

CP.

C. 1192



387 384

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>601</u>
SUBCLASE <u>c</u>

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

a favor de:

MO OCH DOMSJO AKTIEBOLAG, de nacionalidad sueca, con domicilio en Ornsköldsvik (Suecia).

por:

"Método para producir polvos sueltos de sulfonatos de α olefina".

====:OO:=====

Memoria descriptiva.



La presente invención se refiere a un método para producir polvos libremente circulantes de sulfonatos de α olefina con hidrólisis simultánea de sultonas formadas en el proceso de sulfonación.

5 En la sulfonación de α olefinas con trióxido de azufre se obtiene esencialmente una mezcla de ácidos sulfónicos de alqueno y sultonas. Los ácidos sulfónicos de alqueno son el producto final deseado, adecuado para la neutralización en agentes superficiales aniónicos, aptos para ser empleados como materia prima, por ejemplo, para detergentes para el lavado y blanqueo. Las sultonas están constituidas por compuestos no solubles en agua que pueden ser convertidos en ácidos sulfónicos de alqueno por hidrólisis. Esta hidrólisis puede tener lugar en medio alcalino o ácido. Como norma, son preferidos medios alcalinos, los cuales imparten mejor color al producto que el obtenido en el caso de hidrólisis ácida. La hidrólisis necesita mucho tiempo. Así, se emplea usualmente un tiempo de 2 horas a una temperatura de 100° C. La hidrólisis es efectuada como una etapa particular en el proceso, debiéndose emplear una pluralidad de recipientes de cargas intermitentes o en forma discontinua cada uno de los cuales contiene la producción de 2 horas. Por ello, algunos recipientes tienen la finalidad de recoger y neutralizar el producto sulfonado obtenido, otros recipientes se utilizan con el objeto de producir la hidrólisis durante 2 horas a 100° C, y otros recipientes se emplean con el fin de descargar durante los períodos de calentamiento y descarga. De acuerdo con una variante, el proceso de hidrólisis se puede hacer en forma continua y en una etapa particular a una temperatura de alrededor de 150 a 160 °C y 8 a 10 kilospor cm² a pre-

387384

24 DIC. 1977



5 sión manométrica, con lo que se puede reducir el período de hidrolización necesario a alrededor de 15 minutos. Tal proceso de hidrolisis a presión se describe, por ejemplo, en la memoria de la patente alemana nº 67.024.437. Aunque un proceso de hidrolisis continua a presión permite una etapa de hidrólisis más rápida, permanece la desventaja de una etapa de reacción separada que comprende el bombeo de la mezcla de reacción en el equipo frente a una presión elevada. Esto da por resultado disposiciones molestas y económicamente caras de equipo e instrumentación.

15 Para obtener una consistencia del sulfonato de α olefina obtenido adecuada desde un punto de vista de envío y manejo, después de la etapa de hidrólisis, dicho sulfonato de α olefina debe ser secado empleando rodillo caliente o secado por chorro, con lo que se obtiene un polvo libremente circulante fácil de manejar.

20 Se ha hallado que añadiendo a un producto de reacción no hidrolizado de una α olefina y trióxido de azufre una cantidad suficiente de álcali para neutralizar los ácidos sulfónicos de alkeno presentes, así como para neutralizar los ácidos sulfónicos de alkeno producidos en la hidrólisis de las sul-tonas y luego secar directamente la suspensión obtenida para formar un polvo, se obtiene una hidrólisis suficientemente rápida de las sul-tonas inicialmente presentes en el producto durante el secado de manera que el producto final puede ser empleado con los fines pretendidos, a la vez que este producto será en forma de un polvo suelto de un contenido de elevada actividad, un contenido de sal bajo, y un contenido bajo de material no reaccionado. Esto es muy notable, dado que la hi-



drolisis en el caso de utilizar una etapa de hidrólisis separada y una suspensión acuosa a la presión ordinaria tiene lugar en aproximadamente 2 horas. El secado de la suspensión que es obtenido despues de la sulfonación y neutralización con álcali para formar un polvo suelto se puede llevar a cabo de una manera conocida de por si, por ejemplo, utilizando rodillo caliente o secado por chorro. El tiempo de secado apropiado depende del método de secado que se utilice, la temperatura de secado, la composición de la suspensión, etc. y se halla usualmente en el intervalo comprendido entre 1 segundo a 3 minutos aproximadamente, si bien se pueden emplear en algunos casos tiempos de secado más cortos o más largos. Preferentemente, se emplea un tiempo de secado de 9 segundos a 1 minuto. La temperatura de secado debe ser por encima de 90° C. preferiblemente por encima de 160° C, con el fin de que se pueda obtener un secado rápido, pero no debe, como norma, exceder de 300° C, preferiblemente 270° C, puesto que una temperatura demasiado elevada puede dar por resultado la desnaturalización del producto final, y la presión es aproximadamente la presión atmosférica. Al mismo tiempo que el secado de la suspensión se obtiene una hidrólisis casi completa de las sultonas incluidas en la suspensión a pesar del hecho de que el tiempo utilizable es muy reducido. Esto permite emplear un equipo e instrumentación mucho más barato y simple con el método de la presente invención que el que ha sido posible recientemente, obteniéndose al mismo tiempo un aumento de la capacidad.

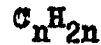
Las α olefinas que se emplean de acuerdo con la invención en la sulfonación, que es preferiblemente llevada a cabo con trióxido de azufre diluido gaseoso, está constituido

387 384



- 5 -

por mezclas de α olefinas las cuales hasta por lo menos un 50% en peso están compuestas de α olefinas lineales que tienen la fórmula general



5 donde n es 10 a 24, preferiblemente 15 a 18. Ejemplos de tales α olefinas son n-decano-1, n-dodeceno-1, n-trideceno-1, n-tetradeceno-1, n-pentadeceno-1, n-hexadeceno-1, n-heptadeceno-1, n-octadeceno-1, n-nonadeceno-1, n-eicoseno-1, n-heneicoseno-1, n-docoseno-1, n-tricoseno-1, n-tetracoseno-1, o varias
10 mezclas de los mismos, obtenidos por ejemplo en la producción industrial de α olefinas, por ejemplo por polimerización etilénica o por la denominada "cracking de parafinas". Se acuerdo con la invención, las α olefinas preferidas son n-pentadeceno-1, n-hexadeceno-1, n-heptadeceno-1 y 1-octadeceno-1 o mezclas de α olefina las cuales en una importancia
15 sustancial están constituidas por una o más de tales olefinas. Además de las α olefinas lineales aquí mencionadas, la mezcla de α olefina puede contener también hasta un 50% en peso de olefinas lineales internas que tienen 10 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, tales olefinas comprenden no más de 25%
20 peso del producto de α olefina, puesto que un contenido elevado de sulfonatos de olefina internos dan por resultado frecuentemente un efecto de lavado reducido.

En el caso de sulfonación de dicha mezcla de olefina
25 es esencialmente obtenida una mezcla de ácidos sulfónicos de alkeno y sultonas. En la hidrolización de dichos últimos mencionados compuestos son formados esencialmente ácidos sulfónicos de alkeno y ácidos sulfónicos de hidroxialkano. Se forma

367384

24 DIC. 1970



un grán número de isómeros, y la distribución isómerica es de una gran cuantía dependiente de la realización de la sulfonación y de la hidrolización.

El sulfonato de α olefina obtenido de acuerdo con la invención representa una buena materia prima para producir las denominadas mezclas de detergentes biodegradables, preparaciones de lavado, jabón, etc.; luego es mezclado con otras sustancias normalmente presentes en tales productos, tal como carbonato sódico, carbonato potásico, sulfato sódico, silicato sódico, materias complejas que se añaden a tales productos para mejorarlos (o aditivos complejos) tales como tripolifosfato sódico y ácido nitrilo-triacético (NTA), agentes descolorantes de peróxido, agentes de blanqueo ópticos, celulosa de carboximetilo etc. Además se pueden incluir otros agentes superficiales, como sulfonato de dodecil benceno, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter de alcohol graso, fenol alkil etoxilado o alcohol graso, denominados polímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, jabones, etc. pra obtener algunas propiedades deseadas. Luego el secado por pulverización o por rodillo de una suspensión alcalina de los ingredientes, está constituida por una pasta acuosa del agente superficial y a menudo se disponen la mayor parte o todos los otros componentes. En tales casos, la mezcla de ácido sulfónico de olefina no hidrolizada, de acuerdo con la ivención, puede ser directamente suministrada a una suspensión alcalina que contiene los otros ingredientes, teniendo lugar la hidrolización de las sulfonas al mismo tiempo que el secado de la supensión para formar un polvo o escamas, con lo que se provee un proceso que es muy económico desde un punto de vista de aparatos y transporte. La



- 7 387 384 DIC. 1970

cuantía total de sulfonato de α olefina es usualmente de un 2 a un 50% en peso calculado sobre el contenido sólido secado final del producto terminado, mientras que los agentes superficiales restantes y adiciones son de este modo un
5 total de un 50 a un 98% en peso.

El procedimiento para llevar a cabo el proceso de hidrólisis y secado combinados de acuerdo con la invención es ilustrado por los siguientes ejemplos. Los productos obtenidos han sido analizados con relación a la actividad aniónica
10 mediante valoración en dos fases de acuerdo con Epton (V Reid. G. Long Man, E Meinerth "Determinación de detergentes activos-aniónicos mediante valoración en dos fases", Tenside 4, 1967, p. 292).

EJEMPLO 1

15 En una planta experimental constituida por una envoltura tubular exterior de doble pared refrigerada y un rotor asimismo de doble pared refrigerado provisto de clavijas o pías sobresalientes, fué sulfonada una mezcla de α olefinas con trióxido de azufre diluido gaseoso. El producto de olefina
20 empleado resultó constituido por aproximadamente un 89% en peso de α olefinas lineales, un 7% en peso de olefinas internas lineales, y un 4% en peso de diolefinas e hidrocarburos saturados. La distribución de las olefinas en relación con el número de átomos de carbono fué de 1% en peso de olefinas de C₁₄, 27% en peso de olefinas de C₁₅, 29% en peso de olefinas de C₁₈, y 1% en peso de olefinas de C₁₉. Luego el ácido sulfónico obtenido fué neutralizado con una solución
25 de un 12% de hidróxido sódico. A la suspensión obtenida se añadió una cantidad de solución de hidróxido sódico corres-

387384



pondiente a la cuantía de sustancia hidrolizable y fué hidrolizada de manera conocida en un autoclave de laboratorio resistente a los ácidos provisto de un agitador durante 2 horas a 100° C. La suspensión hidrolizada obtenida presentó un color
 5 amarronado y el siguiente análisis:

Actividad aniónica según Epton	38,2%
% en peso no sulfonado de la suspensión	1,1
% en peso de contenido de sal de la suspensión	1,0
1% de solución anioactiva pH	9,6

10 A partir del producto contenedor de alcali neutralizado pero no hidrolizado inicial se tomó una muestra que fué secada de acuerdo con la invención sobre un rodillo de secado de laboratorio con una temperatura superficial de 179° C. El tiempo de secado fué de 30 segundos. El producto formó un polvo pardo con el siguiente análisis:

Actividad aniónica según Epton	93,4%
% en peso no sulfonado del producto	2,7%
% en peso de contenido de sal del producto	3,4%
H ₂ O% en peso del producto	0,5
15 pH, 1% de solución aniónica activa del producto	
20 to	7,8

El análisis resultante indicó que se obtuvo una hidrólisis completa en relación con el secado, a pesar de que la hidrólisis y el secado requirió un tiempo de sólo 30 segundos
 25 y que el producto se pudo emplear directamente como un agente superficialmente activo en composiciones de detergentes y similares.

EJEMPLO 2

De la misma manera que en el ejemplo 1 fué sulfonada



una mezcla de α olefina que contenía un 92% en peso de α olefinas lineales, un 3% en peso de olefinas internas lineales y un 5% en peso de diolefinas e hidrocarburos saturados, estando constituidas las olefinas por aproximadamente un 2% en peso de olefinas de C_{10} , un 23% en peso de olefinas de C_{11} , un 23% en peso de olefinas de C_{12} , un 24% en peso de olefinas de C_{13} , un 25% en peso de olefinas de C_{14} y un 3% en peso de olefinas de C_{15} . A la mezcla de ácido sulfónico de olefina así obtenida fué añadido un 12% de una solución de hidróxido sódico y una cantidad equivalente a la cantidad de ácido sulfónico de olefina ya presente y ácido sulfónico de olefina formado en la subsiguiente hidrólisis, después de lo cual la mezcla alcalinizada fue secada de acuerdo con la invención en un rodillo secador de laboratorio provisto de una temperatura superficial de aproximadamente 176° C durante 30 segundos. El producto pardo obtenido consistió en un polvo suelto con el siguiente análisis:

	Actividad aniónica según Epton	94%
	% en peso del producto no sulfonado	2,0
20	% en peso de contenido de sal del producto	3,5
	% en peso de H_2O del producto	0,5
	pH, 1% de solución activa aniónica	9,1

El resultado obtenido indicó que se había obtenido la hidrólisis completa de las sultonas y que el producto tenía un elevado grado de actividad aniónica.

EJEMPLO 3

De la misma manera que en el ejemplo 1, fué sulfonada una mezcla de α olefina que contenía aproximadamente un 88% en peso de α olefinas lineales, un 6% en peso de olefinas in-



ternas lineales y un 6% en peso de diolefinas e hidrocarburos saturados, estando constituidas las olefinas por un 1% en peso de olefinas de C_{14} , un 18% en peso de olefinas de C_{15} , un 17% en peso de olefinas de C_{16} , un 16% en peso de olefinas de C_{17} , un 16% en peso de olefinas de C_{18} , un 14% en peso de olefinas de C_{19} , un 13% en peso de olefinas de C_{20} y un 5% en peso de olefinas de C_{21} . A la mezcla de ácido sulfónico de olefina entonces obtenida se añadió un 12% de solución de hidróxido sódico en una cantidad equivalente a la cantidad de ácido sulfónico de olefina ya presente y ácido sulfónico de olefina formado en la subsiguiente hidrólisis, después de lo cual la mezcla alcalinizada fue secada de acuerdo con la invención en un rodillo secador de laboratorio provisto de una temperatura superficial de 176° C durante 35 segundos. El producto parafino obtenido consistió en un polvo suelto con los siguientes datos de análisis:

Actividad aniónica según Epton	93,3%
% en peso no sulfonado del producto	2,8
% en peso de contenido de sal del producto	3,4
% en peso de H_2O del producto	0,5
pH 1% de solución activa aniónica	9,0

El resultado conseguido indicó que se había obtenido la hidrólisis completa de las sulfonas y que el producto tenía un elevado grado de actividad aniónica.

EJEMPLO 4

Una torre de pulverización de laboratorio dotada de un pulverizador centrífugo fué destacada por pulverización una suspensión de sulfonato de α olefina no hidrolizada que había sido obtenida por sulfonación continua de la mezcla de α olefina de acuerdo con el ejemplo 1 y a la que se había añadido una



cantidad adecuada de un 12% de solución de hidróxido sódico. La suspensión que tenía un 40% de contenido de sólido seco fue bombeada hasta el pulverizador por medio de una bomba, cuya capacidad se puede ajustar continuamente y la realización de este ejemplo alcanzó la cuantía de aproximadamente 30 Kg. de suspensión por hora. El pulverizador giró a 24.000 rpm. La torre fué calentada directamente por medio de gas de hulla y se utilizarón alrededor de 2.300 kg. de aire por hora. La temperatura de entrada del aire fué de 220°C, mientras que la temperatura de salida se mantuvo en 100° C. El promedio de tiempo de secado f fué de 2 segundos. El polvo obtenido fue transportado neumáticamente a una máquina de hacer sacos. En el experimento, se obtuvo un polvo suelto con el siguiente análisis de datos.

Apariencia: Polvo amarillo-marrón

15	Actividad aniónica según Epton	93,0%
	Material no sulfonado	2,6%
	Contenido de sal	3,6%
	Contenido de agua	0,8%
	pH, 1% de solución activa aniónica	9,5

20 El análisis indica que ha tenido lugar una hidrólisis completa durante el secado a pesar del tiempo de secado, que es muy corto en caso de secado por pulverización, y que el producto es adecuado para empleo como agente superficial activo en composiciones detergentes y similares.

25 EJEMPLO 5

En el mismo aparato que el descrito en el ejemplo 4 fué suministrada una suspensión susceptible de ser bombeada y constituida por sulfonato de α olefina no hidrolizada que había sido obtenida por sulfonación continua de una mezcla de



α olefina de acuerdo con el ejemplo 1 y a la que había sido
 añadida una cantidad adecuada de un 12% de solución de hidróxi-
 do sódico. La suspensión tenía un 40% de contenido sólido seco.
 La cuantía de aire y la rotación del pulverizador fueron las
 5 mismas que las descritas en el ejemplo 4, comportando un tiem-
 po de secado aproximado de alrededor de 3 segundos, manteniendo
 entonces la temperatura de entrada del aire a 300° C, mientras
 que la temperatura de aire de salida fué de 100° C. En el ex-
 perimento se obtuvo un polvo suelto con los siguientes datos
 10 de análisis.

	Apariencia: polvo amarillo-marrón	
	Actividad aniónica según Epton	93,7%
	Material no sulfonado	1,8%
	Contenido de sal	4,0%
15	Contenido de agua	0,5%
	pH, 1% de solución activa aniónica	9,1

El análisis indicó que había tenido efecto hidrólisis
 completa y que el producto obtenido era adecuado, para ser em-
 pleado como agente surfactante en composiciones detergentes
 20 y similares.

EJEMPLO 6

En un recipiente se mezclaron los siguientes ingredien-
 tes:

25	2,4% de dinonil fenol al que habían sido añadidos 16 moles de óxido etilénico.
	2,4% jabón de ácido graso sebáceo
	21,0% tripolifosfato
	4,2% vidrio soluble
	0,6% carboximetilcelulosa sódica

387 384



- 18,0% sulfato sódico
- 0,2% agente de blanqueo óptico
- 0,7% hidróxido sódico
- 44,9% agua

5 5,6% ácido sulfónico de α olefina neutralizado
 producido a partir del producto de α olefina de acuerdo con
 el ejemplo 1.

10 La mezcla fué homogeneizada a 70°C y fué bombeada en
 una torre de pulverización provista de un pulverizador centri-
 fugo. La corriente de aire de entrada de la torre tenía una
 temperatura de 250°C y la de salida una temperatura de 95°C.
 El promedio de tiempo de secado fué de aproximadamente 4 segun-
 dos. Se obtuvo un polvo suelto de buena actividad detergente
 y el análisis indicó que las sultonas habían sido hidrolizadas
 15 en relación con el secado por pulverización y formación del
 polvo de lavado.

 N O T A
 =====

Se reivindica como objeto de este registro de patente
 de invención:

20 1.- Método para producir polvos sueltos de sulfonatos
 de olefina, obtenidos por sulfonación de una mezcla de α
 olefina que contiene de un 50 a 100% en peso de α olefinas
 lineales que tienen la fórmula general



25 y de un 0 a un 50% en peso de olefinas internas lineales que
 tienen la formula general



donde n es un número entre 10 y 24, preferiblemente 15 a 18,

hoy

387384



5 caracterizado por añadir al producto de reacción obtenido en la sulfonación y que contiene sultona una cantidad de álcali suficiente para neutralizar los ácidos sulfónicos de alkeno presentes, así como los ácidos sulfónicos de alkeno formados en la hidrolización de las sultonas y luego secar la suspensión obtenida mientras se hidrolizan simultáneamente las sultonas.

2.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tiempo total de secado e hidrolización es menor de 3 minutos, preferiblemente 1 minuto.

10 3.- Método, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por efectuar el secado mediante un rodillo caliente.

4.- Método, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por llevar a cabo en secado en un desecador por pulverización.

15 5.- Método, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por realizar la sulfonación con trióxido de azufre gaseoso.

20 6.- Método, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la temperatura de secado excede de 90° C, preferiblemente 150° C, pero está por debajo de 300° C preferiblemente 270° C.

7.- Método, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de las olefinas internas lineales comprenden menos de un 25% en peso de la mezcla de olefina.

25 8.- Método, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por añadir además al producto de reacción que contiene sultona, antes de la operación de secado, ingredientes convencionalmente empleados en detergentes, tales como sustancias activas aniónicas, sustancias activas no iónicas, ésteres de

Ag.



ácido fosfórico, carbonato sódico, sulfato sódico, silicato sódico, tripolifosfato sódico, aditivos complejos, agentes de decoloración de peróxido, agentes de blanqueo óptico, carboximetilcelulosa, etc. que son incorporados en una cantidad de un 5 50 a 98% del contenido sólido seco final del detergente.

9.- Método para producir polvos sueltos de sulfonatos de α olefina.

Esta memoria consta de quince páginas escritas por una sóla cara.

BARCELONA, 24 DIC. 1970

P.A.