

931.707

Int. Cl. C07B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER NV

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1,

ROTTERDAM, Holanda

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE SULFONACION DE

ALCOHOLES SECUNDARIOS ETOXILADOS.

Prioridad: Patente británica n. 51517/73 del 6-11-73

TR

1 Esta invención se refiere a la sulfonación de
alcoholes etoxilados que tienen la fórmula $R - (EO)_n OH$,
donde R es un radical alquilo secundario que tiene entre
10-20 átomos de carbono, preferiblemente entre 13-15 átomos
5 de carbono, EO representa un grupo óxido de etileno y n es
de 1-9.

 Los materiales de la fórmula anterior son di-
fíciles de sulfonar con un buen rendimiento debido a la de-
gradación a las fracciones alcohol y óxido de etileno ori-
10 ginales durante la etapa de sulfonación. Esta degradación
da lugar a que en el producto final se reduzcan las propie-
dades de formación de espuma incluso aunque se formen otros
sulfonatos que tengan propiedades surfactantes. El producto
sulfonado se puede utilizar después de neutralización en
15 formulaciones detergentes, por ejemplo líquidos lavavaji-
llas.

 En el procedimiento de sulfonación de la in-
vención se forma un alcohol etoxilado secundario de la fór-
mula anterior dentro de una delgada película fluyente mante-
20 nida a una temperatura que no esté por encima de 80°C y
puesta en contacto durante un periodo de tiempo hasta de
unos 30 segundos con una corriente de una mezcla gaseosa di-
luyente de SO_3 que lleva una concentración de SO_3 de apro-
ximadamente 1 a aproximadamente 4% en volumen moviéndose a
25 una velocidad de hasta aproximadamente 39,5 m por segundo
(130 pies por segundo); siendo la relación molecular de SO_3
a etoxilato menor de 1,4 a 1, aproximadamente. Preferible-
mente la concentración de SO_3 es desde aproximadamente 1% a
aproximadamente 3%. Ejemplos de gas diluyente son aire, ni-
30 trógeno y dióxido de carbono; el aire es el gas utilizado

1 comunmente.

Preferiblemente, la temperatura no sobrepasa los 70°C, más preferiblemente entre 60° y 70°C. El tiempo de contacto es preferiblemente menor de aproximadamente 10 segundos. La velocidad del gas es preferiblemente 36,4 m por segundo (120 pies por segundo) y preferiblemente entre 30,4 y 36,4 m por segundo (100 y 120 pies por segundo) y la relación molar de SO₃ a etoxilato menor, preferiblemente a aproximadamente 1,2 a 1.

10 Preferiblemente, el producto se someta a inmediata neutralización utilizando, por ejemplo, una solución de hidróxido sódico, potásico o amónico. Por neutralización inmediata se entiende que no pasen más de 10 segundos antes que el producto sulfonado se ponga en contacto con el medio neutralizante. El dispositivo de sulfonación puede contener una cubeta de medio neutralizante en el que cae el producto después de la sulfonación. En otro método posible la corriente de producto sulfonado se mezcla íntimamente con una corriente de medio de neutralización. La neutralización inmediata asegura que la conversión de etoxilato a sulfato sea de eficacia elevada ya que un retraso en la neutralización expone al producto a una degradación en el producto de alimentación etoxilado original y ácido sulfúrico. La neutralización detiene esta degradación. Deberá notarse que si se retrasa la neutralización las características de formación de espuma quedarán solamente afectadas en pequeño grado porque el producto de degradación etoxilado, que es el producto de alimentación original, tiene propiedades de espuma.

30 El aparato utilizado en la invención es, por

1 ejemplo, un reactor de película descendente del tipo des-
crito en las memorias de patentes británicas 1007994,
100795 y 1029029 de la Allied Chemical Corporation o un
5 reactor como el descrito en las memorias de patentes bri-
tánicas 1080863 y 1183814 de Unilever Limited.

La invención está específicamente dirigida a
la sulfonación de alcoholes secundarios etoxilados que son
más difíciles de sulfonar que los correspondientes materia-
les primarios.

10 A continuación se dan ejemplos del método se-
gún la invención por vía de ilustración, no de limitación.

Ejemplo I

Una corriente del etoxilato de alcohol secun-
dario Tergitol 15-S-3, suministrado por Unión Carbide Co.
15 Ltd., se introduce a la temperatura ambiente (unos 20°C)
con la precisión de 9,06 kg/hr (20 lb/hr) al distribuidor
de alimentación de líquido de un reactor de película descen-
dente de manera que la aspiración molar por periferia uni-
dad sea de 0,65 moles gm/mm/hr. El reactor consiste princi-
20 palmente en un tubo inoxidable de 2,4 m (8 pies) con diáme-
tro interno de 2 cm (0,8") con una camisa de agua de refri-
geración externa. Se introduce una corriente diluida de SO₃
en aire aproximadamente a la presión atmosférica y a 100°C
que contiene 1,9% de SO₃ en volumen, a la parte alta del
25 reactor para que fluya en co-corriente con la película de
líquido preformado a una velocidad tal que la relación mo-
lar SO₃ a etoxilato de Tergitol es de 1,2/1 y la velocidad
superficial de la corriente gaseosa que baja en el reactor
es de 33 m/seg (110 ft/seg).

30 Se hace pasar agua de refrigeración a través

1 de la camisa de agua de refrigeración del reactor a una temperatura de entrada de 25°C para mantener la temperatura de la película de líquido reaccionante por debajo de 70°C como máximo.

5 En el fondo del reactor, se separan rápidamente las fases gaseosa y líquida del producto por medio de un sistema ciclón. La corriente líquida que consiste principalmente en el hemiester de ácido sulfúrico y etoxilato de alcohol secundario, se neutraliza inmediatamente haciéndola pasar directamente a una vasija que contiene una cantidad calculada de solución de sosa caústica acuosa al 5% en peso, agitada fuertemente de manera que el pH de la pasta neutralizada no quede por debajo de 8.

15 Un análisis del producto en pasta neutralizada da los resultados siguientes (dados en tantos por ciento en peso):

Total de material activo como detergente	31,69
Total de sólidos	36,72
Sulfato sódico	0,47
20 Hidróxido sódico	0,13
Etoxilato de alcohol sec. sin reaccionar	6,25
Conversión	79,1%

25 Solamente se detecta una ligera traza de material elefínico en el producto final lo que indica que sólo tiene lugar una ruptura despreciable en el producto deseado.

El ensayo de espuma llevado a cabo con una formulación de lavavajillas que contiene el producto, da un valor aceptable para propósitos comerciales.

30

1

Ejemplo II

Como para el Ejemplo I, excepto en que la corriente diluida de SO_2 /aire es de 4,0% de SO_2 en volumen dando una velocidad superficial de 18,3 m/seg (61 pies/seg) del gas que baja en el reactor.

5

El análisis del producto en pasta neutralizado da los resultados siguientes (dados en tantos por ciento en peso):

10

Total de material activo como detergente	34,31
Total de sólidos	38,71
Sulfato sódico	0,38
Hidróxido sódico	0,02
Etoxilato de alcohol sec. sin reaccionar	6,93
Conversión	79,2%

15

En el producto final solo se detecta una traza de material olefínico.

Un ensayo de espuma llevado a cabo sobre una formulación de lavavajillas que contiene el producto, da un valor aceptable para propósitos comerciales.

20

El ensayo de espuma se lleva a cabo como sigue utilizando la siguiente formulación, con porcentajes en peso:

25

Alcan (C_{13} - C_{18} al azar) sulfonato sódico (que puede adquirirse como SAS 60 de Hoechst de Alemania)	28,2%
Etoxilato sulfonado del ejemplo	7,2%
[®] Briphos 153	4,0%
Acido succínico	3,0%
Se añade amoniaco para dar un pH 5	
El resto es agua y el alcohol suficiente	

30

[®]Un monoalquiléterfosfato de alcohol secundario en C_{15} , 3EO, que se puede adquirir en Albright and Wilson de Inglaterra.

1 para dar una solución clara, aproximada-
 mente al 10%.

Ensayo de espuma.

5 Se colocan 100 ml de la solución del produc-
 to que contienen 0,15% del producto en agua de dureza 24^o
 en un cilindro graduado en termostato a 45^oC. Se agita la
 solución durante 30 segundos y se deja durante 30 segundos
 antes de leer la altura de la espuma. Se añaden incrementos
10 de 0,2 g de suciedad grasienta entre agitación/ciclos de en-
 sayo establecidos antes. El número de incrementos neces-
 rios para reducir la espuma a 10 ml, tomado como final efi-
 caz de espumado, es una medida de la eficacia del producto
 como lavavajilla.

Producto deseado.

15 El producto final se examina en cuanto a la
 presencia de materiales activos como detergente por una vo-
 lumetría CBC y un análisis orgánico diferencial en el que
 el total de sólidos se mide por evaporación y de esto se
 sustrae el contenido inorgánico determinado por análisis de
20 la especie inorgánica individual. La ajustada correlación
 entre estos dos métodos de determinación de materiales ac-
 tivos indica que la mayor parte del producto sulfonado fi-
 nal es el etoxilato sulfatado deseado. Un resultado más ba-
 jo de la volumetría CBC indicaría que estaba presente una
25 considerable cantidad de sulfato de alcohol debido a una
 ruptura del etoxilato durante la sulfonación.

 En resumen, la Patente de Invención que se so-
 licita, deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento de sulfonación de alcoh

- 1 les secundarios etoxilados que tienen la fórmula general
R - (EO)_n OH, donde R es un radical alquilo secundario que
tiene de 10 a 20 átomos de carbono, EO significa un grupo
5 óxido de etileno y n es de 1 a 9, donde el etoxilato se for
ma en una película fluyente delgada mantenida a una tempera
tura no superior a 80°C y se pone en contacto durante un pe
riodo de tiempo hasta de aproximadamente 30 segundos con
una corriente de una mezcla SO₃/gas diluyente que tiene
una concentración de SO₃ de entre aproximadamente 1 a apro
10 ximadamente 4% en volumen que se mueve a una velocidad de
hasta 39,5 m/seg (130 pies por segundo); siendo la relación
molar de SO₃ a etoxilato menor de aproximadamente 1,4 a 1.
2. Un procedimiento, según la reivindica
ción 1, donde la concentración de SO₃ es entre aproximada
15 mente 1% y aproximadamente 3%.
3. Un procedimiento, según la reivindica
ciones 1 ó 2, donde el producto se somete a neutralización
inmediata.
4. Un procedimiento, según la reivindica
20 ción 1, 2 ó 3, donde la temperatura no es superior a 70°C.
5. Un procedimiento, según la reivindicación
4, donde la temperatura es de 60 a 70°C.
6. Un procedimiento, según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, donde la velocidad del gas
25 está por debajo de aproximadamente 36,4 m/seg (120 pies
por segundo).
7. Un procedimiento, según la reivindica
ción 6, donde la velocidad del gas es de 30,4 a 36,4 m por
segundo (100-120 pies por segundo).
- 30 8. Un procedimiento, según cualquiera de

1 las reivindicaciones precedentes donde la relación molar es
menor de 1,2 a 1.

5 9. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solici-
ta: UN PROCEDIMIENTO DE SULFONACION DE ALCOHOLES SECUNDARIOS
ETOXILADOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas
mecanografiadas.

10

Madrid, 6 noviembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30