

433.563.

Int. Cl.:	C11D
-----------	------

PRIMER

CERTIFICADO DE ADICION

a la Patente principal Nº 416.323, depositada en 20 de Junio de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ALQUILSULFONADOS"

=====

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,  
sociedad anónima italiana, establecida en MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

-----

Objeto del Certificado de Adición: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 416.323".

-----

Prioridad: Solicitud de Patente de Adición Nº 54487 A/73, depositada en Italia en 20 de Diciembre de 1973.

-----

La presente invención se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323, depositada en 20 de Junio de 1973.

La Patente principal se refiere a un procedimiento  
5 para la preparación de compuestos alquilsulfonados, y particularmente para la producción de alquilsulfonatos de metales alcalinos, susceptibles de ser utilizados en composiciones detergentes, tales como por ejemplo agentes humectantes, mediante la adición de bisulfitos de metales alcalinos a  
10 dobles enlaces olefínicos terminales.

Según se describe en la Patente principal, es posible añadir bisulfito a olefinas primarias mediante un sistema de reacción rápido, discontinuo o continuo, iniciado por aire y sales de metales de transición.

15 De acuerdo con la Patente principal, pueden obtenerse alquilsulfonatos de cadena larga mediante un sistema continuo o de "batch", con rendimientos prácticamente cuantitativos y con tiempos de reacción medios inferiores a una hora, mediante una reacción de adición de bisulfito a olefinas  
20 primarias con 10 a 20 átomos de carbono, iniciándose dicha reacción por aire en presencia de sales u óxidos de metales de transición de los grupos I, VII y VIII del sistema periódico, tales como Fe, Mn, Cu, Co y similares.

La reacción se efectúa correlacionando las condiciones  
25 de reacción, es decir la proporción de los reactivos, el tipo y la relación de disolvente, la temperatura, el pH, a fin de reducir al máximo posible eventuales reacciones secundarias parásitas de terminación y particularmente la

formación de sales inorgánicas.

Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de la presente invención, que es posible preparar de modo análogo sulfonatos de metales alcalinos a partir de olefinas,  
5 lineales o ramificadas, con un número de átomos de carbono inferior a 10, haciendo reaccionar la olefina con el bisulfito en un disolvente constituido por agua y alcohol.

Los distintos componentes se dosifican de modo que se mantenga un exceso de olefina conveniente (relación molar  
10  $\text{NaHSO}_3$ /olefinas inferior a 1 y preferiblemente igual a 0,8), a fin de lograr la conversión total del bisulfito introducido, y se mantenga una relación en peso de disolvente/olefinas comprendida entre 6/1 y 3/1 y una relación en peso de alcohol/agua comprendida entre 1,2 y 2,5, preferiblemente  
15 igual a 1,9.

Durante la reacción, la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura de ebullición del agua, y para esta finalidad puede hacerse uso de presión para mantener el sistema en fase líquida; cuando el alcohol y el agua  
20 forman una mezcla azeotrópica, las operaciones pueden efectuarse directamente a los valores de la misma; en el caso del alcohol isopropílico se trabaja a alrededor de 80°C, que es justamente la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica agua-alcohol. Análogamente pueden emplearse  
25 temperaturas comprendidas entre 20 y 90°C.

El promotor metálico se alimenta en cantidades de aproximadamente  $10^{-3}$  moles/litro y, simultáneamente, se envía una corriente de aire u oxígeno a fin de mantener un

flujo equivalente a aproximadamente 0,8 litros/h x litro calculado como oxígeno. El pH se mantiene preferentemente alrededor de 6, pero la reacción se realiza igualmente bien a un pH comprendido entre 8,5 y 2.

5 Durante la reacción es preciso efectuar una buena agitación para permitir el emulsionado de la olefina. El bisulfito puede formarse in situ a partir de  $\text{SO}_2$  y álcali.

Los promotores empleados son sales u óxidos de metales de transición, preferiblemente óxidos de hierro o manganeso  
10 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ); las concentraciones están comprendidas entre  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$  molar, preferiblemente  $10^{-3}$ ; en particular, el  $\text{MnO}_2$  presenta considerables ventajas debido a que es soluble en soluciones de bisulfito y es recuperable  
15 cuantitativamente, mediante filtración, en forma de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  cuando, al final de la reacción, se neutraliza la solución en débil corriente de aire.

Todas las características operativas se describen, sin embargo, en la Patente principal, a la que se hace referencia para cualquier detalle adicional.

20 Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la eficacia del empleo del catalizador en las reacciones a partir de olefinas con un número de átomos de carbono inferior a 10, las cuales, según es sabido, presentan una elevada inercia con respecto a reacciones de este tipo.

#### 25 EJEMPLO 1

En un reactor de vidrio dotado de un agitador y de un tabique de teflón para impedir el bailoteo, así como de un electrodo de vidrio, de un generador de burbujas de aire,

de un embudo de carga y de un condensador de reflujo, se disolvieron 120 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (1,2 moles) en 700 cc de alcohol isopropílico y 300 cc de agua; se añadieron 200 cc (1,6 moles) de hexeno-1 y la mezcla se tamponó mediante NaOH con un pH de 5,5; la mezcla se calentó a 60°C en un baño termostático y se inició un flujo de aire (4 l/h), comprobándose iodométricamente la desaparición del bisulfito. La reacción terminó al cabo de 50'. Se aislaron 160 g de producto seco conteniendo un 10,5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Productividad igual a 160 g/h x 1.

#### EJEMPLO 2

Se repitió el experimento precedente, pero con la adición de 200 mg de  $\text{MnO}_2$ . La reacción finalizó al cabo de 20'. Se aislaron 197 g de producto seco conteniendo un 5,2 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Productividad igual a 492 g/h x 1.

#### EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 1, pero mediante el empleo de octeno-1 como olefina.

La reacción finalizó al cabo de 55' y se aislaron 175,5 g de producto seco conteniendo un 11,7 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Productividad 160 g/h x 1.

#### EJEMPLO 4

Se actuó como en el ejemplo 3, pero con la adición de 200 mg de  $\text{MnO}_2$ . La reacción finalizó al cabo de 20' y se aislaron 205 g de producto seco conteniendo un 4,7 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Productividad igual a 615 g/ h x l.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar  
5 que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente de Adición Nº 54487 A/73, depositada en Italia en 20 de Diciembre de 1973, cuya prio-  
10 ridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición a la Patente principal Nº 416.323, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

15 1<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323, depositada en 20 de Junio de 1973, por: "Procedimiento para la preparación de compuestos alquilsulfonados", caracterizadas porque se hacen reaccionar olefinas con un número de átomos de carbono inferior a 10  
20 con bisulfito de un metal alcalino en un disolvente constituido por una mezcla de agua y de al menos un alcohol en presencia de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno y de un promotor constituido por un ión de un metal de transición.

25 2<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque el metal de transición se selecciona entre los metales pertenecientes a los grupos I, VII y VIII del

sistema periódico y preferiblemente entre Cu, Mn, Fe y Co.

3<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque la relación molar bisulfito de metal  
5 alcalino/olefina se escoge inferior a 1 y preferiblemente igual a 0,8.

4<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque la mezcla del disolvente se constituye por  
10 alcohol y agua en una proporción en peso comprendida entre 1,2 y 2,5, preferiblemente igual a 1,9.

5<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la temperatura  
15 se mantiene inferior a 100°C, eventualmente bajo la acción de presión para mantener el sistema en fase líquida.

6<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el bisulfito  
20 se prepara in situ haciendo reaccionar SO<sub>2</sub> y álcali.

7<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 416.323 según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la olefina se selecciona particularmente entre hexeno y octeno.

25 8<sup>a</sup>.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 416.323, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente

memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 19 de Diciembre de 1974.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GIMENEZ DE MOYANO  
P. O. Box 1111 - 08001 Barcelona

