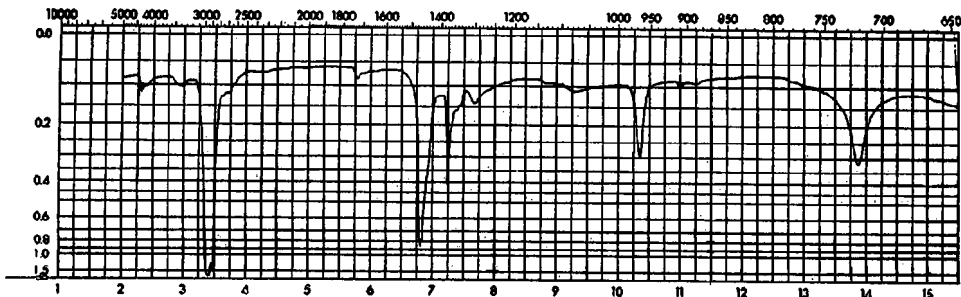


FIG 5

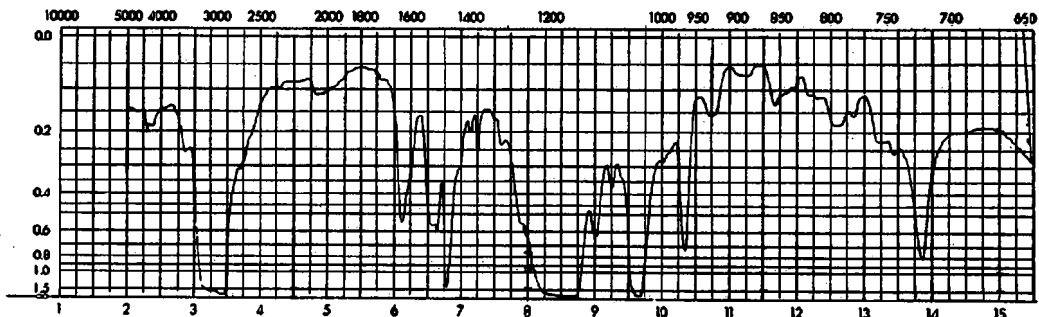


FIG 6

*Albert*

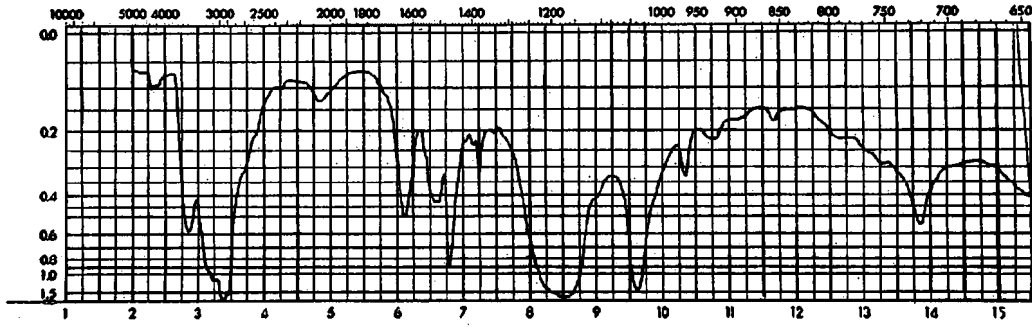


FIG 7

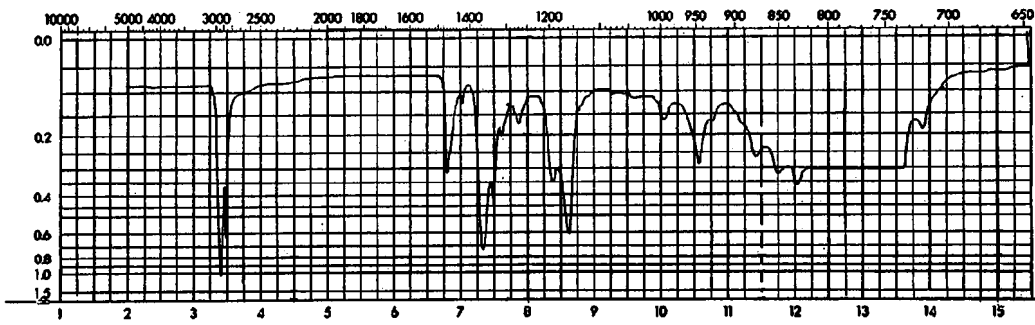


FIG 8

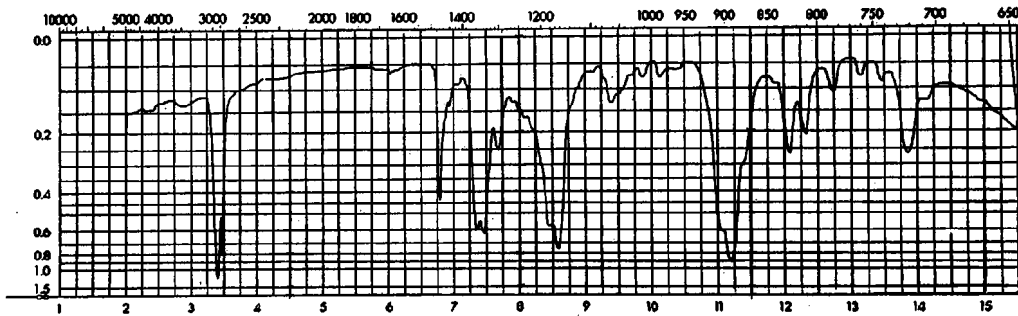


FIG 9

*[Handwritten signature]*

328924

80

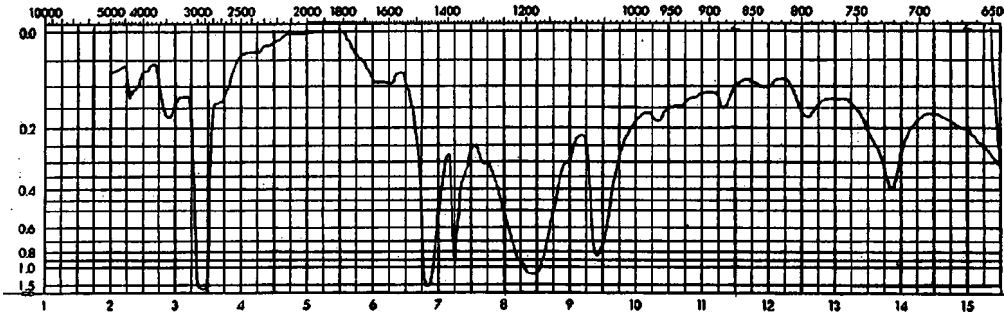


FIG 10

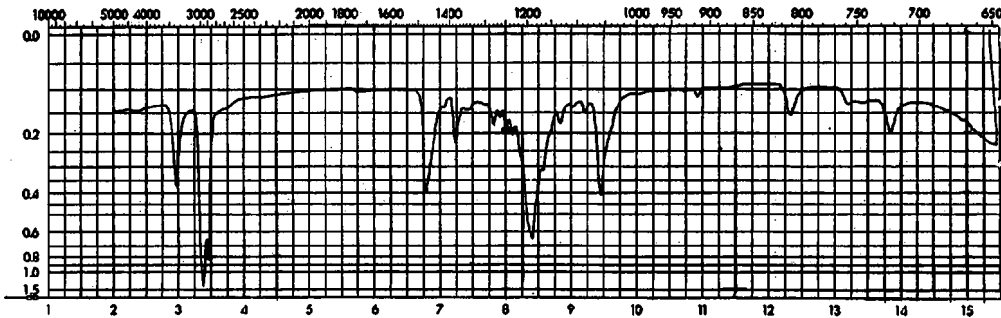


FIG 11

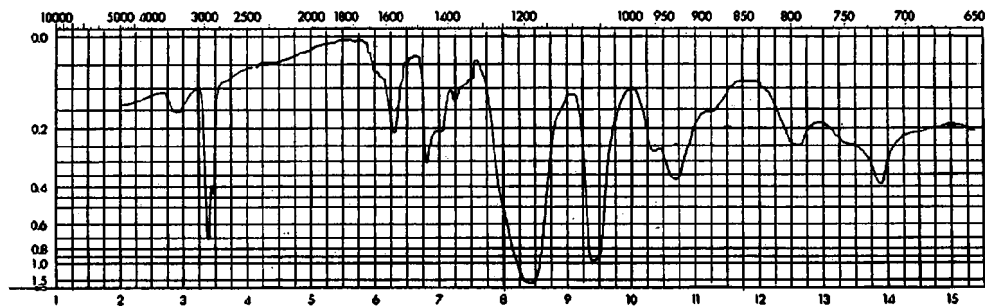


FIG 12

*Arthur*

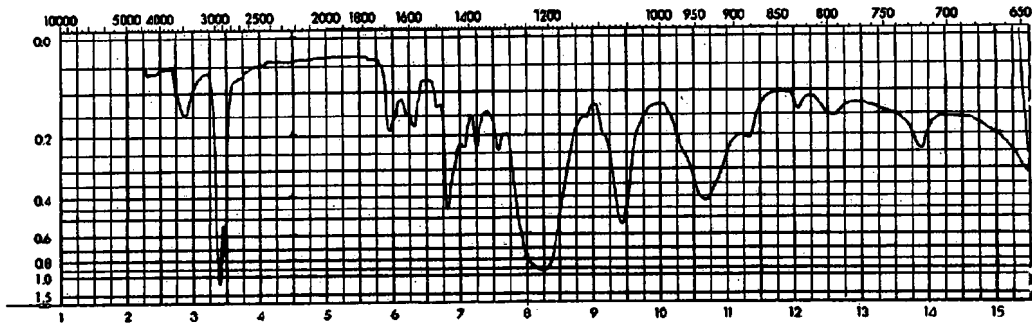


FIG 13

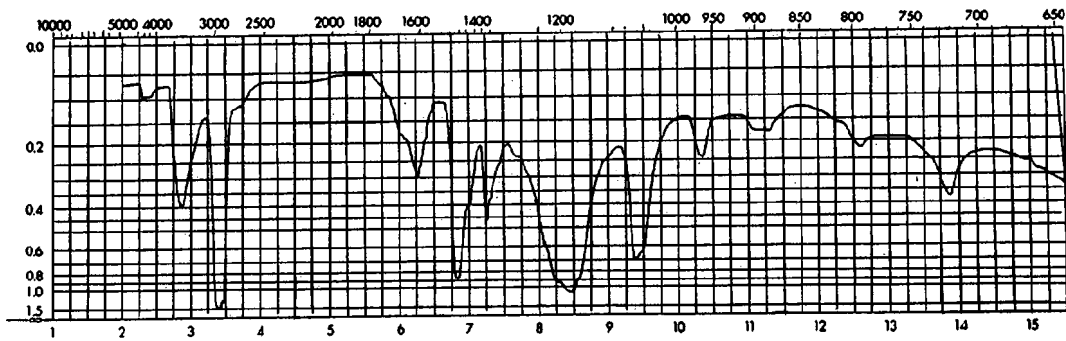


FIG 14

*[Handwritten signature]*