

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(13) ES	(14) NUMER 422.257	(15) A1
(16)	(17) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES (31) NUMERO P 23 01 642.4	(32) FECHA 13 de enero de 1972	(33) PAIS Rep. Fed. Alemana
---	--	---------------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALQUILSULFONATOS DE FENILO
--

(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk
--

(72) INVENTOR (ES)	COFC / COXF
--------------------	--------------------

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. Jaime Gómez-Acebo y Modet

Además de los ésteres de algunos ácidos orgánicos e inorgánicos, tales como, por ejemplo, del ácido ftálico, ácido adípico y ácido fosfórico, los alquilsulfonatos de fenilo tienen en la práctica una gran importancia como plastificantes para el PVC y otros polímeros, ya que poseen algunas propiedades destacadamente favorables.

Son de destacar, entre otras, la buena capacidad de gelificación, una gran estabilidad a la saponificación, una reducida recepción de agua y una compatibilidad con la salud. Las propiedades referentes a la volatilidad, estabilidad a la migración y estabilidad a la extracción de los alquilsulfonatos de fenilo con respecto a su empleo como plastificantes, sin embargo, solo son medianas o no alcanzan un nivel satisfactorio.

Aquí solamente los llamados plastificantes polímeros, por ejemplo, los plastificantes de poliéster, alcanzan valores excelentes.

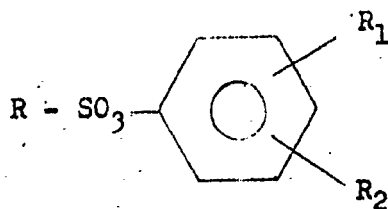
Las propiedades mecánicas de, por ejemplo, PVC plastificado varían al almacenar durante largo tiempo el polímero plastificado cuando por evaporación o por migración del plastificante su proporción varía en el polímero. Por esta razón se buscan, en el caso ideal, plastificantes cuyas pérdidas por evaporación sean lo más pequeñas posible y cuya estabilidad a la migración sea lo más grande posible. La estabilidad a la luz relativamente reducida de los alquilsulfonatos de fenilo significa, según la finalidad de aplicación, otra desventaja. Así, por ejemplo, para las láminas pigmentadas de blanco o incoloras, solamente se pueden emplear plastificantes que sean especialmente estables a la luz y que no tengan tendencia a amarillear.

El cometido de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición alquilsulfonatos de fenilo que no tengan las desventajas mencionadas al ser empleados como plastificantes.

5 Por DT-PS 715.846, 719.059 y 723.116 se conoce la obtención de alquilsulfonatos mediante reacción de cloruros de ácido alquilsulfónico con fenol, cresol o xilenol en presencia de aceptores de ácido, tales como lejía sódica o amoníaco, que, con una selección adecuada de los cloruros de ácido
10 alquilsulfónico, se pueden emplear como plastificantes para PVC, poliestireno u otros polímeros.

Se ha descubierto ahora que a partir de parafinas y mezclas de parafinas, con longitudes de cadena de 10 a 18 átomos de carbono, después de haber efectuado una sulfocloración, por reacción con alquilfenoles que contienen 8 - 15
15 átomos de carbono en un grupo alquilo u 8 - 18 átomos de carbono en total en dos grupos alquilo, se pueden obtener alquilsulfonatos que, al ser empleados como plastificantes, muestran una pérdida por evaporación especialmente baja, una
20 buena estabilidad a la migración y una alta solidez a la luz.

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, los alquilsulfonatos de fenilo de fórmula general



(I)

en la que R significa una cadena de hidrocarburo, recta o ramificada, con 10 - 18 átomos de carbono, R₁ significa una cadena de hidrocarburo, recta o ramificada, con 8 - 15, preferentemente 9 - 13 átomos de carbono y R₂ significa hidrógeno o R₁ y R₂ significa restos alquilo de cadena recta o ramificada que en total poseen 8 a 18 átomos de carbono.

Otro objeto de la presente invención es la obtención de los alquilsulfonatos de fenilo de fórmula I sulfoclorando parafinas o mezclas de parafinas con 10 - 18 átomos de carbono según procedimientos conocidos y los cloruros de ácido alquilsulfónico obtenidos de esta manera se hacen reaccionar con alquifenoles que bien están sustituidos en forma simple por grupos alquilo de cadena recta o ramificada que poseen 8 - 15 átomos de carbono o dos veces con grupos alquilo rectos o ramificados, que en total muestran 8 - 18 átomos de carbono,

Otro objeto de la presente invención es el empleo de los alquilsulfonatos de fenilo de fórmula I como plastificantes en polímeros.

Como parafinas de cadena recta y/o ramificada con una longitud de cadena de 10 - 18 átomos de carbono sean mencionadas ante todo las n-parafinas, tales como decano, undecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano y octadecano que se encuentren en el margen de ebullición entre 173°C - 317°C. Con preferencia sean mencionadas las parafinas con 10-13 ó 14 - 18 átomos de carbono y márgenes de ebullición de 173°C - 234°C o bien 252°C - 317°C. Naturalmente también se pueden emplear las mezclas de las parafinas mencionadas. Además, son importantes las mezclas de parafinas que se han obtenido con ayuda de tamices

moleculares o por extracción con urea de fracciones del petróleo, así como las fracciones de cogasina hidrogenadas de la síntesis de Fischer-Tropsch, que se encuentran en la zona de ebullición de 180°C - 300°C.

5 Como alquifenoles sean mencionados los fenoles que están sustituidos una, o en caso dado dos veces, por grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 8 - 15, preferentemente 9 - 13, o bien 8 - 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, octilfenol, nonilfenol, decilfenol, undecilfenol,
10. dodecilfenol, tridecilfenol, tetradecilfenol, pentadecilfenol, dibutilfenol, dihexilfenol, dioctilfenol y dinonilfenol. Naturalmente también se pueden emplear mezclas de los compuestos alquifenólicos.

 La obtención de los ésteres de ácidos alquilsulfónicos
15 alquilsustituidos se efectúa por reacción de los alquilsulfocloruros con alquifenoles. Los alquilsulfocloruros se obtienen por sulfocloración de las parafinas a una temperatura de 20°C - 70°C, preferentemente 30°C - 50°C bajo irradiación con luz de onda corta o de la zona visible. La sulfocloración se efectúa mediante introducción de dióxido de
20 azufre y cloro en las parafinas presentadas, empleándose un exceso de dióxido de azufre de un 10 - 40 %, preferentemente de un 15 - 25 % sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para la formación del sulfocloruro. La duración del
25 tiempo de reacción para la sulfocloración depende del grado de sulfocloración deseado, que deberá ascender a un 15 - 80%, preferentemente a un 25 - 50 %.

 El producto de reacción obtenido con ayuda de la sulfocloración, que se compone de una mezcla de alquilsulfocloruro y parafina sin reaccionar, se esterifica con los alquil-
30

fenoles bajo adición de lejía sódica acuosa o amoniaco gaseoso en forma conocida. La elaboración del producto de esterificación se efectúa por lavado con agua y lejía sódica diluida y una ulterior destilación de vapor de agua en vacío. Aquí se separa por destilación la parafina sin reaccionar, mientras que como residuo de destilación queda el alquilsulfonato de fenilo alquilsustituído que se blanquea por tratamiento con 1 - 5 %, preferentemente un 1,5 - 3 % de tierra blanqueadora a una temperatura de 60°C - 120°C, preferentemente 80°C - 100°C.

Los alquilsulfonatos de fenilo de fórmula I se pueden emplear como plastificantes para polímeros, tales como, por ejemplo, PVC, así como los correspondientes copolímeros con ésteres de vinilo, tal como acetato de vinilo, olefinas, tales como etileno y propileno o ésteres mono- y dicarboxílicos α , β -insaturados, tales como acrilatos y metacrilatos y cauchos naturales y/o sintéticos. La dosificación se efectúa, según el polímero, en una cantidad de 1 - 70 partes en peso, preferentemente 10 - 50 partes, referido a 100 partes de polímero. La incorporación en el polímero se efectúa mediante los dispositivos mezcladores usuales en la industria, tales como cilindros, mezcladores internos, por el procedimiento dryblend o a través de la elaboración de pastas. Las temperaturas de incorporación y de elaboración así como el tiempo dependen de la tecnología de trabajo seleccionada. Así, la temperatura, puede ascender, por ejemplo, a 20°C - 200°C.

La invención se describe mediante los ejemplos siguientes, sin por ello limitarla.

Ejemplo 1

Mediante reacción de 400 g de mezcla de n-parafinas, con una longitud de cadena de 10 a 18 átomos de carbono, con 27 litros de dióxido de azufre y 23 litros de cloro, a 30°C, e irradiación con una lámpara de hilo de tungsteno de 200 W-
5 tios, se obtienen 500 g de producto de sulfocloración con un 6,5 % de cloro hidrolizable y un 1,0 % de cloro de cadena, en un tiempo de reacción de tres horas. Este producto de sulfocloración se mezcla con 250 g de i-nonilfenol y en un
10 matraz, provisto de agitador, se esterifica mediante goteado de 196 g de lejía sódica al 20 % en el transcurso de 3 horas. La temperatura de reacción se mantiene por enfriamiento en 25°C. La reacción ha terminado tan pronto como ya no se puede demostrar más cloro hidrolizable. El producto de esterifi-
15 ficación se calienta a 90°C después de mezclar con 250 g de lejía sódica al 4 % y 40 g de alcohol metílico y después de reposar durante 2 horas se separa la fase orgánica formada de la fase acuosa. La capa orgánica se lava ulteriormente a 90°C con 100 g de lejía sódica al 5 %. Se compone de una
20 mezcla de alquilsulfonato de fenilnonilo y de parafina sin reaccionar durante la sulfocloración, así como del nonilfenol empleado en la esterificación en exceso. De la capa orgánica se separan por destilación con vapor de agua, a un vacío de 25 Torr y una temperatura final de 190°C, 273 g de
25 una mezcla de n-parafina y nonilfenol. Como residuo de destilación quedan 392 g de alquilsulfonato de nonilfenilo que se blanquean con 7 g de tonsilo a 80°C. El rendimiento en éster asciende a 385 g.

El alquilsulfonato de nonilfenilo así obtenido muestra,
30 en comparación con un alquilsulfonato de fenilo o bien de xi-

lenilo obtenido de la misma mezcla de n-parafina, una volatilidad considerablemente inferior, un punto de inflamación más elevado y en la elaboración como plastificante con PVC o copolímeros de PVC una tendencia a la migración más reducida, mayor estabilidad a la luz, así como mejores propiedades mecánicas (véase tabla I y la) y, por lo tanto, en su calidad se puede equiparar a un plastificante de polímero.

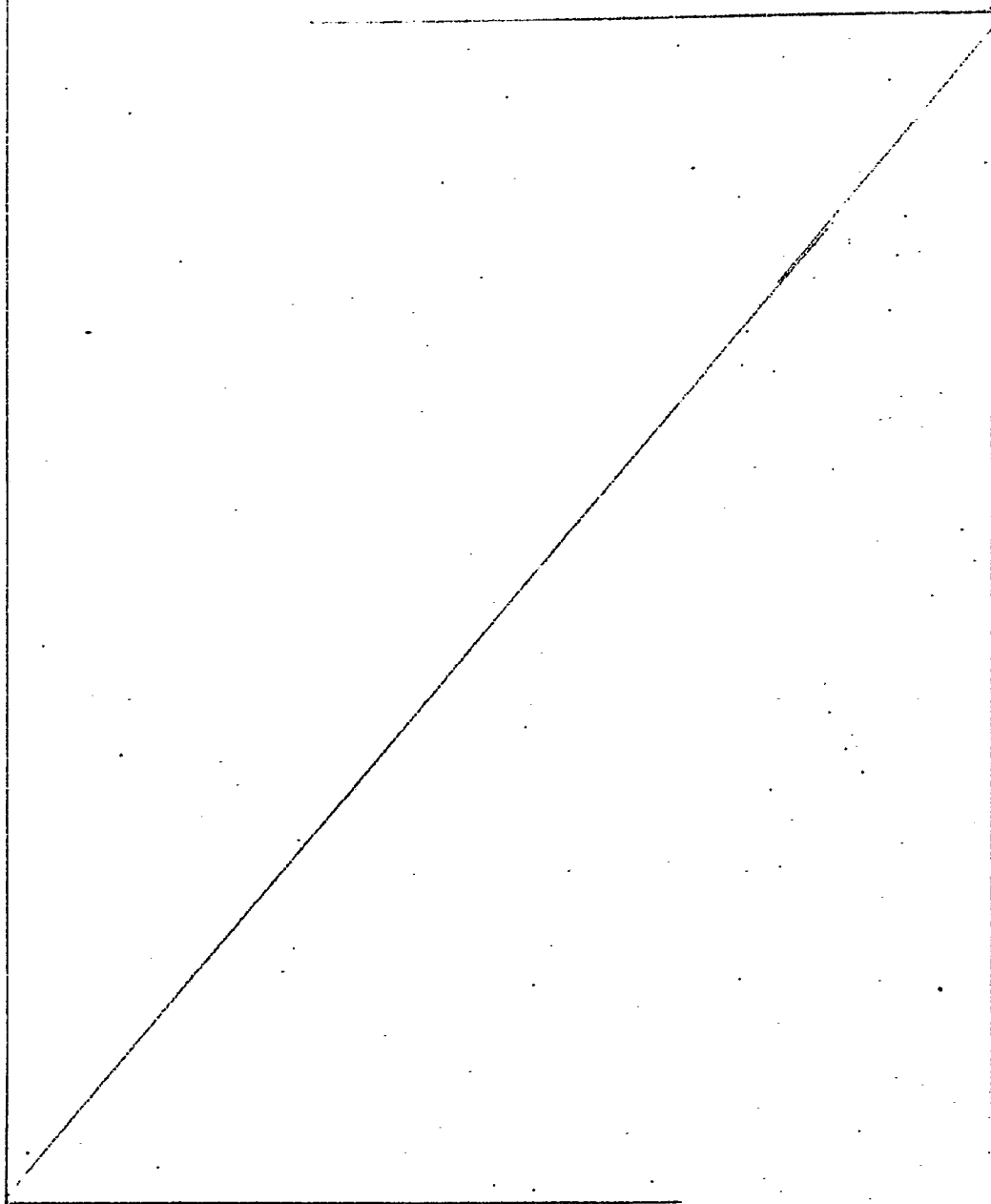


Table 1

Propiedad	Unidad	Método de comprobación	Alquilsulfonato de (o,m,p)-nonil-fenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xileno
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757	0,987	1,042	1,036
Punto de inflamación	°C	DIN 53584	+ 263	+ 228	+ 232
Punto de solidificación	°C	DIN 51583	- 35	- 36	- 35
Volaticidad a 90°	%	Erabender	0,1	1,8	1,5
0-72 horas	%		0	0,2	0,2
<u>Propiedades mecánicas de las mezclas de PVC-plastificante con estabilizadores</u>					
<u>Composición: 62,2 % PVC, 33,5 % de plastificante, 1,4 % de Ba-Ca-Laurato (Irgastb BC 12), 2,9 % de aceite de soja epoxidado (Estabex 2307)</u>					
Resistencia a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	222	208	210
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	340	309	315
Temperatura de rotura en frío	°C	DIN 53372	- 25	- 17	- 18
Volaticidad 72 h. b.90°		Erabender	0,1	1,1	1,0
Ensayo de irradiación	según	DIN 5404	ninguna descoloración después de 3.000 horas	descoloración después de 1500 horas	descoloración después de 1500 horas

Tabla 1

Propiedad	Unidad	Método de comprobación	Alqui: de (o <u>fenil:</u>
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757	
Punto de inflamación	°C	DIN 53584	+
Punto de solidificación	°C	DIN 51583	-
<u>Volaticidad a 90°</u>		Brabender	
0-72 horas	%		
48-72 horas	%		
<u>Propiedades mecánicas de las mezclas de PVC-plastificante con</u>			<u>estabi</u>
<u>Composición: 62,2 % PVC, 33,5 % de plastificante, 1,4 % de</u>			Ba-Ca- so
Resistencia a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	
Temperatura de rotura en frío	°C	DIN 53372	-
Volaticidad 72 h. b.90°		Brabender	
Ensayo de irradiación	según	DIN 5404	ni: lorac de 3.

com-	Alquilsulfonato de (o,m,p)-nonil- fenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xileno
	0,987	1,042	1,036
	+ 263	+ 228	+ 232
	- 35	- 36	- 35
	0,1	1,8	1,5
	0	0,2	0,2
e con	<u>estabilizadores</u>		
% de	Ba-Ca-Laurato (Irgastb BC 12), 2,9 % de aceite de soja epoxidado (Estabex 2307)		
	222	208	210
	340	309	315
	- 25	- 17	- 18
	0,1	1,1	1,0
	ninguna desco- loración después de 3.000 horas	descoloreación después de 1500 horas	descoloración después de 1500 horas

Tabla la

Migración del plastificante en PVC duro y láminas

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día			
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	
	PVC	PS	PVC	PS
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,7	+ 1,3	- 1,8	- 1,3
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,6	+ 1,3	- 1,7	- 1,3

de poliestireno (PS) según DIN 53405

Lámina receptora de plastificante contra	Migración del plastificante en % en peso después de 9 días			
	Lámina cededora de plastificante		Lámina cededora de plastificante	
	PVC	PS	PVC	PS
+ 0,1	+ 0,4	- 0,2	- 0,5	
+ 5,0	+ 4,6	- 5,1	- 4,7	
+ 4,7	+ 4,4	- 4,8	- 4,5	

Tabla la

Migración del plastificante en PVC duro y láminas

de p

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día				Mi pe
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante		
	PVC	PS	PVC	PS	Lámi de p cont PVC
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2	+ 0
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,7	+ 1,3	- 1,8	- 1,3	+ 5
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,6	+ 1,3	- 1,7	- 1,3	+ 4

La

láminas

de poliestireno (PS) según DIN 53405

en %		Migración del plastificante en % en peso después de 9 días			
cedora	ficante	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cedora de plastificante	
PS		PVC	PS	PVC	PS
- 0,2		+ 0,1	+ 0,4	- 0,2	- 0,5
- 1,3		+ 5,0	+ 4,6	- 5,1	- 4,7
- 1,3		+ 4,7	+ 4,4	- 4,8	- 4,5

Ejemplo 2

5 500 g de producto de sulfocloración con 8,4 % de cloro de cadena, que se obtuvo de una mezcla de n-parafina con una longitud de cadena de 10 a 13 átomos de carbono, bajo las mismas condiciones de sulfocloración que en el ejemplo 1, se esterifican con 375 g de una mezcla de alquifenoles con una longitud de cadena de 10 - 13 átomos de carbono que se obtuvieron por alquilación de fenol con una mezcla de olefinas alifáticas sin ramificar con una longitud de cadena de 10-13 átomos de carbono. La esterificación y la elaboración del producto de esterificación se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento en alquilsulfonato asciende a 460 g.

15 Este éster representa, en base de su volatilidad extraordinariamente baja y de su elevado punto de inflamación, así como en base de su reducida tendencia a la migración, alta estabilidad a la luz, baja volaticidad de lámina y sus buenas propiedades mecánicas en su elaboración como plastificante en PVC un plastificante de valor especialmente alto con propiedades que por lo demás solo las muestra un plastificante de polímero. Los alquilsulfonatos de fenilo y de xilenilo preparados de la misma mezcla de n-parafina resultan, debido a su alta volaticidad, inadecuados como plastificantes para materiales sintéticos.

25 Propiedades del éster y de las mezclas de éster-PVC

Ester:	Peso específico a 20° (g/cm ³)	0,986
	Volaticidad a 90° (%)	
	0-72 horas	0,1
	48-72 horas	0
30	Punto de solidificación °C	- 32

Punto de inflamación °C 265

Propiedades mecánicas de mezclas de PVC-éster (65 : 35):

5	Resistencia a la rotura (kp/cm ²)	232
	Alargamiento a la rotura (kp/cm ²)	330
	Temperatura de rotura en frío (°C)	- 23
	Solaticidad (72 horas b°.90°)	0,1
	Ensayo de irradiación como en el ejemplo 1	después de 3.000 horas ninguna descoloración

Migración del plastificante en % en peso en PVC duro o bien láminas de poliestireno

10		<u>Después de 1 día</u>	<u>Después de 9 días</u>
	Lámina receptora de plastificante		
	PVC	0	+ 0,2
	PS	+ 0,1	+ 0,4
	Lámina cededora de plastificante		
15	PVC	- 0,1	- 0,3
	PS	- 0,1	- 0,5

Ejemplo 3

500 g de producto de sulfocloración con 11,2 % de cloro hidrolizable y un 2,5 % de cloro de cadena, que se obtuvieron bajo las mismas condiciones de sulfocloración de la misma mezcla de n-parafina que en el ejemplo 1, se esterifican con 462 g de una mezcla de alquilfenol que se obtuvo por alquilación de fenol con triisobutileno y esencialmente se compone de una mezcla de diisobutil- e isododecylfenoles.

La esterificación y la elaboración del producto de esterificación se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento en alquilsulfonato asciende a 580 g.

El éster así obtenido se caracteriza por una volatilidad extraordinariamente baja, un punto de inflamación alto, así como por una tendencia a la migración muy baja, volatilidad de lámina baja, buena estabilidad a la luz y buenas propiedades mecánicas en la elaboración con PVC o poliestireno y debido a estas propiedades que solo las tiene un plastificante de polímero representa un excelente plastificante. El éster de fenilo o de xilenilo obtenido bajo las mismas condiciones de sulfocloración de la misma mezcla de parafina es inadecuado como plastificante para materiales sintéticos debido a su alta volatilidad.

Propiedades del éster:

	Peso específico a 20°	0,998
	Volaticidad a 90° (%)	
15	0-72 horas	0,1
	48-72	0
	Punto de solidificación °C	- 31
	Punto de inflamación °C	+ 259
	Ensayo de irradiación	después de 3.000 horas ninguna descoloración

20 Propiedades mecánicas de las mezclas de PVC-éster (65:35):

	Resistencia a la rotura (kp/cm ²)	233
	Alargamiento a la rotura (kp/cm ²)	339
	Temperatura de rotura en frío (°C)	- 18
	Volaticidad (72 horas a 90° %)	0,2

25 Migración del plastificante en % en peso en PVC duro o bien láminas de poliestireno (PS):

	<u>Después de 1 día</u>	<u>después de 9 días</u>
Lámina receptora de plastificante PVC	+ 0,1	+ 0,4

	<u>después de 1 día</u>	<u>después de 9 días</u>
PS	+ 0,1	+ 0,3
Lámina cededora de plastifican- te PVC	- 0,1	- 0,5
5 PS	- 0,1	- 0,5

Ejemplo 4

10 500 g de producto de sulfocloración con un 4,0 % de cloro hidrolizable y un 0,5 % de cloro de cadena, que se obtuvo de una mezcla de n-parafina con una longitud de cadena de 14 a 18 átomos de carbono bajo las mismas condiciones de sulfocloración que en el ejemplo 1, se mezclan con 145 g de dibutilfenol. La esterificación y elaboración del producto de esterificación se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento en alquilsulfonato de dibu-
15 tilfenilo asciende a 230 g.

El alquilsulfonato de dibutilfenilo muestra, en comparación con un alquilsulfonato de fenilo o de xilenilo obtenido de la misma mezcla de n-parafina, una volatilidad considerablemente inferior, un punto de inflamación más elevado
20 y en la elaboración como plastificante con PVC y copolímeros de PVC una tendencia a la migración considerablemente más reducida, mayor estabilidad a la luz, así como mejores propiedades mecánicas y, por lo tanto, se puede equiparar en su calidad a un plastificante de polímero.

T A B L A 2

Propiedad	Unidad	Método de comprobación	Alquilsulfonato de (o.m.p)-nonil fenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xilenilo
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757	0,985	1,040	1,032
Punto de inflamación	°C	DIN 53584	+ 265	+ 232	+ 235
Punto de solidificación	°C	DIN 51583	- 30	- 30	- 28
Volaticidad a 90°	%	Erabender	0,1	1,6	1,4
0-72 horas	%		0	0,2	0,2
48-72 horas	%				
Propiedades de las mezclas de PVC-pastificante (65:35) con adición de estabilizador					
Resistencia a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	220	200	204
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	330	295	305
Temperatura de rotura en frío °C	°C	DIN 53372	- 26	- 20	- 20
Volaticidad 72 h, b.90°		Erabender	0,1	1,0	0,9
Ensayo de irradiación como en la tabla 1			ninguna descoloración después de 3.000 horas	descoloración después de 1500 horas	descoloración después de 1500 horas

T A B L A 2

Propiedad	Unidad	Método de comprobación	Alqui. de (feni
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757	
Punto de inflamación	°C	DIN 53584	+
Punto de solidificación	°C	DIN 51583	-
<u>Volaticidad a 90°</u>		Brabender	
0-72 horas	%		
48-72 horas	%		
Propiedades de las mezclas de PVC-pastificante (65:35) con adició			
Resistencia a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	
Temperatura de rotura en frio	°C	DIN 53372	-
Volaticidad 72 h, b.90°		Brabender	
Ensayo de irradiación como en la tabla 1			ning rac de

2

ión	Alquilsulfonato de (o.m,p)-nonilfenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xilenilo
	0,985	1,040	1,032
	+ 265	+ 232	+ 235
	- 30	- 30	- 28
	0,1	1,6	1,4
	0	0,2	0,2
35) con	adición de estabilizador		
	220	200	204
	330	295	305
	- 26	- 20	- 20
	0,1	1,0	0,9
	ninguna descoloración después de 3.000 horas	descoloración después de 1500 horas	descoloración después de 1500 horas

T A B L A 2a

Migración del plastificante en PVC duro y láminas de poliestireno (PS) según DIN 53405

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día			Migración del plastificante en % en peso después de 9 días				
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante		
	PVC	PS	PVC	PS	PVC	PS		
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2	+ 0,1	+ 0,3	- 0,2	- 0,4
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,5	+ 1,1	- 1,6	- 1,2	+ 4,5	+ 4,2	- 4,8	- 4,4
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,4	+ 1,0	- 1,5	- 1,1	+ 4,2	+ 4,0	- 4,4	- 4,2

T A B L A 2a

Migración del plastificante en PVC duro y láminas de poliest

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día				Migrac peso d
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante		Lámina de pla contra
	PVC	PS	PVC	PS	PVC
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2	+ 0,
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,5	+ 1,1	- 1,6	- 1,2	+ 4,
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,4	+ 1,0	- 1,5	- 1,1	+ 4,

2a

s de poliestireno (PS) según DIN 53405

en % cedora ficante	Migración del plastificante en % en peso después de 9 días			
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	
PS	PVC	PS	PVC	PS
- 0,2	+ 0,1	+ 0,3	- 0,2	- 0,4
- 1,2	+ 4,5	+ 4,2	- 4,8	- 4,4
- 1,1	+ 4,2	+ 4,0	- 4,4	- 4,2

Ejemplo 5

500 g de producto de sulfocloración con un 8,0 % de cloro hidrolizable y un 1,5 % de cloro de cadena, que se obtuvo de n-dodecano bajo las mismas condiciones de sulfocloración como en el ejemplo 1, se esterifican con 370 g de dodecilfenol. La esterificación y la elaboración del producto de esterificación se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento en n-dodecilsulfonato de dodecilfenilo asciende a 452 g.

Este éster representa, debido a su volaticidad extraordinariamente reducida y su alto punto de inflamación, así como debido a su reducida tendencia a la migración, alta estabilidad a la luz, reducida volaticidad de lámina y buenas propiedades mecánicas en su elaboración como plastificante en el PVC y copolímeros de PVC un excelente plastificante que en su calidad corresponde a un plastificante polímero. El dodecilsulfonato de fenilo o de xilenilo obtenido de n-dodecano no es adecuado como plastificante para materiales sintéticos debido a su alta volatilidad.

Propiedades del éster:

Peso específico a 20° 0,991

Volaticidad a 90° (%)

0-72 horas 0,1

48-72 horas 0

Punto de solidificación °C - 25

Punto de inflamación °C 269

Propiedades mecánicas de las mezclas de PVC-éster (65:35):

Resistencia a la rotura (kp/cm²) 232

Alargamiento a la rotura (kp/cm²) 323

Temperatura de rotura en frío(°C) - 22

Volaticidad (72 horas 90°C %) 0,1

Ensayo de irradiación como en el ejemplo 1. ninguna descoloreación después de 3.000 horas

Migración del plastificante en % en peso en PVC duro o bien láminas de poliestireno (PS):

	<u>Después de 1 día</u>	<u>Después de 9 días</u>
5		
Lámina receptora de plastificante PVC	+ 0,1	+ 0,2
PS	+ 0,1	+ 0,3
Lámina cededora de plastificante PVC	- 0,1	- 0,2
PS	- 0,1	- 0,4

10 Ejemplo 6

500 g de producto de sulfocloración con un 6,5 % de cloro hidrolizable y un 1,8 % de cloro de cadena, que se obtuvo de una fracción de cogasina hidrogenada con un margen de ebullición de 200 - 300°C bajo las mismas condiciones de sulfocloración que en el ejemplo 1, se esterifican con 246 g de n-nonilfenol. La esterificación y elaboración del producto de esterificación se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. El rendimiento en alquilsulfonato de nonilo asciende a 464 g.

20 El alquilsulfonato de nonilfenilo muestra una volatilidad considerablemente inferior, un punto de inflamación más alto, así como en una elaboración con PVC y copolímeros de PVC una tendencia a la migración más reducida, una alta estabilidad a la luz, una menor volatilidad y mejores propiedades mecánicas que los alquilsulfonatos de fenilo o de xileno obtenidos de la misma fracción de cogasina hidrogenada.

25

T A B L A 2

Propiedad	Unidad	Método de comprobación
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757
Punto de inflamación	°C	DIN 53584
Punto de solidificación	°C	DIN 51583
Volaticidad a 90°	%	Brabender
0-72 horas	%	
48-72 horas	%	
Propiedades de las mezclas de PVC-plastificante (65:35) con		
Resistencia a la rotura	Kp/cm ²	DIN 53455
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455
Temperatura de rotura en frío °C		DIN 53372
Volaticidad 72 h. b.90°		Brabender
Ensayo de irradiación como en la tabla I		

Alquilsulfonato de (o,m,p)-nonil-fenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xilenilo
0,985	1,040	1,033
+ 266	+ 230	+ 234
- 34	- 35	- 35
0,1	1,7	1,4
0	0,2	0,2
adición de estabilizador		
220	205	207
335	304	310
- 23	- 16	- 17
0,1	1,1	1,0
ninguna descoloración después de 3.000 horas	descoloración después de 1.500 horas	descoloración después de 1.500 horas

T A B L A 3

Propiedad	Unidad	Método de comprobación	Alquile de (o, r) fenil
Peso específico a 20°C	g/cm ³	DIN 51757	
Punto de inflamación	°C	DIN 53584	+
Punto de solidificación	°C	DIN 51583	-
<u>Volaticidad a 90°</u>		Brabender	
0-72 horas	%		
48-72 horas	%		
Propiedades de las mezclas de PVC-plastificante (65:35) con			adición
Resistencia a la rotura	Kp/cm ²	DIN 53455	
Alargamiento a la rotura	kp/cm ²	DIN 53455	
Temperatura de rotura en frío	°C	DIN 53372	-
Volaticidad 72 h. b.90°		Brabender	
Ensayo de irradiación como en la tabla I			ningun ración de 3.0

3

com-	Alquilsulfonato de (o,m,p)-nonilfenilo	Alquilsulfonato de fenilo	Alquilsulfonato de xilenilo
	0,985	1,040	1,033
	+ 266	+ 230	+ 234
	- 34	- 35	- 35
	0,1	1,7	1,4
	0	0,2	0,2
5:35)cor	adición de estabilizador		
	220	205	207
	335	304	310
	- 23	- 16	- 17
	0,1	1,1	1,0
	ninguna descoloración después de 3.000 horas	descoloración después de 1.500 horas	descoloración después de 1.500 horas

Migración del plastificante en PVC duro y láminas de

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día			
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	
	PVC	PS	PVC	PS
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,6	+ 1,3	- 1,7	- 1,3
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,5	+ 1,3	- 1,7	- 1,3

poliestireno (PS) según DIN 53405

	Migración del plastificante en % en peso después de 9 días			
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	
	PVC	PS	PVC	PS
	+ 0,1	+ 0,3	- 0,2	- 0,4
	+ 5,1	+ 4,7	- 5,3	- 4,9
	+ 4,9	+ 4,5	- 5,0	- 4,6

Migración del plastificante en PVC duro y láminas de poli

	Migración del plastificante en % en peso después de 1 día				Migr peso
	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante		Lámi de p cont
	PVC	PS	PVC	PS	PV
Alquilsulfonato de fenilnonilo	0	+ 0,1	0	- 0,2	+
Alquilsulfonato de fenilo	+ 1,6	+ 1,3	- 1,7	- 1,3	+
Alquilsulfonato dexilenilo	+ 1,5	+ 1,3	- 1,7	- 1,3	+

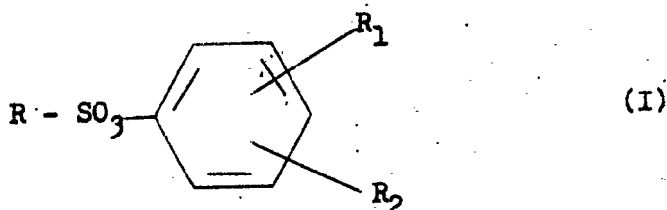
nas de poliestireno (PS) según DIN 53405

en % Migración del plastificante en % en peso después de 9 días				
cedora ficante	Lámina receptora de plastificante contra		Lámina cededora de plastificante	
	PVC	PS	PVC	PS
PS				
- 0,2	+ 0,1	+ 0,3	- 0,2	- 0,4
- 1,3	+ 5,1	+ 4,7	- 5,3	- 4,9
- 1,3	+ 4,9	+ 4,5	- 5,0	- 4,6

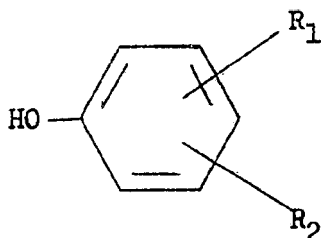
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar alquilsulfonatos de fenilo, de fórmula general I



10 en la que R significa una cadena de hidrocarburo, recta o ramificada, con 10 - 18 átomos de carbono, R₁ significa una cadena de hidrocarburo, recta o ramificada, con 8 - 15 átomos de carbono y R₂ significa hidrógeno o R₁ y R₂ significan restos alquilo rectos o ramificados que en total poseen 8 -
15 18 átomos de carbono; caracterizado porque una parafina de cadena recta o ramificada, con una longitud de cadena de 10 - 18 átomos de carbono, se somete a una reacción de sulfocloración a una temperatura de 20°C - 70°C, bajo irradiación con luz, y el alquilsulfocloruro obtenido se hace reaccionar
20 con un fenol de fórmula general II



en la que R_1 y R_2 se definen como anteriormente.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción de sulfocloración el dióxido de azufre se emplea en un exceso de un 10 - 40 %.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de sulfocloración asciende a un 15 - 80 %.

10 4.- Procedimiento para preparar alquilsulfonatos de fenilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ AGUIRRE
p. p. Firmador L. Goeta Fernández