

701571



PATENTE DE INVENCION

**ANULADO**

PROHIBIDA LA CONSULTA  
Y LA EXPEDICION DE  
COPIAS Y CERTIFICACIONES

MEMORIA                      DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE SULFONATOS METALICOS SOLUBLES EN ACEITES".

-----

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL COMPANY, con domicilio en 1000 South Pine Street - PONCA CITY, OKLAHOMA (EE.UU.)

-----

Inventores : D. Marck W. Hunt, norteamericano.  
D. Roy C Sias, norteamericano.

-----



Extracto de la Descripción

- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, en el que se reacciona un ácido sulfónico soluble en aceites con (1) un ácido -
5. que contiene metal aniónico y un alcohol amino, en presencia de un vehículo no volátil y agua, o (2) un haluro metálico, o (3) un alcóxido en presencia de un vehículo no volátil, formándose el alcóxido por reacción -
10. de un óxido o hidróxido metálico aniónico con un alcohol de elevada ebullición.

Antecedentes de la invención

- Esta invención se relaciona con sulfonatos metálicos solubles en aceites. En un aspecto, la invención se relaciona con sulfonatos metálicos solubles en
15. aceites en los que el constitutivo metálico se selecciona entre aluminio, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio y osmio. En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles
20. en aceites, a partir de haluros de aluminio, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio y osmio, y ácidos sulfónicos solubles en aceites.

- En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un método de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, a partir de ácidos que contienen metal aniónico. En otro aspecto, la invención se relaciona con la producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, mediante reacción de un ácido que
25. contiene metal aniónico con un ácido sulfónico soluble
- 30.



5. en aceites y un alcohol amino, en presencia de un vehículo no volátil y agua. En otro aspecto, la invención se relaciona con la producción de un sulfonato que contiene boro a partir de ácido bórico, un ácido sulfónico soluble en aceites y un alcohol amino que contiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, en presencia de un vehículo no volátil y agua.

10. En otro aspecto, la invención se relaciona con un método de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, a partir de óxidos o hidróxidos metálicos aniónicos. En otro aspecto, la invención se relaciona con la formación in situ de un alcóxido que luego se reacciona con un ácido sulfónico soluble en aceites para formar el deseado sulfonato metálico soluble en aceites. El alcóxido formado in situ resulta de la reacción entre un óxido o hidróxido metálico aniónico y un alcohol de elevada ebullición.

Breve descripción de la técnica anterior

20. En los años recientes se ha descubierto la posibilidad de preparar muestras superiores para equipo espectrográfico a partir de sulfonatos metálicos solubles en aceites y dispersiones metálicas en tales sulfonatos, mediante disolución de dichos materiales en cantidades predeterminadas en un adecuado disolvente. Tales muestras han exhibido una indefinida duración en almacenamiento, pudiéndose combinar cualquier conjunto de metales sin precipitación de los constitutivos metálicos.

30. Además, las dispersiones que contienen ciertos sulfonatos metálicos solubles en aceites han adquiri



do considerable importancia como aditivos en combusti--  
bles y aceites lubricantes. Tales dispersiones han sido  
muy útiles como aditivos para otros materiales cuando -  
se resuelven los problemas de suspender materiales resi-  
5. duales insolubles, formados en la utilización del mate-  
rial, y de inhibir la corrosión. Cuando los sulfonatos  
metálicos solubles en aceites se emplean como aditivos  
para uso en composiciones lubricantes destinadas a mo--  
tores de combustión interna, tales agentes funcionan -  
10. dispersando o peptizando eficazmente los materiales in-  
solubles formados por la combustión del combustible, -  
oxidación del aceite u otras condiciones similares sur-  
gidas durante el funcionamiento del motor.

Así, aunque se ha establecido y reconocido el  
15. uso de sulfonatos metálicos solubles en aceites, han -  
aparecido problemas en la producción de tales sulfona--  
tos de ciertos metales, como molibdeno, aluminio, hie--  
rro y boro. Por ejemplo, se ha considerado durante mu--  
cho tiempo que, debido a las propiedades aniónicas del  
20. boro, los sulfonatos del mismo deberían prepararse como  
mezcla binaria con otro metal. Como resultado de ello,  
las dispersiones de carbonato cálcico se convertían en  
dispersiones de borato cálcico y este producto se em--  
pleaba como muestra de boro, lo cual no es deseable de-  
25. bido á las grandes cantidades de otros metales requeri-  
das para portar el boro. Por consiguiente, se ha recono-  
cido durante largo tiempo la necesidad de un perfeccio-  
nada procedimiento para la producción de sulfonatos me-  
tálicos solubles en aceites a partir de compuestos quí-  
30. micos de fácil disponibilidad, a cuyo procedimiento es-



tá dirigida la presente invención.

Objetos de la invención

- Un objeto de la presente invención, es proporcionar un perfeccionado procedimiento para la producción
5. de sulfonatos metálicos solubles en aceites. Otro objeto es la provisión de un método económico, seguro y eficiente para la preparación de sulfonatos metálicos solubles en aceites, a partir de compuestos químicos de fácil disponibilidad.
10. Otro objeto es el de proporcionar un perfeccionado método para la preparación de sulfonatos metálicos, solubles en aceites, de aluminio, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio y osmio, que sean adecuados como muestras analíticas, -
15. al tiempo que se proporciona una fuente, soluble en aceites, de dichos metales.
- Otro objeto es la provisión de un perfeccionado método para la preparación de sulfonato de vanadio -
20. adecuado como muestra analítica, al tiempo que se proporciona una fuente, soluble en aceites, de vanadio.
- Otro objeto es proporcionar un perfeccionado método de preparación de sulfonato que contiene boro y -
- que es adecuado como muestra analítica, al tiempo que se proporciona una fuente, soluble en aceites, de boro.
25. Estos y otros objetos, ventajas y aspectos de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia con la lectura de la siguiente descripción detallada.

Resumen de la invención

30. De acuerdo con la presente invención, hemos --



- descubierto un procedimiento para la preparación de sulfonatos metálicos solubles en aceites, en el que el elemento constitutivo metálico es seleccionado entre aluminio, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio y osmio, y que comprende el -
5. mezclado de un compuesto haluro de dichos metales con un ácido sulfónico soluble en aceites, y el calentamiento - de la resultante mezcla a su temperatura de reflujo durante un período de tiempo efectivo para permitir la formación del sulfonato metálico soluble en aceites.
- 10.

De acuerdo también con la invención, hemos - comprobado la conveniencia de que dicho haluro metálico se halle presente en un exceso estequiométrico del 5 al 200% aproximadamente con el referido ácido sulfónico soluble en aceites. Puede incorporarse un disolvente inerte y volátil en el ácido sulfónico citado para reducir -

25. su viscosidad y facilitar su mezclado con dicho haluro metálico.

- Además, hemos descubierto un procedimiento para producir sulfonatos metálicos solubles en aceites, -
20. que implica básicamente dos reacciones en su desarrollo a partir de las materias primas utilizadas, hasta el sulfonato metálico final soluble en aceites. En la primera de estas reacciones, un óxido o hidróxido metálico aniónico es puesto en reacción con un alcohol de elevado punto de ebullición para producir el alcóxido correspondiente al constitutivo alcohólico empleado. Al formarse dicho constitutivo alcóxido, reacciona con un ácido sulfónico soluble en aceites para producir el deseado sulfonato metálico soluble en aceites.
- 25.
- 30.



- Además, hemos descubierto que el sulfonato -  
de vanadio puede prepararse fácilmente a partir de pen-  
taóxido de vanadio mediante reacción de este pentaóxido  
con un alcohol que tenga un punto de ebullición de -  
5. 100°C por lo menos, para formar el resultante alcóxido  
correspondiente al constitutivo alcohólico. Al formarse  
el alcóxido, reacciona con un ácido sulfónico soluble -  
en aceites para producir el deseado sulfonato de vana-  
dic.
10. Asimismo, de acuerdo con la invención, hemos  
descubierto un procedimiento de producción de sulfona-  
tos metálicos solubles en aceites, que implica básica-  
mente la reacción de un ácido que contiene metal anióni-  
co con un ácido sulfónico soluble en aceites y un alcohol  
15. amino, en presencia de un vehículo no volátil y agua.
- Hemos descubierto igualmente la posibilidad -  
de preparar fácilmente un sulfonato que contiene boro a  
partir de ácido bórico mediante reacción de este ácido  
con un ácido sulfónico soluble en aceites y un alcohol  
20. amino que contenga de 1 a 20 átomos de carbono aproxima-  
damente, en un vehículo no volátil y agua. Puede incor-  
porarse un disolvente inerte y volátil en el ácido sul-  
fónico soluble en aceites para reducir su viscosidad y  
facilitar su mezclado con los otros constitutivos de la  
25. mezcla de reacción.

#### Descripción de las versiones preferidas

- Los sulfonatos metálicos solubles en aceites,  
han sido reconocidos como deseables muestras analíticas,  
así como aditivos solubles en aceites para combustibles  
30. y lubricantes. Sin embargo, han surgido problemas en la



producción de tales sulfonatos, como los de molibdeno, hierro y aluminio.

- Hemos descubierto ahora que los sulfonatos me  
tálicos, solubles en aceites, de aluminio, cromo, hie-  
5. rro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tanta-  
lio, rubidio y osmio, pueden prepararse fácilmente me-  
diante reacción de un compuesto haluro, o una mezcla de  
un compuesto haluro y un compuesto óxido, de dicho me-  
10. tal con un ácido sulfónico soluble en aceites, a eleva-  
das temperaturas y durante un período de tiempo efecti-  
vo para permitir que dicho compuesto haluro o mezcla de  
un haluro metálico y un compuesto óxido metálico reac-  
cionen con el citado ácido sulfónico soluble en aceites,  
15. para producir el deseado sulfonato metálico soluble en  
aceites.

- La presente invención puede ponerse en prácti-  
ca como proceso por cargas o continuo. Sin embargo, a -  
efectos de simplificación, se describirá el procedimien-  
to de la presente invención como procedimiento por car-  
20. gas.

- El haluro metálico y el ácido sulfónico solu-  
ble en aceites se cargan en un recipiente de reacción -  
equipado con un medio calentador, un medio agitador y -  
un medio de reflujo. Generalmente, es deseable introdu-  
25. cir una proporción efectiva de un disolvente volátil -  
inerte en la mezcla de reacción para reducir la viscosi-  
dad del ácido sulfónico soluble en aceites y facilitar  
así el mezclado y contacto entre los reactivos. La pro-  
porción de disolvente volátil inerte empleado puede va-  
30. riar ampliamente, dependiendo de la viscosidad del par-



5. ticular ácido sulfónico soluble en aceites que se emplee, así como de la viscosidad deseada en la mezcla de reacción, pero generalmente será una proporción comprendida entre el 25 y el 150% en peso aproximadamente, basado en el peso de la mezcla de reacción. La proporción de los reactivos puede variar ampliamente. Sin embargo, el haluro metálico deberá hallarse presente en un exceso estequiométrico. Generalmente, tal exceso variará entre el 5 y el 200% aproximadamente, siendo la proporción más deseable del 5 al 15% aproximadamente.

10. Una vez introducidos los reactivos en el recipiente de reacción, se agitan minuciosamente y se calienta la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo, que generalmente será del orden de 60 a 105°C. aproximadamente.
15. Cuando sea deseable, puede introducirse una cantidad adicional del ácido sulfónico soluble en aceites en la mezcla de reacción durante el período de calentamiento antes de que la mezcla alcance su temperatura de reflujo. Sin embargo, ha de cuidarse el que la introducción del ácido sulfónico adicional soluble en aceites no diluya la mezcla de reacción en una medida tal que el haluro metálico deje de hallarse presente en un exceso estequiométrico. Generalmente, cuando se introduce ácido sulfónico soluble en aceites adicional, su proporción variará entre el 50 y el 200% en peso aproximadamente, basado en el ácido sulfónico presente y a una temperatura del orden de 60 a 105°C aproximadamente.

20. Cuando la mezcla de reacción alcanza su temperatura de reflujo, se mantiene a tal temperatura bajo condiciones de reflujo durante un período de tiempo efectivo
- 25.
- 30.



- para permitir que el haluro metálico y el ácido sulfónico soluble en aceites reaccionen y formen el deseado sulfonato metálico soluble en aceites. El tiempo de reflujo de la mezcla de reacción puede variar ampliamente, pero en general variará entre 1 y 6 horas aproximadamente. Con frecuencia es deseable introducir en la mezcla, después de que ha refluído durante 1 a 6 horas aproximadamente, del 1 al 25% en peso aproximadamente de agua, basado en el ácido sulfónico. La mezcla de reacción que contiene agua se mantiene luego en condiciones de reflujo durante un período de tiempo adicional que varía entre 0, 1 y 2 horas.
- Después de que se han llevado a cabo las operaciones de reflujo antes descritas, se despoja a la mezcla de los componentes volátiles. Puede emplearse cualquier método adecuado para separar los componentes volátiles, tal como el calentamiento de la mezcla a una temperatura de 125 a 175°C aproximadamente. En cualquier momento conveniente, tal como durante el período de reflujo, se introduce del 20 al 300% en peso aproximadamente de vehículo orgánico no volátil (basado en el ácido sulfónico). El material volátil residual se separa por cualquier medio adecuado, tal como destilación en vacío o destilando dicha mezcla con un gas tal como nitrógeno, dióxido de carbono, aire y similares, durante un período de tiempo comprendido entre 0,2 y 6 horas. El producto destilado es normalmente clarificado mediante su filtración a través de un deseable absorbente inerte, tal como alúmina, tierra de diatomeas, piedra pómez y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- El haluro metálico que puede emplearse en la producción de los sulfonatos metálicos solubles en aceites puede ser cualquier adecuado haluro de aluminio, -
5. cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio y osmio. Ejemplos de tales haluros son el cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, - fluoruro de aluminio, cloruro de cromo, bromuro de cromo, fluoruro de cromo, cloruro férrico, bromuro férrico, fluoruro férrico, fluoruro de molibdeno, cloruro de vanadio, bromuro de vanadio, fluoruro de vanadio, cloruro de titanio, bromuro de titanio, fluoruro de titanio, -
10. cloruro de indio, bromuro de indio, fluoruro de indio, cloruro de niobio, bromuro de niobio, fluoruro de niobio, cloruro de tantalio, bromuro de tantalio, fluoruro de tantalio, cloruro de rubidio, bromuro de rubidio, -
15. fluoruro de rubidio, cloruro de osmio, bromuro de osmio y fluoruro de osmio. Se han obtenido resultados especialmente deseables cuando el haluro metálico es el cloruro metálico. Además, pueden emplearse mezclas del haluro -
20. metálico y el óxido metálico. Cuando tal mezcla se emplea, el haluro metálico se hallará presente en la misma en una proporción comprendida entre 0,25 y 8 moles - por mol de óxido metálico. Ejemplos de adecuadas mezclas del haluro y el óxido son:  $Cl_3Al \cdot Al_2O_3$  (e hidratos); -
25.  $Cl_3Fe \cdot Fe_2O_3$ ;  $Cl_3Cr \cdot 6H_2O \cdot Cr_2O_3$ ;  $Cl_4Ti \cdot TiO_2$  y similares.
- Los óxidos e hidróxidos metálicos aniónicos - reaccionan con extremada lentitud con materiales ácidos, especialmente ácidos orgánicos. Por consiguiente, en la conversión de tales óxidos o hidróxidos metálicos aniónicos en un compuesto sulfonato, ha de emplearse un -
- 30.



- sistema diferente. De igual modo, cuando se emplean en el sistema de reacción agua o alcoholes, tales como metanol y etanol, no se forma sustancialmente ningún producto sulfonato. Sin embargo, hemos descubierto que los
5. óxidos o hidróxidos metálicos aniónicos pueden convertirse fácilmente en un sulfonato metálico soluble en aceites mediante un procedimiento que implica básicamente dos reacciones en su desarrollo desde las materias primas utilizadas, por ejemplo óxido e hidróxido metálico
10. aniónico, hasta el sulfonato metálico final soluble en aceites. Básicamente, todos los reactivos han de cargarse en un sólo recipiente de reacción al comienzo del proceso, de manera que el producto de la primera reacción, por ejemplo el alcóxido, se forme in situ. Al formarse el alcóxido, reacciona inmediatamente con el ácido sulfónico soluble en aceites para formar el deseado sulfonato metálico soluble en aceites. La formación del alcóxido es facilitada por la reacción del mismo con el ácido sulfónico soluble en aceites.
- 15.
20. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo por cargas o en forma continua. Sin embargo, por razones de simplificación, se describirá con detalle un procedimiento por cargas. En una operación del tipo de por cargas, el óxido o hidróxido metálico aniónico se mezcla con el constitutivo alcohólico de elevado punto de ebullición, el constitutivo de ácido sulfónico soluble en aceites y el constitutivo vehículo no volátil en un recipiente de reacción equipado con medios de agitación y calentamiento. La proporción
- 25.
30. de reactivos empleada variará ampliamente, pero el cons



- titutivo alcohólico se añade por lo menos en una proporción estequiométrica basada en el óxido o hidróxido metálico aniónico. Generalmente, es deseable que el alcohol se halle presente en un exceso estequiométrico. Este exceso varía generalmente entre el 5 y el 50% en peso aproximadamente de la proporción estequiométrica, determinado por la proporción de óxido o hidróxido metálico aniónico. Una vez introducidos los reactivos en el recipiente de reacción, se agitan minuciosamente y se calienta -
5. la mezcla de reacción a una temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición del constitutivo alcohólico de elevada ebullición. Durante tal período de calentamiento debe indicarse que la separación azeotrópica de -
10. agua, formada por la reacción del alcohol con el óxido metálico aniónico o con el hidróxido metálico aniónico, es un importante aspecto de esta operación. Es importante separar tal agua de manera que cambie la reacción de equilibrio para permitir la formación dominante del constitutivo alcóxido. El período de tiempo requerido para -
15. la formación del constitutivo alcóxido puede variar ampliamente, pero en general estará comprendido entre 1 y 10 horas aproximadamente.

- La siguiente reacción del procedimiento es la que tiene lugar entre el alcóxido así formado y el ácido sulfónico soluble en aceites para producir el sulfonato metálico soluble en aceites. La proporción de dicho ácido sulfónico empleada variará de acuerdo con la proporción de sulfonato metálico soluble en aceites formada, que a su vez depende de la proporción del constitutivo -
- 25.
30. óxido o hidróxido metálico aniónico y del constitutivo -



- alcohólico inicialmente empleados. Sin embargo, la proporción de ácido soluble en aceites dependerá exclusivamente de la proporción del alcóxido, puesto que éste deberá hallarse presente en un exceso estequiométrico respecto al ácido sulfónico soluble en aceites. Dicho exceso variará generalmente entre el 5 y el 50% en peso de la proporción estequiométrica de dicho alcóxido.
5. La mezcla de reacción que contiene al alcóxido y al ácido sulfónico soluble en aceites se calienta
10. a una temperatura del orden de 75 a 150°C aproximadamente, para permitir la formación del deseado sulfonato metálico aniónico. El período de calentamiento se continúa por un espacio de tiempo generalmente del orden de 1 a 20 horas aproximadamente. Se ha observado la necesidad de emplear las temperaturas elevadas si se desea
15. formar el sulfonato metálico soluble en aceites por el procedimiento de la presente invención. Se han obtenido resultados especialmente deseables cuando el período de calentamiento se lleva a cabo bajo condiciones de re
20. flujo durante un tiempo de 30 minutos a 5 horas aproximadamente para asegurar una reacción sustancialmente completa entre el constitutivo alcóxido y el ácido sulfónico soluble en aceites. Una vez completada la reacción el vehículo no volátil, que contiene al sulfonato metálico soluble en aceites, puede purificarse adicionalmente por cualquier medio adecuado, tal como filtración y similares. El producto purificado contiene del 20 al
25. 90% en peso aproximadamente del sulfonato metálico soluble en aceites presente en el vehículo no volátil. Además, pueden llevarse a cabo adicionales operaciones de
- 30.



- purificación para la separación de disolventes que puedan hallarse presentes. Tales procedimientos de purificación implican el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 125 a 175°C aproximadamente y
5. la destilación del producto con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un período de tiempo de 10 minutos a 2 horas aproximadamente. Además, resultará evidente la posibilidad de emplear disolventes inertes para facilitar el mezclado de los reactivos durante el período de
10. reacción inicial y durante el subsiguiente o segundo período de reacción. Por ejemplo, el ácido sulfónico soluble en aceites puede diluirse con un disolvente volátil tal como nafta de petróleo o hidrocarburos tales como hexano, heptano, octano, tolueno, benceno, o xileno.
15. El uso de tales disolventes volátiles está destinado simplemente a acentuar la mezclabilidad del constitutivo ácido sulfónico en la mezcla de reacción, siendo destilado el disolvente por efecto de las operaciones de calentamiento propias del procedimiento, tal como anteriormente se describe.
20. <sup>En</sup> En la práctica del procedimiento de la presente invención para la preparación de sulfonatos metálicos solubles en aceites a partir de óxidos o hidróxidos metálicos aniónicos, puede emplearse cualquier óxido o
25. hidróxido metálico aniónico adecuado. Ejemplos de adecuados constitutivos metálicos aniónicos son los óxidos o hidróxidos de boro, silicio, fósforo, arsénico, selenio, escandio, itrio, lantano, titanio, zirconio, vanadio, oro y antimonio. Se han obtenido deseables resultados
30. al emplearse pentóxido de vanadio y óxido de antimonio



como óxido metálico aniónico.

- Los alcoholes adecuados para su empleo en el procedimiento de la presente invención, son aquéllos - que tienen un punto de ebullición de 100°C por lo me--
5. nos y en los que tienen una apreciable solubilidad los alcóxidos metálicos. Se han comprobado como alcoholes adecuados los siguientes: alcoholes monohídricos alifá--  
ticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono aproximada--  
mente, monoéteres de glicol etilénico que contienen no
10. más de 8 átomos de carbono y monoéteres de glicol dietilénico que no contienen más de 8 átomos de carbono. Preferidos éteres glicólicos son el éter monoetilico -  
de glicol etilénico y el éter monometílico de glicol -  
etilénico. Estos materiales son obtenibles comercial--
15. mente bajo la marca comercial "CELLOSOLVE" y "methyl CELLOSOLVE". El éter monoetilico de glicol dietilénico es obtenible comercialmente bajo la marca comercial -  
"CARBITOL".

- Los monoéteres de glicol etilénico son cono--
20. cidos también como alcanoles alcoxílicos y más específicamente como etanoles alcoxílicos. Estos materiales tienen la fórmula genérica  $ROCH_2CH_2OH$ , en la que R es un grupo hidrocarburo  $C_1$  a  $C_6$ . Análogamente, el éter -  
monoalquílico de glicol dietilénico tiene la fórmula -
25. genérica  $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OR$ , en la que R es un grupo hi--  
drocarburo  $C_1$  a  $C_4$ .

- En la realización de la separación azeotró--
- pica de agua, puede ser deseable emplear un conocido -
- agente azeotrópico, tal como benceno o tolueno. El uso
30. de tal material es necesario sólo cuando el alcohol em



pleado no forma un azeotropo "favorable" con agua. Por azeotropo "favorable", se entiende uno que contenga una proporción relativamente grande de agua.

- Hemos observado también que los ácidos aniónicos que contienen metales, pueden convertirse fácilmente en un sulfonato metálico soluble en aceites mediante un procedimiento que básicamente implica la reacción - del ácido aniónico que contiene metal con un ácido sulfónico soluble en aceites y un alcohol amino que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, en presencia de un vehículo no volátil y agua. La presente invención puede ponerse en práctica en un procedimiento por cargas o en un procedimiento continuo. Sin embargo, por simplificación, se describirá como procedimiento por cargas.
5. En un procedimiento del tipo por cargas, el - ácido aniónico que contiene metal, el alcohol amino, el ácido sulfónico soluble en aceites, el vehículo no volátil y el agua se cargan en un recipiente de reacción - equipado con medios de agitación y calentamiento. La -
10. proporción de reactivos empleada variará ampliamente, - pero el constitutivo alcohol amino se añade por lo menos en una proporción estequiométrica, basada en el ácido sulfónico soluble en aceites, en tanto que el ácido aniónico que contiene metal se añade en una proporción
15. aproximadamente estequiométrica, basada en la cantidad empleada de alcohol amino. La cantidad empleada de vehículo no volátil depende solamente de la viscosidad del producto deseado. Sin embargo, en general, la proporción de dicho vehículo variará entre el 10 y el 70% -
20. aproximadamente, en peso, basado en la mezcla de reac-
- 25.
- 30.



- ción total. De igual modo, la proporción empleada de agua puede variar ampliamente, pero en general se hallará presente aquélla en una proporción comprendida entre el 5 y el 50% en peso aproximadamente. Una vez
5. introducidos los reactivos en el recipiente de reacción, se agitan minuciosamente y se calienta la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo, que generalmente estará comprendida entre 50 y 125°C aproximadamente. El período de calentamiento se lleva a cabo
10. lentamente, de manera que se extienda en un tiempo de 1 a 10 horas aproximadamente. Durante este período de calentamiento, los componentes volátiles, incluyendo el agua, son separados. Puede agregarse una cantidad adicional del compuesto vehículo no volátil a la mezcla de reacción y calentarse ésta a una temperatura -
15. del orden de 125 a 175°C aproximadamente. La proporción empleada de vehículo no volátil adicional variará ampliamente, pero en general será del orden del 10 al 50% en peso aproximadamente respecto a la proporción de disolvente volátil originalmente empleada. Du-
20. rante esta segunda operación de calentamiento, el producto se destila con un gas inerte, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o helio, durante un período de tiempo comprendido entre 20 minutos y 3 horas aproximadamente.
- 25.

Pueden emplearse operaciones adicionales de purificación, tales como filtrado depurador del producto. Además, cuando se desea un producto de elevada pureza, debe usarse agua destilada como constitutivo

30. acuoso. El producto obtenido contiene del 10 al 90% -



- en peso aproximadamente del sulfonato metálico soluble en aceites en el vehículo no volátil. Además, resultará evidente la posibilidad de emplear otros disolventes inertes para facilitar el mezclado de los reactivos durante el período de calentamiento inicial y el subsiguiente o segundo período de calentamiento. Por ejemplo, el ácido sulfónico soluble en aceites puede diluirse con un 10 a un 80% en peso aproximadamente de un disolvente volátil tal como nafta de petróleo, hidrocarburos tales como hexano, heptano, octano, tolueno, benceno o xileno. El uso de tales disolventes volátiles tiene simplemente la finalidad de acentuar la mezclabilidad del constitutivo ácido sulfónico en la mezcla de reacción, siendo destilado el disolvente por efecto de las operaciones propias del procedimiento, anteriormente descritas.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la práctica del procedimiento de la presente invención para la preparación de sulfonatos metálicos solubles en aceites a partir de ácidos aniónicos que contienen metales, puede emplearse cualquiera de éstos ácidos que sea adecuado. Ejemplos de adecuados constitutivos metálicos aniónicos que pueden emplearse en el ácido son el boro, silicio, fósforo, arsénico, selenio y vanadio. Se han obtenido resultados deseables al emplearse el ácido bórico como ácido metálico aniónico.
- 20.
- 25.

- Los alcoholes aminos que son adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención, están representados por la fórmula general  $NR_3$ , en la que R es H,  $-C_nH_{2n}OH$ , OH,  $C_nH_{2n+1}$ ,  $NH_2$  y mezclas de
- 30.



- ellos, y  $n$  es un número entero de 1 a 20. Se han obtenido resultados deseables cuando el radical alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Además, el alcohol amino es uno en el que el constitutivo ácido metálico aniónico
5. y el ácido sulfónico soluble en aceites tienen una apreciable solubilidad. Ejemplos de adecuados alcoholes aminos que entran en los límites anteriormente definidos, - son la amina etanólica, amina dietanólica, amina trietanólica, amina propanólica, amina dipropanólica, 2-metil
10. 2-amino propanodiol, 2,3-dimetil 2-amino 1,4-butanodiol, alcoholes butil-aminos, alcoholes hepta-aminos y hexa-aminos, etc., dioles aminos ramificados, trioles aminos ramificados, etc.

- Adecuados ácidos sulfónicos hidrocarburos solubles en aceites incluyen el ácido alcano-sulfónico, -
15. ácido sulfónico aromático, ácido alcaril-sulfónico, ácido aralquil-sulfónico y los ácidos sulfónicos de caoba - de petróleo naturales. Los ácidos sulfónicos de caoba incluyen cualesquiera de los materiales que pueden obtenerse mediante tratamiento, con ácido sulfúrico humeante o
20. concentrado, de fracciones de petróleo, particularmente los destilados de aceites blancos y destilados de aceites lubricantes de superiores puntos de ebullición. Los ácidos sulfónicos de caoba solubles en aceites de petróleo de superior peso molecular son compuestos de anillos condensados, cuyos anillos condensados pueden ser de naturaleza aromática o hidroaromática. En los ácidos sulfónicos de caoba pueden hallarse presentes sustitutivos -
25. alquilos y/o cicloalquilos.

30. El término "ácidos sulfónicos solubles en acei



- tes", tal como aquí se emplea, se refiere a aquellos ma-  
teriales en los que la porción hidrocarburo de la molé-  
cula tiene un peso molecular del orden de 300 a 1000 --  
aproximadamente. Preferiblemente, este peso molecular --  
5. será del orden de 370 a 700 aproximadamente. Estos áci-  
dos sulfónicos solubles en aceites pueden ser ácidos --  
sulfónicos sintéticos o los denominados ácidos sulfóni-  
cos naturales o de caoba. El término "ácido sulfónico -  
de caoba" se considera perfectamente inteligible, pue-  
10. to que ha sido ampliamente descrito en la literatura. -  
El término "ácidos sulfónicos" sintéticos" se refiere a-  
los materiales que son preparados mediante sulfonación-  
de materiales hidrocarburos de preparación sintética. -  
Los ácidos sulfónicos sintéticos pueden derivar de hidro-  
15. carburos alquilos o alcarilos. Además, pueden derivar -  
de hidrocarburos dotados de grupos cicloalquilos (es de  
cir, nafténicos) en las cadenas laterales fijadas al --  
anillo bencénico. Los grupos alquilos de los hidrocarbu-  
ros alcarilos pueden ser de cadena recta o ramificada.-  
20. El radical alcarilo puede derivar de benceno, tolueno,-  
benceno etílico, isómeros del xileno o naftaleno.

- Un ejemplo de material hidrocarburo que ha --  
sido particularmente útil en la preparación de ácidos -  
sulfónicos sintéticos, es uno conocido por postdodecil-  
25. benceno. Este material es un producto residual de la fa-  
bricación de dodecilbenceno. Los grupos alquílicos del -  
postdodecilbenceno son de cadena ramificada. El postdo-  
decilbenceno consta de monoalquilbencenos y dialquilben-  
cenos en la relación molar aproximada de 2:3 y presenta-  
30. las siguientes propiedades típicas:



Gravedad específica a 38°C	0,8649
Peso molecular medio .....	385
Porcentaje sulfonatable ..	88

ASTM D-158 Engler:

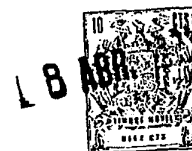
5.	P.E.I., °C	341,6
	5°C	361,1
	50°C	379,4
	90°C	404,4
	95°C	412,7
10.	P.E.F., °C	414,9
	Indice refractivo a 23°C	11,4900
	Viscosidad a:	
	-10°C centistokes	2800
15.	20°C "	280
	40°C "	78
	80°C "	18
	Punto de anilina °C	69
	Punto de vertido °C	-31,6

20. Un ejemplo de otro material hidrocarburo particularmente útil en la preparación de ácidos sulfónicos sintéticos, es uno denominado "alquilato dímero". El "alquilato dímero" tiene un grupo-alquilo de cadena ramificada larga. Descrito brevemente, el alquilato dímero -

25. se prepara mediante las siguientes operaciones:

- (1) dimerización de un material adecuado, tal como poligasolina catalítica; y
- (2) alquilación de un hidrocarburo aromático con el dímero formado en la operación (1).

30. Preferiblemente la operación de dimerización - utiliza como catalizador un sedimento o lodo de alquila-



ción Friedel-Crafts. Este procedimiento y el producto resultante se describen en la patente estadounidense nº 3.410.925.

5. Un ejemplo de otro material hidrocarburo particularmente útil en la preparación de ácidos sulfónicos sintéticos que pueden usarse en mi invención, es uno al que se le denomina "Residuos NAB". Los residuos NAB son predominantemente hidrocarburos aromáticos di-n-alquílicos en los que los grupos alquilo contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Se distinguen principalmente de los anteriores materiales de sulfonación en que son de cadena recta y contienen una gran proporción de material disustituído. Un procedimiento de preparación de estos materiales y el resultante producto se describen en la
10. solicitud número seriado 62.211, depositada el 7 de Agosto de 1.970 y que es una continuación en parte de la solicitud número seriado 529.284, depositada el 23 de Febrero de 1966 y ahora abandonada. Las solicitudes números seriados 62.211 y 529.284 tienen el mismo concesionario que la presente solicitud. El producto se describe también en la patente estadounidense nº 3.288.716, que se relaciona con un uso adicional del producto, aparte de como material de sulfonación. Otro procedimiento de preparación de estos materiales se describe en la
15. solicitud número seriado 53.352, depositada el 6 de Agosto de 1.970 y que tiene el mismo concesionario que la presente solicitud. La solicitud número seriado 53.352 es una continuación en parte de la solicitud número seriado 529.284. Otro procedimiento de preparación de un producto di-n-alcarilo se describe en la solicitud número se-
- 20.
- 25.
- 30.



riado 104.476, depositada el 7 de Enero de 1.971, que es una continuación en parte de la solicitud número seriado 521.794, depositada el 20 de Enero de 1.966 y ahora abandonada.

5. A fin de hacer más completa aún mi descripción, se incluirán como parte de la misma la patente estadounidense nº 3.410.925 y las solicitudes números seriados 53.352, 62.211 y 104.476.

10. Además de los ácidos sulfónicos derivados del material hidrocarburo anteriormente descrito, ejemplos de otros adecuados ácidos sulfónicos incluyen los siguientes: ácido sulfónico naftalénico mono-sustituído y policéreo-sustituído, ácido dinonil-naftaleno-sulfónico, ácido difenil-éter-sulfónico, ácido naftaleno-disulfito-sulfónico, ácido dicetil-triantreno-sulfónico, ácido dilauril-betanaftol-sulfónico, ácido dicapril-nitronaftaleno-sulfónico, ácido sulfónico de cera parafínica insaturado, ácido sulfónico de cera parafínica hidroxisustituído, ácido tetraamileno-sulfónico, ácido sulfónico de cera parafínica mono- y policéorosustituído, ácido sulfónico de cera nitrosoparafínica, ácido sulfónico cicloalifático, tal como el ácido sulfónico lauril-ciclohexílico, ácido sulfónico ciclohexílico mono- y policéreo-sustituído, y similares.

25. El correspondiente ácido sulfónico hidrocarburo, se prepara ordinariamente tratando el hidrocarburo con ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico humeante o trióxido de azufre. La sulfonación de hidrocarburos es bien conocida, por lo que no es necesario dar detalles.
30. El ácido sulfónico puede purificarse también por cual-



quier medio adecuado, concretamente mediante tratamiento con base inorgánica, cambio iónico, lavado con agua, etc.

5. Como anteriormente se indica, el ácido sulfónico soluble en aceites se diluye frecuentemente con un disolvente volátil. Este disolvente puede ser cualquier hidrocarburo adecuado, preferiblemente uno de baja ebullición, tal como hexano o nafta, que pueda ser fácilmente separado del producto sulfonato metálico cuando se desee.

10. Respecto a los tipos de vehículos no volátiles que pueden utilizarse en el procedimiento, han resultado adecuados una amplia variedad de materiales para tal uso. Los principales requisitos deseados en el vehículo no volátil son los de que disuelva a los agentes dispersantes utilizados en el procedimiento y que tales soluciones sean relativamente estables al peptizarse los compuestos metálicos básicos en la dispersión por el agente dispersante.

15. Ejemplos de tales vehículos no volátiles que pueden emplearse incluyen al aceite lubricante mineral obtenido por cualquiera de los procedimientos de refinamiento convencionales; aceites vegetales, tales como de maíz, de semilla de algodón, de ricino, etc.; aceite animal, tal como de manteca de cerdo, de esperma, etc.; y aceites sintéticos,

20. tales como polímeros de propileno, polioxialquilenos, polioxipropileno, ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como ésteres de ácidos adípico y azelaico, con alcoholes tales como butílico, 2-etil-hexílico y dodecílico, y ésteres de ácidos de fósforo, tales como el éster dietílico del ácido decanofosfónico y fosfato tricresílico. Los

25. preferidos vehículos no volátiles son los aceites lubri-

30.



5. cantes líquidos, minerales o sintéticos. Además, puede-  
emplearse un material de ácido sulfónico tal como ante-  
riormente se describe, como vehículo no volátil. Si se-  
desea, los vehículos no volátiles pueden diluirse con --  
un disolvente para reducir la viscosidad. Adecuados ---  
disolventes incluyen al nafta de petróleo o hidrocarbu-  
ros, tales como hexano, heptano, octano, benceno, tolu-  
eno o xileno.

10. Para ilustrar de modo más completo la natura-  
leza de la presente invención, se ofrecen los siguientes  
ejemplos. Sin embargo, se entenderá que tales ejemplos -  
tienen solamente una finalidad ilustrativa y no pretenden  
limitar indebidamente o restringir el ámbito de la pre-  
sente invención. En los ejemplos 1 (uno) a 7 (siete), el  
15. ácido sulfónico derivó de un material aromático alquili-  
co constituido predominantemente por di-n-alquil-bence-  
nos de un peso molecular combinado de 420 aproximadamente,  
salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1

20. En un matraz estriado de 1 litro de capacidad-  
se cargaron 212,0 gramos de ácido sulfúrico y 27,4 gra-  
mos de material anhidro durante la agitación mecánica. -  
Se aplicó calor y la reacción paso a una temperatura de  
70°C, tras lo cual se cargaron 212,0 gramos adicionales-  
25. de ácido sulfónico y se puso la reacción a temperatura -  
de reflujo, refluendo durante 2 horas; se cargaron 5 ml  
de agua, seguido de reflujo adicional y luego se retira-  
ron los materiales volátiles por arriba a una temperatu-  
ra potencial de 150°C; seguidamente se cargaron 170 gra-  
30. mos de aceite pálido 80 a unos 110°C. Luego se destiló -



el producto con gas  $N_2$  durante 15 minutos y se filtró a través de Hyflo. Se analizó el producto y se observó que contenía un 2,6% en peso de molibdeno y un 0,04% en peso de cloro.

Ejemplo 2

5.

Se efectuó un experimento empleando el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que la totalidad del ácido sulfónico se cargó a temperatura ambiente y el producto fue destilado a  $150^{\circ}C$  durante 30 minutos bajo vacío. La carga empleada en este experimento fue como sigue:

10.

Acido sulfónico	212,0 gramos
$Cl_5Mo$ anhidro	12,8 gramos
Aceite pálido 80	80,1 gramos
Agua	10 ml

15.

El producto obtenido fue filtrado como en el Ejemplo 1 y resultó contener un 1,7% en peso de molibdeno.

Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2. La carga empleada fue la siguiente:

20.

Acido sulfónico	250 gramos
$Cl_3Cr_2.6H_2O$	34,9 gramos
Aceite pálido 80	120 gramos

25.

Se calentó la mezcla del ácido y compuesto de cromo a su temperatura de reflujo y se mantuvo bajo condiciones de reflujo durante 2 horas. Luego se añadió el aceite pálido a la mezcla a  $100^{\circ}C$ . Tras un reflujo adicional, se calentó el producto a  $150^{\circ}C$  y se destiló durante 15 minutos con gas  $N_2$ . El producto destilado fue luego filtrado y analizado, conteniendo un 2,4% en peso de cromo y un

30.

0,02% en peso de cloro.



Ejemplo 4

Se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 en este ejemplo. El ácido sulfónico se cargó en dos incrementos iguales de 125 gramos. La carga total en el matraz de reacción fue como sigue:

5.

Acido sulfónico	250 gramos
Cl <sub>2</sub> Cr anhidro	16,4 gramos
Aceite pálido 80	120 gramos

10. Se calentó la mezcla de reacción inicial a su temperatura de reflujo y se reflujo durante 2 horas. Luego se cargaron 10 ml de agua en la mezcla de reacción y la resultante mezcla se calentó a su temperatura de reflujo y se mantuvo bajo condiciones de reflujo durante 10 minutos.
15. Seguidamente se retiraron por arriba los materiales volátiles a una temperatura potencial de 150°C. Se cargó en la mezcla el aceite pálido 80 y luego se destiló aquella con gas N<sub>2</sub> durante 15 minutos a 150°C. El producto destilado consistía en un 2,2% en peso de cromo y menos del 0,01% en peso de cloro.
- 20.

Ejemplo 5

- Se efectuó un experimento sobre la producción de sulfonatos de hierro usando el procedimiento general del Ejemplo 2, en el que la totalidad del ácido sulfónico se cargó a temperatura ambiente. La carga empleada fue la siguiente:
- 25.

Acido sulfónico	235 gramos
Aceite pálido 80	30,0 gramos
Cl <sub>3</sub> Fe anhidro	13,6 gramos
Agua	10,0 gramos

30.



5. Se calentó la mezcla ácido sulfónico- $\text{Cl}_3\text{Fe}$  a su temperatura de reflujo y reflujo durante 2 horas. Luego se cargaron 10 ml de agua, seguido de reflujo adicional. Luego se retiraron por arriba los materiales volátiles a una temperatura potencial de  $150^\circ\text{C}$ . Seguidamente se cargó el aceite pálido en la mezcla a unos  $110^\circ\text{C}$ . El resultante producto fue luego destilado con gas  $\text{N}_2$  durante unos 15 minutos y seguidamente filtrado. Se analizó el producto, resultando contener un 2,4% en peso de hierro.

10.

#### Ejemplo 6

15. En un matraz estriado de 1 litro de capacidad se cargaron 113,3 gramos de ácido sulfónico y 21,8 gramos de  $\text{Cl}_3\text{Fe}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con agitación mecánica. El ácido sulfónico fue diluido con 50 ml de n-heptano. Se aplicó calor y se puso la mezcla de reacción a  $85^\circ\text{C}$ , tras lo cual se cargaron 113,0 gramos adicionales de ácido sulfónico en la mezcla. Luego se calentó la resultante mezcla de reacción a una temperatura potencial de unos  $95^\circ\text{C}$ , en cuyo punto se retiraron por arriba unos 136 ml de materiales volátiles. Seguidamente se reflujo la mezcla durante 2 horas. Al final del período de reflujo se separaron por arriba los restantes componentes volátiles a una temperatura potencial de  $150^\circ\text{C}$ . El producto que quedó se destiló luego con gas  $\text{N}_2$  a  $150^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. Luego se cargó el aceite pálido en el producto destilado. El resultante producto fue filtrado y resultó contener un 2,5% en peso de hierro y menos del 0,01% en peso de cloro.

25.

#### Ejemplo 7

30. En este experimento se cargó el ácido sulfónico en un matraz de reacción y se separó agua residual mediante destilación azeotrópica. Luego se empleó el ácido sulfó



nico para preparar una composición de sulfato de niobio,--  
como sigue:

La carga empleada fue:

5.           Acido sulfónico           209 gramos  
          Cl<sub>5</sub>Nb anhidro           12 gramos  
          Aceite pálido 80       18,3 gramos

Se siguió el procedimiento general del Ejemplo-  
1. Se cargó el ácido sulfónico en iguales incrementos y --  
el período de reflujo fue de 2 horas. El aceite pálido --  
10.   80 se cargó en la mezcla a 125°C y se destiló el producto  
con gas N<sub>2</sub> durante 15 minutos a 150°C. Se filtró y resul-  
tó contener un 3,3% en peso de niobio y menos del 0,01% -  
en peso de cloro.

Ejemplo 8

15.           Se cargó un matraz de 3 cuellos y de 12 litros-  
de capacidad con la siguiente mezcla:

- Acido sulfónico dialquil  
          bencénico de un peso mo-  
          lecular medio de 500, dis-  
          luído con un 50% aproxi-  
          madamente de hexano           6.000 gramos  
20.           Pentaóxido de vanadio           270 gramos  
          "Methyl CELLOSOLVE" (Marca  
          Com.)           2.000 gramos  
          Aceite pálido 80           1.200 gramos.

Se calentó esta carga con mezclado. Se separaron  
25. los disolventes a 90°C y luego se agregó una porción adi-  
cional de 2.000 g de Methyl Cellosolve. Se continuó el ca-  
lentamiento y se separaron los disolventes a una tempera-  
tura potencial de 125°C. Luego se dejó refluir la mezala-  
durante una hora aproximadamente. Durante este período el  
30. pentaóxido de vanadio se disolvió lentamente y el produc-  
to se tornó brillante y claro. Después de la operación de-



5. reflujo, se separaron los disolventes a 150°C y se destiló el producto con N<sub>2</sub> durante 45 minutos aproximadamente. El producto filtrado y depurado contenía un 1,79% de vanadio. Este porcentaje de vanadio es aproximadamente teórico, basado en el pentasulfonato de vanadio.

Ejemplo 9

Se cargó un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad con la siguiente mezcla:

10. Una mezcla de ácidos sulfónicos que contiene aproximadamente un 40% de ácido dialquilbenceno-sulfónico con un peso molecular medio de 440,
15. y un 60% de ácido monoalquil-sulfónico de un peso molecular medio de 510. Mezcla diluida con un 70% aproximadamente de hexano
- |   |              |
|---|--------------|
| 200,0 gramos                                    |              |
| Aceite pálido 80                                | 53,6 gramos  |
| Oxido de antimonio (doblemente estequiométrico) | 21,2 gramos  |
| Methyl CELLOSOLVE                               | 125,0 gramos |
| Agua destilada                                  | 18,0 gramos  |

25. Se calienta la carga anterior con mezclado a la temperatura de reflujo. Se separan los disolventes a 120°C y luego se refluye la mezcla durante 2 horas. Después de la operación de reflujo, se separan los disolventes a 150-160°C y se destila el producto con N<sub>2</sub> durante unos 30 minutos. El producto filtrado y depurado contenía

30. aproximadamente un 6,29% de antimonio. Este porcentaje de



antimonio es aproximadamente teórico, basado en el sulfonato de antimonio.

Ejemplo 10

5. Se carga un matraz de tres cuellos y de 12 litros de capacidad con lo siguiente:

Acido sulfónico * en hexano	5.000 gramos
Trietanol-amina	810 gramos
Agua destilada	1.000 gramos
Acido bórico	355 gramos

10. Aceite pálido 80 1.000 gramos

\* Acido dialquibenceno-sulfónico desproporcionado, que presenta las siguientes propiedades:

15. Acidez total	1,015 meqs/g
Acidez sulfónica	0,953 meqs/g
% materiales no volátiles	52,4%
Peso molecular del ácido sulfónico	500 g (promedio)
% hexano	47,6%

20. Se mezcló bien la carga anterior y se calentó a temperatura de reflujo. Se mantuvieron las condiciones de reflujo durante una hora aproximadamente y luego se separó el disolvente a 100°C. Seguidamente se añadieron otros 1.500 g de aceite pálido 80. Se continuó el calentamiento a 150°C y se destiló el producto con nitrógeno durante unos 45 minutos. El producto fue filtrado y depurado y contenía un 1,0% de boro.

Ejemplo 11

30. Se cargó un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad con:



- 5. Acido sulfónico \* en hexano 100 gramos
- 2-metil, 2-amino propanodiol 10,7 gramos
- Aceite pálido 80 56 gramos
- Agua destilada 50 gramos
- Acido bórico 7,1 gramos

\* Acido dialquilbenceno-sulfónico desproporcio-  
nado, dotado de las siguientes propiedades:

- 10. Acidez total 1,089 meqs/g
- Acidez sulfónica 1,035 meqs/g
- % materiales no volátiles 47,1%
- % hexano 52,9%
- Peso molecular del ácido sul-  
fónico 489 gramos (prome-  
dio)

15. Se mezcló bien la anterior carga y se calentó-  
la mezola lentamente, separándose los disolventes a 150°C  
(durante unas 2 horas). El producto se tornó brillante y  
claro a unos 100°C. A 150°C se destiló la mezola con - -  
dióxido de carbono durante 20 minutos aproximadamente. -  
El producto fue filtrado y depurado, determinándose que-  
20. contenía un 1,0% de boro.

Los anteriores ejemplos indican claramente la-  
preparación de sulfonatos metálicos solubles en aceites-  
mediante el procedimiento de la presente invención.

N O T A

25. La Patente de Invención que se solicita por --  
veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legis-  
lación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION  
DE SULFONATOS METALICOS SOLUBLES EN ACEITES", con Priori-  
dad de las Demandas de Patente en EE.UU. Serial número -  
30. 148.263 de 14-5-1.971-, Serial número 148.264 de 14-5-1971,



y Serial nº 148.267 de 7-5-1971, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, que comprenden:  
el mezclado de una proporción estequiométrica, por lo menos, de un haluro metálico con un ácido sulfónico soluble en aceites, con un peso molecular del orden de 300 a 1.000 aproximadamente, para formar una mezcla de reacción;
10. la agitación y calentamiento de dicha mezcla -- de reacción a la temperatura de reflujo de tal mezcla durante un período de tiempo efectivo para permitir la formación del deseado sulfonato metálico; y
15. la recuperación del sulfonato metálico del producto de reacción de la operación anterior.
20. 2ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 1ª, en el que dicho ácido sulfónico soluble en aceites es diluido con un 25% a un 150% en peso de un disolvente volátil inerte y la citada temperatura de reflujo es del orden de 60 a 105° C aproximadamente.
25. 3ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -- 2ª, en el que dicho disolvente volátil inerte es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición seleccionado entre el grupo consistente en hexano y nafta.
30. 4ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 1ª, que incluye la operación de mezclar del 50 al 200% en --



en peso de ácido sulfónico adicional soluble en aceites- con la citada mezcla de reacción durante el calentamiento de la misma y mientras se encuentra a una temperatura del orden de 60 a 105<sup>o</sup>C aproximadamente.

5. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación - 4<sup>a</sup>, en el que dicha mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo durante un período de tiempo que varía entre 1 y 6 horas aproximadamente.
10. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación - 5<sup>a</sup>, que incluye la operación de mezclar del 1 al 25% en peso aproximadamente de agua, basado en la cantidad de ácido sulfónico empleada, con la referida mezcla después de que ésta ha refluído, y el ulterior calentamiento de la mezcla a su temperatura de reflujo, manteniéndola bajo condiciones de reflujo durante un período de tiempo que varía entre 0,1 y 2 horas.
15. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación - 1<sup>a</sup>, en el que la mezcla refluída se despoja de sus componentes volátiles mediante calentamiento de la misma a una temperatura del orden de 125 a 175<sup>o</sup>C aproximadamente, e incluye la operación de mezclar del 20 al 300% en peso -
20. 25. aproximadamente de un vehículo orgánico no volátil con la referida mezcla en reflujo durante tal reflujo de la misma.
25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -
30. 7<sup>a</sup>, que incluye las operaciones de purificación adicionales de destilar el producto con un gas inerte selecciona-



do entre el grupo consistente en nitrógeno, dióxido de carbono, aire y mezclas de ellos, durante un período de tiempo que varía entre 0,2 y 6 horas aproximadamente, y el filtrado del producto destilado con gas a través de

5. un material absorbente inerte seleccionado entre el grupo consistente en alúmina, tierra de diatomeas y piedra pómez.

9ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación

10. 7ª, en el que el constitutivo metálico de dicho haluro metálico es seleccionado entre el grupo consistente en aluminio, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, titanio, indio, niobio, tantalio, rubidio, osmio y mezclas de ellos.

10ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación

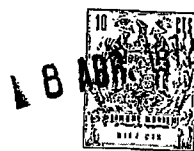
15. 9ª, en el que dicho haluro metálico se halla presente en la mezcla de tal haluro metálico y de un óxido metálico cuyo haluro metálico se encuentra presente en dicha mezcla en una proporción que varía entre 0,25 y 8 moles

20. aproximadamente del referido haluro metálico por mol del mencionado óxido metálico.

11ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 10ª, en el que dicho ácido sulfónico soluble en

25. aceites tiene un peso molecular del orden de 370 a 700 aproximadamente y es producido sintéticamente mediante la sulfonación de un alquilato seleccionado entre el grupo consistente en alquilato dímero y alquilato de Residuos NAB, siendo el mencionado vehículo no volátil aceite

30. pálido.



12ª.- Procedimiento de producción de sulfona-  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica-  
ción 1ª, en el que dicho vehículo no volátil es diluido-  
con un disolvente seleccionado entre el grupo consisten-  
5. te en nafta de petróleo, hexano, heptano, octano, bence-  
no, tolueno y xileno.

13ª.- Procedimiento de producción de sulfona-  
tos metálicos solubles en aceites, según reivindicaciones  
anteriores que comprenden:

10. la reacción de una proporción estequiométrica,  
por lo menos, de un alcohol de elevada ebullición con un  
compuesto metálico aniónico seleccionado entre el grupo-  
consistente en óxidos e hidróxidos metálicos aniónicos -  
a una temperatura inmediatamente inferior al punto de --  
15. ebullición del referido alcohol, durante un período de -  
tiempo efectivo para permitir la formación de un alcóxi-  
do correspondiente al citado alcohol;

la separación del agua azeotrópica formada du-  
rante la formación de dicho alcóxido;

20. la reacción de un exceso estequiométrico de un  
ácido sulfónico soluble en aceites con el citado alcóxi-  
do en presencia de un vehículo no volátil a una tempera-  
tura del orden de 50 a 150°C aproximadamente, durante un  
período de tiempo efectivo para permitir la formación de  
25. dicho sulfonato metálico; y

la recuperación del citado vehículo no volátil  
que contiene del 20 al 90% aproximadamente en peso de di-  
cho sulfonato metálico.

14ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos  
30. metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -



13ª, en el que el citado alcohol de elevada ebullición -  
tiene un punto de ebullición de 100°C por lo menos.

5. 15ª.- Procedimiento de producción de sulfona--  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica--  
ción 14ª, en el que dicho alcohol se halla presente en -  
un exceso estequiométrico que varía entre el 5 y el 50%--  
en peso de la citada proporción estequiométrica, y el --  
referido ácido sulfónico soluble en aceites se encuentra  
10. presente en un exceso estequiométrico que varía entre el  
5 y el 50% en peso aproximadamente de la proporción es--  
tequiométrica del mencionado ácido sulfónico soluble en-  
aceites.

15. 16ª.- Procedimiento de producción de sulfona--  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica--  
ción 15ª, en el que dicho alcohol es seleccionado entre-  
el grupo consistente en alcoholes monohídricos alifáti--  
cos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono aproximadamen-  
te, monoéteres de glicol etilénico que contienen no más-  
de 8 átomos de carbono y monoéteres de glicol dietiléni-  
co que no contienen más de 8 átomos de carbono.

20. 17ª.- Procedimiento de producción de sulfona--  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica--  
ción 16ª, en el que el referido alcohol es un monoéter -  
de un glicol etilénico seleccionado entre el grupo con--  
25. sistente en un éter monoetilico de glicol etilénico y un  
éter monometílico de glicol etilénico.

30. 18ª.- Procedimiento de producción de sulfona--  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica- -  
ción 17ª, en el que dicho ácido sulfónico soluble en - -  
aceites es diluido con una cantidad efectiva de un disol



vente volátil para reducir la viscosidad del citado ácido soluble en aceites, al objeto de facilitar el mezclado -- del ácido sulfónico con el alcóxido.

5. 19ª.- Procedimiento de producción de sulfona-  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica-  
ción 18ª, en el que dicha reacción entre el ácido sulfóni-  
co soluble en aceites y el alcóxido se efectua bajo con-  
diciones de reflujo durante un período de tiempo de 30 mi-  
nutos a 5 horas aproximadamente.
10. 20ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos  
metálicos solubles en aceites, según la reivindicación,-  
19ª, que incluye la operación de purificar el vehículo -  
no volátil que contiene al sulfonato metálico mediante -  
su destilación con un gas inerte durante un período de -  
15. tiempo de 20 minutos a 2 horas aproximadamente.
20. 21ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos  
metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -  
20ª, en el que dicho ácido sulfónico soluble en aceites-  
es seleccionado entre el grupo consistente en ácidos - -  
alcano-sulfónicos, ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos-  
alcaril-sulfónicos, ácidos dialcaril-sulfónicos, ácidos-  
aralquil-sulfónicos y ácidos sulfónicos de caoba de pe-  
tróleo naturales.
25. 22ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos  
metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -  
21ª, en el que dicho compuesto metálico aniónico es pen-  
taóxido de vanadio, el referido alcohol es un éter mono-  
metílico de glicol etilénico, el vehículo no volátil es-  
aceite pálido y el ácido sulfónico soluble en aceites es-  
30. un ácido alcaril-sulfónico diluído con hexano, teniendo--



B AD

dicho ácido alcaril-sulfónico un peso molecular del orden de 350 a 700 aproximadamente.

52 23ª.- Procedimiento de producción de sulfona-  
tos metálicos solubles en aceites, según la reivindica-  
ción 21ª, en el que dicho compuesto metálico aniónico --  
es óxido de antimonio, el citado alcohol es un éter mono  
metílico de glicol etilénico, el vehículo no volátil es  
aceite pálido y el ácido sulfónico soluble en aceites es  
una mezcla de un ácido dialcaril-sulfónico y ácido mo-  
10. noalcaril-sulfónico diluida con hexano, teniendo dicho -  
ácido dialcaril-sulfónico un peso molecular medio de 440  
aproximadamente y presentando el referido ácido monoalca-  
ril-sulfónico un peso molecular medio de 510 aproxima-  
damente.

15. 24ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos  
metálicos solubles en aceites, según reivindicaciones an-  
teriores que comprende:

20. el mezclado de un ácido metálico aniónico, un-  
alcohol amino que tiene de 1 a 20 átomos de carbono apro-  
ximadamente, un ácido sulfónico soluble en aceites, del -  
5 al 50% en peso aproximadamente de agua y del 10 al 70%  
en peso aproximadamente de vehículo no volátil, para for-  
mar una mezcla de reacción, hallándose presente dicho --  
ácido metálico aniónico aproximadamente en una proporción  
25. estequiométrica con el citado alcohol amino y hallándose-  
presente este alcohol amino por lo menos en una propor-  
ción estequiométrica con el referido ácido sulfónico so-  
luble en aceites;

30. el calentamiento de dicha mezcla de reacción a  
la temperatura de reflujo de la misma y la ulterior sepa-



ración de los componentes volátiles de la misma, formándose así una mezcla destilada;

5. el calentamiento de dicha mezcla destilada a una temperatura del orden de 125 a 175°C aproximadamente, durante un período de tiempo comprendido entre 20 minutos y 2 horas aproximadamente; y

la recuperación del vehículo no volátil que contiene del 10 al 90% en peso aproximadamente de sulfonato metálico.

10. 25ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 24ª, que incluye la operación de mezclar del 10 a 1 50% en peso aproximadamente de vehículo no volátil adicional con dicha mezcla destilada, siendo el referido vehículo el mismo empleado en la citada mezcla de reacción.

15. 25ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 25ª, en el que dicho alcohol amino está representado por la fórmula general  $NR_3$ , en la que R es seleccionado entre el grupo consistente en H,  $-C_nH_{2n}OH$ , OH,  $C_nH_{2n+1}$ ,  $NH_2$  y mezclas de ellos, y en las que n es un número entero de 1 a 20.

20. 27ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 26ª, en el que dicho radical alquilo del alcohol amino contiene de 1 a 8 átomos de carbono aproximadamente, y en el que la citada temperatura de reflujo es de 50 a 125°C aproximadamente, y se lleva a cabo lentamente durante un período de tiempo de 1 a 10 horas aproximadamente.

25.

30.



5. 28ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -- 27ª, que incluye la operación de poner en contacto la citada mezcla destilada durante su calentamiento con un -- gas inerte durante un período de tiempo de 20 minutos a -- 3 horas aproximadamente.
10. 29ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -- 28ª, que incluye la operación de filtrar con depuración -- el vehículo no volátil del producto sulfonato metálico.
15. 30ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, -- según la reivindicación -- 29ª, en el que dicho agua es agua destilada, el citado -- ácido metálico aniónico es ácido bórico y el referido -- vehículo no volátil es un aceite pálido.
20. 31ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación -- 30ª, en el que dicho alcohol amino es trietanol-amina y -- el mencionado ácido sulfónico soluble en aceites es un -- ácido dialcaril-sulfónico diluido con un 10 a un 80% en -- peso aproximadamente de hexano, teniendo el citado ácido- alcaril-sulfónico un peso molecular del orden de 300 a -- 1000 aproximadamente.
25. 32ª.- Procedimiento de producción de sulfonatos metálicos solubles en aceites, según la reivindicación 30ª, en el que dicho alcohol amino es 2-metil, 2-amino propa-- nodiol y el referido ácido sulfónico soluble en aceites -- es un ácido alcaril-sulfónico diluido con un 10 a un 80%-- en peso aproximadamente de hexano, teniendo el mencionado ácido alcaril-sulfónico un peso molecular del orden de --
30. 370 a 700 aproximadamente.



33ª.- PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE SULFONATOS METALICOS SOLUBLES EN ACEITES.

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cuarenta y tres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 8 ABR. 1972

CONTINENTAL OIL COMPANY

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'F. Garcia Cabrerizo', enclosed within a large, loopy circular flourish.

Firmada: M.ª Dolores Jorquera