



ESPAÑA

18	ES	19	NUMERO	444335	19	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	15-1-1.976		

P.- 62,203

PATENTE DE INVENCION RGMS/ADG/MP 198

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
21	NUMERO				
	01745/75		15-1-75		Gran Bretaña

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C11D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN MÉTODO PARA LA PREPARACION DE OLEFINSULFONATOS"

71	SOLICITANTE	ALBRIGHT & WILSON LIMITED
----	-------------	---------------------------

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE	P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra.
--	---------------------------	---

72	INVENTOR (ES)	DOUGLAS EDWARD MATHER, EDWARD MESSENGER y BRYN MORRIS PHILLIPS
----	---------------	--

73	TITULAR (ES)	
----	--------------	--

74	REPRESENTANTE	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
----	---------------	---------------------------------

La presente invención se refiere a la producción de olefinsulfonatos en soluciones acuosas altamente concentradas.

Hasta ahora, los olefinsulfonatos para ser  
5 utilizados como agentes tensioactivos, han sido preparados por neutralización de ácidos olefinsulfónicos con bases acuosas diluidas. Típicamente, el ácido sulfónico se obtiene haciendo reaccionar una olefina con  
un reactivo de sulfonación, tal como  $\text{SO}_3$  o  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , para formar productos de sulfonación que contienen principalmente sul-tonas y ácidos sulfónicos y, subsiguientemente, hidrolizando las sul-tonas, siendo neutralizado el producto con una base diluida, antes, después o  
10 durante la operación de hidrólisis. Hasta ahora, se ha encontrado esencial el utilizar bases diluidas, debido a que se ha observado que la viscosidad de las soluciones acuosas de los sulfonatos aumenta bruscamente al aumentar las concentraciones, hasta que se alcanza una concentración para la cual el producto resulta demasiado viscoso para su manipulación y forma un gel.  
15  
20

Esta concentración depende del material y, generalmente, está en la región de 30 a 50%.

Por esta razón, los olefinsulfonatos han sido preparados, hasta ahora, solamente en soluciones diluidas, a pesar de las evidentes desventajas de tales soluciones para los fines de almacenamiento y transporte. Generalmente, se ha considerado imposible producir los sulfonatos por encima de una concentración crítica, la cual varía de acuerdo con el material, pero que en un caso típico (por ejemplo, C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub>), es de aproximadamente 30 a 45% en peso.

La solicitante ha descubierto ahora, sorprendentemente, que si la concentración de los olefinsulfonatos se aumenta hasta la zona del 55 al 85%, a una temperatura apropiada que depende de la naturaleza del agente tensioactivo, la viscosidad disminuye bruscamente hasta que se alcanza un punto para el cual la solución es lo suficientemente flúida para ser manipulada fácilmente.

Al aumentar adicionalmente la concentración, la viscosidad pasa por un mínimo y aumenta bruscamente, de tal modo que la solución solidifica de nuevo en un gel o en un estado similar no vertible. Sorprendentemente, la solicitante ha encontrado que se pueden obtener productos flúidos, a una concentración hasta

ahora no producida, sin la ayuda de modificadores de viscosidad. Estos productos deseables pueden ser producidos por neutralización del ácido sulfónico con una base acuosa de la concentración requerida, a fin de dar un producto dentro de la región flúida.

La concentración para la cual tiene lugar el mínimo, varía de acuerdo con el sulfonato particular, con su composición y con su pureza. Las variaciones de composición, tales como la distribución de isómeros y la presencia de impurezas, por ejemplo, hidrocarburo no sulfonado, alquenosulfonatos, alcohilhidroxisulfonatos, disulfonatos o exceso de ión sulfato, tienden a alterar la posición del mínimo. La posición del mínimo puede ser afectada, también, hasta cierto punto, por la temperatura.

Algunos olefinsulfonatos forman el estado flúido para las temperaturas ambientes y, otros, solamente a temperaturas elevadas. El flúido vertible, que contiene sulfonatos en una concentración substancialmente por encima del límite crítico para el cual se observa primeramente la formación de gel, se denomina aquí como "el estado flúido concentrado" y éste se halla, generalmente, en forma de un líquido viscoso o de una pasta flúida vertible.

La presente invención proporciona un método

para la preparación de olefinsulfonatos, que comprende hacer reaccionar un ácido olefinsulfónico con una base, en presencia de agua suficiente y a una temperatura suficiente, para dar una sal de olefinsulfonato en el estado flúido concentrado que se ha definido aquí.

Preferiblemente, el ácido olefinsulfónico es un producto de sulfonación de una olefina, que se hidroliza antes de, o coincidentemente con, la neutralización. También es posible realizar la neutralización en dos etapas, neutralizando el contenido de ácido sulfónico del producto de sulfonación, hidrolizando, por lo menos parcialmente, las sulfonas y completando la neutralización del material hidrolizado.

El ácido sulfónico puede ser un ácido olefinsulfónico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de 12 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 18 átomos de carbono, y uno o más enlaces olefínicos. Preferiblemente, las olefinas tienen un solo enlace olefínico en la posición  $\alpha$ . Por ejemplo, se puede utilizar una mezcla sulfonada de  $\alpha$ -olefinas lineales de  $C_{14-16}$  ó  $C_{16-18}$ .

La base puede ser un álcali, tal como hidróxido o carbonato sódico, potásico o amónico, o una base orgánica, tal como una amina, por ejemplo etilamina, dimetilamina, trietilamina, etilendiamina, piridi-

na o una alcoholamina, por ejemplo monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Preferiblemente, las aminas tienen un total de  $C_1$  a  $C_{10}$ , por ejemplo de  $C_2$  a  $C_6$ . Se pueden emplear mezclas de bases.

5           La base se emplea, típicamente, en forma de una solución acuosa, cuya concentración depende de la cantidad de agua requerida para formar el estado fluido concentrado. La concentración apropiada en cualquier caso particular, puede ser determinada, por ejemplo, efectuando una serie de preparaciones de ensayo, pudiéndose entonces representar gráficamente, con el fin de localizar la posición del mínimo, un gráfico de viscosidad frente a concentración. En el caso de que una tercera fase concentrada no sea detectada a la temperatura ambiente, se pueden volver a determinar las viscosidades de las muestras a temperaturas sucesivamente elevadas, hasta que se haya localizado el mínimo de viscosidad. El mínimo tiene lugar, generalmente, a una concentración comprendida entre 60 y 90% en peso de ingrediente activo, generalmente, entre 65 y 85%. Típicamente, se obtiene un estado fluido concentrado y vertible, a concentraciones comprendidas entre aproximadamente  $\pm 5\%$  del valor correspondiente al mínimo de viscosidad. Este margen varía hasta cierto punto, de acuerdo

10

15

20

25

con el material y, algunas veces, puede aumentarse ligeramente a temperaturas elevadas.

La cantidad de base se elige de manera que proporcione un producto que tenga el pH descrito.

5            Generalmente, el pH deseado es substancialmente neutro, pero, si se desea, se pueden utilizar cantidades mayores o menores de base, por ejemplo, la suficiente para proporcionar un pH comprendido entre 6,5 y 8,5. Es posible un pH mayor, pero, generalmen-  
10           te, es indeseable, debido a la naturaleza cáustica del producto.

El producto de sulfonación de olefinas es, generalmente, una mezcla que contiene ciertos productos intermedios, tales como sul-tonas, las cuales pueden ser hidrolizadas por calentamiento en presencia  
15           de agua y en condiciones ácidas, neutras o básicas.

Una manera preferida de realizar la presente invención es mezclar el producto de una sulfonación de olefina, con una base acuosa, a una concentración necesaria para dar un producto final en el  
20           estado flúido concentrado, de tal modo que la base esté presente en cantidad suficiente para neutralizar los componentes ácidos y para hidrolizar y neutralizar las sul-tonas y otros ésteres sulfonato. Se-  
25           guidamente, el material se somete a condiciones de

elevada temperatura durante un tiempo apropiado para llevar a efecto la hidrólisis de las sultonas y de otros ésteres sulfonato, preferiblemente de 100 a 200°C, por ejemplo a 150°C durante 30 minutos.

5 Sin embargo, el producto intermedio neutralizado, pero no hidrolizado, es con frecuencia una pasta viscosa, la cual es difícil de manipular. En tales casos, se prefiere combinar las operaciones de neutralización y de hidrólisis en una sola etapa,  
10 alimentando el ácido y la base a un recipiente neutralizador-hidrolizador, mantenido a una temperatura suficientemente elevada para efectuar la hidrólisis (por ejemplo, de aproximadamente 150°C). Preferiblemente, el recipiente es agitado.

15 La invención hace posible preparar olefin-sulfonatos en forma de solución acuosa concentrada, de una concentración aproximadamente doble que la de los olefinsulfonatos comerciales correspondientes de la técnica anterior, sin incluir agentes modifi-  
20 cadores de la viscosidad, tales como disolventes coadyuvantes. Tales disolventes coadyuvantes, típicamente alcoholes inferiores, son indeseables porque pueden afectar perjudicialmente a las propiedades de las formulaciones que incluyen los olefinsulfonatos.  
25 Estos pueden presentar, también, un riesgo de incendio

y comunicar un indeseable olor al producto.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos 1 a 7. Todos los porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

5

#### Ejemplo 1

Una alfaolefina C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>, obtenida por polimerización de etileno mediante un procedimiento Ziegler y que tiene un peso molecular medio de 205, se sulfonó utilizando un reactor de película descendente, de laboratorio, a unos 35°C, y utilizando SO<sub>3</sub> 120% molar. El SO<sub>3</sub> se empleó en forma de una mezcla gaseosa de 2,5 en volumen/volumen por ciento en aire. El producto ácido intermedio procedente del reactor, después de la separación desde los gases de salida, se maduró en un recipiente de envejecimiento a 35°C, durante un tiempo medio de 5 minutos, antes de ser añadido sobre hidróxido sódico acuoso.

10

15

20

Se añadieron 0,6 moles del producto de olefina sulfonada, a 27,8 g de hidróxido sódico disueltos en 40 g de agua. Este material hiperalcalinizado se calentó, seguidamente, en un autoclave a 150°C, durante 30 minutos.

25

El producto final era un líquido vertible

a temperaturas mayores de 38°C, y contenía 75,1% de ingrediente tensioactivo, 1,33% de aceite neutro y 0,97% de sulfato sódico.

5

### Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1 varias veces, utilizando diferentes cantidades de agua en el hidróxido sódico acuoso, para dar productos de diversas concentraciones.

10

A 40°C, aquellos productos que tenían contenidos de ingrediente activo comprendidos entre 43 y 65%, eran geles rígidos, no vertibles, mientras que aquellos productos que tenían contenidos de ingrediente activo comprendidos entre 69 y 78%, eran líquidos vertibles, siendo el mínimo de viscosidad para un 74,5% de ingredientes activos.

15

### Ejemplo 3

Para ilustrar el efecto de la variación de la composición del producto de sulfonación de olefina, con respecto a la cantidad y distribución de isómeros de las sultonas presentes, se repitió el Ejemplo 2, a excepción de que el producto ácido intermedio fue madurado a 35°C, durante 22 minutos, antes de ser añadido al hidróxido sódico acuoso.

20

25

5 En este caso, a 40°C, el mínimo de viscosidad del estado fluido concentrado, tuvo lugar para aproximadamente un 78% de ingrediente activo, conteniendo el producto 1,33% de aceite neutro y 1,02% de sulfato sódico.

#### Ejemplo 4

10 Para ilustrar el efecto de variar el contenido de disulfonato del producto de sulfonación de olefina, se repitió el Ejemplo 2, utilizando  $\text{SO}_3$  - 130 por ciento molar.

15 En este caso, a 40°C, el mínimo de viscosidad del estado fluido concentrado tuvo lugar para aproximadamente un 76% de ingrediente activo, conteniendo el producto 0,83% de aceite neutro y 1,25% de sulfato sódico.

#### Ejemplo 5

20 Se repitió el Ejemplo 1 utilizando una  $\alpha$ -olefina C16-C18, obtenida por polimerización de etileno por un procedimiento Ziegler y que tenía un peso molecular medio de 236 y utilizando 27,8 g de hidróxido sódico disueltos en 50 g de agua en la operación de hiperalkalinización.

25 El producto final era una pasta vertible

y flúida, a temperaturas mayores de 42°C, que tenía un contenido de ingrediente activo de 74,3%, un contenido de aceite neutro de 1,41%, y un contenido de sulfato sódico de 0,09%.

5

#### Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 1, utilizando una olefina al azar C14-C16, obtenida por dimerización y repartición al azar de olefinas Ziegler de cadena corta. La olefina tenía un peso molecular medio de 209. En este ejemplo, se utilizaron 27,8 g de hidróxido sódico disueltos en 63 g de agua, en la operación de hiperalkalinización.

10

15

El producto final era un líquido vertible, a temperaturas mayores de 18°C, que tenía un contenido de ingrediente activo de 69,3%, un contenido de aceite neutro de 2,6%, y un contenido de sulfato sódico de 3,2%.

20

#### Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 1 utilizando 103,6 g de trietanolamina y 50 g de agua en la operación de hiperalkalinización.

25

El producto final era una pasta vertible y flúida, a temperaturas mayores de 60°C, que tenía

un contenido de ingrediente activo de 79%, un contenido de aceite neutro de 1,1%, y un contenido de ión sulfato de 1,0%.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para la preparación de olefinsulfonatos, que comprende hacer reaccionar un ácido olefín-sulfónico con una base, en presencia de agua y a una temperatura suficiente, para dar un producto en el estado flúido concentrado como se ha definido aquí.

20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la base se hace reaccionar

25

con un producto de sulfonación de una olefina, el cual producto de sulfonación se hidroliza por calentamiento en presencia de agua, antes, durante o después de mezclar el producto de sulfonación con la base.

5

3ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad de base es suficiente para aumentar el pH del producto final hasta un valor de 6,5 a 8,5.

10

4ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la olefina tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual la olefina es una  $\alpha$ -olefina de cadena recta.

15

6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª y 5ª, en el cual la olefina tiene de 14 a 18 átomos de carbono.

7ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la base es hidróxido o carbonato sódicos o potásicos, o hidróxido amónico.

20

8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el cual la base es una base orgánica.

25

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el cual la base es una amina.

10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el cual la amina es una alcoholamina o alcohololamina.

11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende alimentar un producto de sulfonación de una olefina y una base, simultáneamente, a un recipiente combinado neutralizador/hidrolizador, en el cual la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura y durante un tiempo suficientes para hidrolizar cualesquiera sulfonatos presentes.

12ª.- Un método para la preparación de olefinsulfonatos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 18 MAR. 1976

P.A. Alberto de ~~Alvarez~~  
Por Padre *Alvarez*

6.2.76/RTA.-