



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 305 123**

(51) Int. Cl.:

**C11D 1/83** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01985430 .6**

(86) Fecha de presentación : **20.12.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1343861**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

(54) Título: **Composiciones de alcohol primario ramificado y derivados de las mismas.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 US 257670 P**

(73) Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR Den Haag, NL**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2008**

(72) Inventor/es: **Edwards, Charles, Lee;  
Raney, Kirk, Herbert y  
Shpakoff, Paul, Gregory**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2008**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 305 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 305 123 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de alcohol primario ramificado y derivados de las mismas.

### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una cierta composición de alcohol primario ramificado útil en la producción de composiciones detergentes.

### 10 Antecedentes de la invención

Los tensioactivos no iónicos y aniónicos son constituyentes importantes en muchas aplicaciones. Los sulfatos y sulfonatos tanto aromáticos como alifáticos son un grupo importante de agentes tensioactivos aniónicos usados extensamente en varias aplicaciones industriales, así como los alil-éter-sulfatos (patente europea 0 884 298). Éstas incluyen las operaciones en la perforación y extracción de petróleo bruto; emulsionantes para plaguicidas usados en la protección de cultivos; en champúes y cremas para el cuidado personal; jabones en barra; detergentes para lavar la ropa; líquidos para lavar platos; limpiadores de superficies duras; emulsionantes para sistemas de polimerización en emulsión; lubricantes; agentes humectantes; y dispersantes en diversas aplicaciones industriales especializadas.

20 Los tensioactivos usados en aplicaciones de limpieza se diseñan para eliminar una amplia variedad de suciedad sobre tejidos y superficies duras. Los tensioactivos en esta aplicación tienen un balance de características de eliminación de suciedad en forma de partículas y de grasa y suciedad aceitosa. Especialmente, en composiciones detergentes para limpiar tejidos, los tensioactivos usados deben tener la capacidad de eliminar un amplio espectro de tipos de suciedad.

25 En muchos casos, sin embargo, un tensioactivo que exhibe un alto poder de detergencia será escasamente soluble en agua fría. Por ejemplo, los tensioactivos presentes en detergentes en polvo para lavar la ropa deben disolverse por completo en un intervalo de tiempo relativamente corto bajo cualesquier condiciones de temperatura de lavado y agitación que se empleen en el ciclo de lavado seleccionado por el consumidor. El detergente no disuelto no solamente deja de proporcionar beneficios de limpieza, sino que también puede quedar atrapado en los artículos de lavado y quedar como un residuo en la máquina o sobre las prendas propiamente dichas. El problema de dispersión y solubilización en el ciclo de lavado empeora en condiciones de lavado en agua fría, especialmente a aproximadamente 10°C (50°F) o menos. Las temperaturas inferiores de lavado se usan hoy en día cada vez más en las cargas de lavado, ya que tanto la conservación de la energía como el uso creciente de telas delicadas y muy coloreadas conducen a unas condiciones de lavado que dificultan la disolución de los polvos.

35 En contraste con los tensioactivos no iónicos, que exhiben un comportamiento de solubilidad inverso y que, en virtud de los enlaces de puente de hidrógeno, muestran mejor solubilidad en agua fría que en agua tibia, los tensioactivos aniónicos muestran un comportamiento convencional, es decir, su solubilidad aumenta más o menos linealmente con la temperatura hasta que se logra un producto solubilizado. El tensioactivo empleado, ya sea aniónico o no iónico, se 40 debe diseñar para permanecer homogéneo en el medio de lavado a temperaturas de lavado en agua fría para optimizar la capacidad de limpieza del tensioactivo. Por consiguiente, se desean tensioactivos con la capacidad de eliminar suciedad de tipo sebáceo y que tengan bajas temperaturas de punto Krafft.

45 Los tensioactivos que tienen una buena capacidad de lavado y limpieza tienen bajas temperaturas Krafft. La temperatura Krafft se refiere a la temperatura a la cual la solubilidad de un tensioactivo aniónico experimenta un aumento brusco y discontinuo al aumentar la temperatura. La solubilidad de un tensioactivo aniónico aumentará lentamente con un aumento en la temperatura hasta el punto de temperatura en el cual la solubilidad exhibe una elevación extremadamente brusca. La temperatura correspondiente a la elevación brusca en la solubilidad es la temperatura Krafft del tensioactivo aniónico. A una temperatura de aproximadamente 4°C por encima de la temperatura Krafft, una disolución de casi cualquier composición se convierte en una fase homogénea. Adicionalmente, la temperatura Krafft es un indicador útil de la capacidad de detergencia debido a que, a la temperatura Krafft y por encima de la misma, los tensioactivos comienzan a formar micelas en vez de precipitados, y por debajo del punto de temperatura Krafft los tensioactivos son insolubles y forman precipitados. A la temperatura del punto Krafft, la solubilidad de un tensioactivo se hace igual a su concentración micelar crítica, o CMC. La aparición y el desarrollo de micelas son importantes, 50 ya que ciertas propiedades del tensioactivo, tales como la producción de espuma, dependen de la formación de estos agregados en disolución.

55 Cada tipo de tensioactivo tendrá su propio punto de temperatura Krafft característico. En general, la temperatura Krafft de un tensioactivo variará con la estructura y la longitud de cadena del grupo hidrocarbilo hidrófobo y la porción hidrófila de la molécula. La temperatura Krafft para los tensioactivos iónicos es, en general, conocida en la técnica. Véase, por ejemplo, Myers, Drew, Surfactant Science and Technology, páginas 82-85, VCH Publishers, Inc. (Nueva York, NY, EE.UU.), 1988 (ISBN 0-89573-399-0), y K. Shinoda en el texto "Principles of Solution and Solubility", traducción en colaboración con Paul Becher, publicado por Marcel Dekker, Inc. 1978 en las páginas 160-161.

60 Un tensioactivo que exhibe un elevado punto Krafft es generalmente insuficiente en poder de detergencia y espumado. Ya que el punto Krafft es un factor que tiene influencia sobre las capacidades de activación de superficie de un tensioactivo, a temperaturas menores que el punto Krafft, las capacidades de activación de superficie tales como detergencia, poder de espumado y poder de emulsión comienzan a deteriorarse, y el tensioactivo puede precipitar so-

# ES 2 305 123 T3

bre la tela. Así, el tensioactivo debe poseer de manera deseable un bajo punto Krafft, especialmente en vista de los requerimientos actuales de capacidad a temperaturas de lavado en agua fría.

Sin embargo, incluso los tensioactivos con buena detergencia y altos límites de solubilidad en agua fría, como

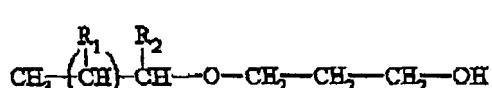
5 muestran sus bajas temperaturas de punto Krafft, pueden no obstante dejar precipitados sobre la superficie que se ha de limpiar si el tensioactivo no tolera la concentración de electrolitos (típicamente magnesio y calcio) presentes en el medio de lavado acuoso. El electrolito de mayor preocupación en el agua de lavado es el calcio, debido a su alta concentración en muchos medios acuosos y su capacidad para intercambiarse con el catión de sodio, soluble, en tensioactivos sulfatados para formar una sal de calcio insoluble del tensioactivo sulfatado, que precipita sobre el  
10 sustrato que se ha de limpiar como una partícula o película. La dureza del agua, o concentración de calcio y otros electrolitos en agua, variará ampliamente dependiendo del método de purificación y la eficiencia de las plantas de tratamiento de agua que dispensan agua al consumidor de la composición detergente o limpiadora. Por consiguiente, persiste la necesidad de proporcionar un tensioactivo que tolere altas concentraciones de calcio de manera que se proporcione un limpiador con un rendimiento según lo esperado en una amplia variedad de medios acuosos.  
15

Debido a las restricciones en el consumo de agua, especialmente en lugares en donde el suministro de agua potable a una población es limitado, inadecuado o costoso, es conveniente emplear agua no procesada o ligeramente procesada que tiene una alta concentración salina como medio de lavado. En particular, en algunos lugares existe la necesidad de usar agua de mar o agua salobre, que no está procesada o sólo ligeramente procesada, como medio acuoso para  
20 muchas aplicaciones excepto como agua potable, tales como agua para lavar los platos y la ropa. La necesidad de proporcionar un tensioactivo que tolere las concentraciones elevadas de electrolitos, tales como calcio, se manifiesta sin dificultad si se debe lavar o limpiar un sustrato en agua de mar o agua salobre. Así, también existe el deseo de encontrar una composición tensioactiva que sea tan tolerante al calcio que sea adecuada para usarse en agua de mar o salobre como agente limpiador.  
25

También sería conveniente elaborar un tensioactivo que se pueda almacenar y transportar fácilmente y económicamente. Los tensioactivos alcoholes lineales no iónicos de polioxieteno, especialmente aquellos que contienen 3 o más unidades de óxido de etileno, son productos sólidos o cerosos en condiciones ambientales (25°C y 1 atmósfera). Ya que estos productos cerosos o sólidos no se pueden bombear en condiciones ambientales, primero se deben fundir hasta la fase líquida y mantener líquidos durante la descarga y alimentación a un recipiente de reacción o depósito de mezclado. Adicionalmente, los alcoholes lineales de polioxieteno cerosos y sólidos se deben enviar y/o transportar en tambores, que toman más espacio de almácén que los depósitos de almacenaje de líquido. Sería deseable producir un tensioactivo de polioxialquileno que pueda fluir y bombarse en condiciones ambientales, y aún más deseable producir un tensioactivo tal que pueda fluir y bombarse en climas fríos en los que las temperaturas caen hasta 0°C.  
30  
35

## Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de alcohol primario ramificado, que comprende un alcohol primario de éter ramificado representado por la fórmula:  
40



45 en la cual R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sub>2</sub> representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono, x es un número que varía desde 3 hasta 16, en donde el número total de átomos de carbono en el alcohol varía desde 9 hasta 24.

50 También se proporcionan derivados de las composiciones de alcohol primario ramificado, tales como alcoxilatos, sulfatos y alcoxisulfatos de tales composiciones de alcohol. Los derivados son útiles en composiciones detergentes que tienen solubilidad en agua fría y alta tolerancia al calcio.

55 De acuerdo con la presente invención, se proporciona también un proceso para producir una composición de alcohol ramificado, que comprende:

poner en contacto una olefina que tiene un número promedio de carbonos en el intervalo de 3 a 18, preferiblemente 6 a 18, con 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador ácido, efectivo para hacer reaccionar la olefina con el diol en condiciones efectivas para producir la composición de alcohol ramificado, el diol y la olefina preferiblemente se ponen en contacto a una temperatura dentro del intervalo desde 50°C hasta 250°C.  
60

## Descripción de las realizaciones preferidas

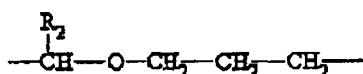
65 Se ha encontrado ahora que se puede proporcionar un tensioactivo y una composición que exhiben alta tolerancia al calcio usando la composición de la presente invención que contiene unos derivados de cierto alcohol primario ramificado. Se ha encontrado adicionalmente que el producto tiene mejor solubilidad en agua fría que un alquilsulfato lineal que tenga un número comparable de carbonos según lo medido por su punto Krafft.

# ES 2 305 123 T3

Se proporciona ahora una cierta composición de sulfato de alcohol primario ramificado y una cierta composición de alcoxisulfato de alcohol primario ramificado que tienen una tolerancia al calcio de 5000 ppm de  $\text{CaCl}_2$  o más, y hasta 50.000 o más, preferiblemente 20.000 de  $\text{CaCl}_2$  o más, más preferiblemente 50.000 ppm o más, lo más preferiblemente un tensioactivo y una composición que poseen una alta tolerancia al calcio.

5 También se proporciona un alcohol primario de éter ramificado que tiene un grupo trimetileno de éter de ramificación alfa remota, derivados del mismo tales como alcoxilatos (por ejemplo etoxilatos y/o propoxilatos), los sulfatos de cada uno, y composiciones tensioactivas de éter ramificado biodegradables. El resto trimetileno de éter de ramificación alfa remota se representa estructuralmente como:

10



15 en la cual  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono, preferiblemente 1 átomo de carbono.

20 El término "hidrocarbilo" según se usa en la presente memoria significa que el radical al que concierne está compuesto principalmente por átomos de hidrógeno y carbono pero no excluye la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para disminuir las características sustanciales de hidrocarburo del radical al que concierne. Tales radicales incluyen:

25 (i) Grupos hidrocarbonados, por ejemplo grupos alifáticos (por ejemplo alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo cicloalquilo o cicloalquenilo) y aromáticos, grupos aromáticos que tienen sustituyentes alifáticos o alicíclicos, y grupos alifáticos y alicíclicos que tienen sustituyentes aromáticos. Ejemplos de grupos hidrocarbonados incluyen los grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butenilo, ciclohexilo, t-butilfenilo, 2-bencetilo y fenilo;

30 (ii) Grupos hidrocarbonados sustituidos, es decir, grupos que tienen uno o más sustituyentes no hidrocarbonados que no disminuyen las características sustanciales de hidrocarburo del grupo. Ejemplos de sustituyentes no hidrocarbonados adecuados incluyen los grupos hidroxi, nitrilo, nitro, oxo, cloro y grupos que tienen enlaces éter o tioéter; y

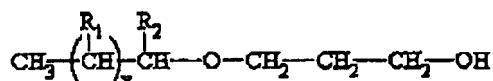
35 (iii) Grupos hetero, es decir, grupos que contienen un átomo diferente al carbono en una cadena o anillo que de otro modo estaría compuesto por átomos de carbono, dicho átomo no disminuye las características sustanciales de hidrocarburo del grupo y es inerte en las reacciones.

40 Nitrógeno, oxígeno y azufre se pueden mencionar como heteroátomos adecuados. Los radicales hidrocarbilo contienen preferiblemente solamente un sustituyente no hidrocarbonado o un heteroátomo diferente al carbono si tales sustituyentes o átomos están presentes.

45 Se sabe en general que los tensioactivos aniónicos en formulaciones detergentes están sujetos a precipitación desde las disoluciones de agua de lavado que contienen iones de agua dura, por ejemplo magnesio y particularmente calcio. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la tolerancia de las moléculas de tensioactivo de la presente invención, las composiciones que contienen estas moléculas y las formulaciones de las mismas, a iones de calcio en las disoluciones de lavado se puede atribuir a la estructura única del alcohol primario ramificado que tiene un grupo trimetileno de éter de ramificación alfa remota.

La composición de cierto alcohol primario ramificado de la presente invención está representada por la fórmula:

50



55

en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono, preferiblemente 1 átomo de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, preferiblemente desde 3 hasta 13, en donde el número total de átomos de carbono en el alcohol varía desde 9 hasta 24, preferiblemente desde 9 hasta 20.

60 El tensioactivo de éter ramificado de la presente invención se elabora haciendo reaccionar una olefina con 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador adecuado en condiciones de formación de alcohol primario.

65 Una olefina significa cualquier compuesto que contiene por lo menos un doble enlace carbono-carbono. La longitud de cadena promedio deseada de la olefina está en el intervalo de 3-18 átomos de carbono alifáticos, preferiblemente 6-18 y más preferiblemente 12-16 carbonos alifáticos, ya que las moléculas de este intervalo se usan en muchas aplicaciones de lavado. La longitud de cadena más adecuada, sin embargo, dependerá del uso final particular, tal como

## ES 2 305 123 T3

lavado de platos, jabón líquido para las manos, jabón en barra, detergente para lavar la ropa, limpiadores de superficies duras o aplicaciones en campos petroleros.

- Las olefinas pueden ser lineales o ramificadas, pueden contener múltiples dobles enlaces en cualquier parte a lo largo de la cadena, y pueden también contener insaturación acetilénica. Adicionalmente, las olefinas pueden ser sustituidas o no sustituidas, o pueden contener heteroátomos. La olefina puede ser también una alfa olefina con un puente, tal como norbornenos sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>. Ejemplos de norbornenos incluyen 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno y 5-(2'-etilhexil)-2-norborneno.
- La olefina puede contener un grupo arilo, alcarilo o cicloalifático junto con un resto alifático dentro del mismo compuesto de olefina, o la olefina puede consistir solamente en un compuesto alifático. Ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo y naftilo. Ejemplos de restos cicloalifáticos incluyen los ciclo propilos, butilos, hexilos, octilos y decilos. Ejemplos de alcarilos incluyen tolilo, xililo, etilfenilo, dietilfenilo y etilnaftilo. Preferiblemente, la composición de olefina comprende por lo menos 90% en peso, más preferentemente por lo menos 95%, lo más preferentemente por lo menos 98% en peso de compuestos alifáticos.

La olefina puede contener olefinas ramificadas o lineales, o ambas. Ejemplos de ramificación incluyen ramificaciones alquilo, arilo o alicíclicas, preferiblemente ramificaciones alquilo, y especialmente aquellos grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono. La localización de una ramificación en la olefina no está limitada. Las ramificaciones o los grupos funcionales pueden estar localizados en los átomos de carbono del doble enlace, en átomos de carbono adyacentes a los átomos de carbono del doble enlace, o en cualquier otra parte a lo largo de la cadena principal de carbonos.

El número de sitios de enlaces insaturados a lo largo de la cadena tampoco está limitado. La olefina puede ser una olefina mono-, di- o tri-insaturada, opcionalmente conjugada. La olefina puede contener también insaturación acetilénica. Preferiblemente, la composición de olefina comprende por lo menos 90% en peso, más preferiblemente por lo menos 95% en peso, lo más preferiblemente por lo menos 98% en peso de olefina mono-insaturada.

La composición de olefina puede comprender alfa olefinas u olefinas internas. Una alfa olefina es una olefina cuyo doble enlace está localizado en ambos de los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$ . Un átomo de carbono  $\alpha$  es cualquier átomo de carbono terminal, independientemente de la longitud de la cadena con relación a otras longitudes de cadena de la molécula. Ejemplos no limitativos específicos de alfa olefinas adecuadas para usar en la presente invención incluyen 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-isopenteno, 1-hexeno, 2-metil-1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno.

Una olefina interna es una olefina cuyo doble enlace está localizado en cualquier parte a lo largo de la cadena de carbonos excepto en cualquier átomo de carbono terminal. La materia prima de la composición de olefina generalmente se produce por procesos comerciales tales como la oligomerización de etileno, opcionalmente seguida por isomerización y desproporcionación, tales como aquéllas elaboradas por Shell Chemical Company bajo la marca comercial NEODENE, o aquéllas elaboradas por Chevron Chemical Company y BP-Amoco. Procedimientos específicos para preparar olefinas lineales adecuadas a partir de etileno se describen en US-A-3676523, US-A-3686351, US-A-3737475, US-A-3825615 y US-A-4020121. Aunque la mayoría de tales productos de olefina están compuestos principalmente por alfa olefinas, olefinas internas lineales superiores también se producen comercialmente, por ejemplo mediante cloración deshidrocloración de parafinas, por deshidrogenación de parafinas, y por isomerización de alfa olefinas. Los productos olefinas internas lineales en el intervalo C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub> son comercializados por Shell Chemical Company y por Chevron Company.

Alternativamente, la composición de olefina se puede producir por el proceso Fischer-Tropsch, el cual contiene típicamente una alta proporción de parafinas. Un proceso Fischer-Tropsch hidrogena catalíticamente CO para producir composiciones que contienen cadenas moleculares alifáticas. Otros procesos para elaborar materias primas de alimentación que pueden contener mezclas de olefinas y parafinas incluyen la deshidrogenación de parafina, tales como aquéllas elaboradas por los procesos Pacol<sup>TM</sup> de UOP, y el craqueo de ceras de parafina.

La composición de materia prima de olefina puede ser una corriente procesada que ha sido fraccionada y/o purificada por una destilación, extracción u otra operación de separación convencional para obtener un corte de número de carbonos deseado. Tales operaciones producen composiciones que contienen una mezcla de números de carbono o una composición de un solo corte de carbonos. En estas materias primas, puede estar presente una mezcla de olefinas que tienen diferentes números de carbonos dentro del intervalo establecido y fuera del intervalo establecido. Sin embargo, el número promedio de carbonos de la mezcla de todas las olefinas está dentro del intervalo establecido. La corriente de materia prima contiene preferiblemente un número promedio de carbonos alifáticos que está en el intervalo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, y más preferiblemente en el intervalo de C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, y en donde la especie de olefina predominante está dentro de esos intervalos, ambos inclusive. Además de las mezclas de olefinas dentro de este intervalo, también se pueden emplear los llamados cortes de carbono únicos de olefinas como materia prima, en donde el corte único está dentro de este intervalo. Por ejemplo, la materia prima empleada puede ser un corte único de carbono C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> o C<sub>16</sub>.

Las materias primas de composición de olefina más preferidas son aquéllas obtenidas de la oligomerización de etileno y la síntesis Fischer-Tropsch (FT). En una realización, la materia prima usada comprende una composición

# ES 2 305 123 T3

de alfa olefina que tiene por lo menos 70% en peso o más, más preferiblemente por lo menos 80% en peso o más, lo más preferiblemente por lo menos 90% en peso o más, de alfa mono-olefinas lineales dentro del intervalo de número de carbonos deseado (por ejemplo, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>, C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>, C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>), el resto del producto son olefinas de otro número de carbonos u otra estructura de carbonos, diolefinas, parafinas, aromáticos, y otras impurezas resultantes del proceso de síntesis.

El catalizador usado en la síntesis del alcohol primario de éter ramificado es preferiblemente un catalizador ácido. El catalizador ácido es cualquier catalizador ácido convencional efectivo para catalizar la reacción de la olefina con el diol para producir el tensioactivo de alcohol ramificado de la presente invención. Catalizadores ácidos convencionales incluyen, ampliamente, los ácidos de Bronsted, ácidos de Lewis o catalizadores Friedel-Crafts, zeolitas y resinas de intercambio iónico. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo en la mezcla de reacción de olefina, diol y producto de reacción. Los reactivos pueden ponerse en contacto con un catalizador heterogéneo en suspensión o sobre un lecho fijo.

Los ácidos de Lewis adecuados incluyen típicamente los haluros y compuestos de alquilo de los elementos en los Grupos IV B a XVIII B y III A a VI A de la Tabla Periódica de los Elementos. Ejemplos de ácidos de Lewis y catalizadores Friedel-Crafts son los fluoruros, cloruros y bromuros de boro, antimonio, tungsteno, hierro, níquel, zinc, estaño, aluminio, galio, indio, circonio, vanadio, bismuto, titanio y molibdeno. El uso de complejos de tales haluros con, por ejemplo, alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos y aminas es también adecuado. Ejemplos más específicos incluyen BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, bromuro de aluminio, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, trimetil aluminio, trietil aluminio y AlR[n]X[3-n] en donde n es un número entero desde 0 hasta 3, R es alquilo o arilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y X es un haluro, por ejemplo Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> y AlCl<sub>3</sub>, tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de estaño, tetracloruro de vanadio y pentafluoruro de antimonio.

Ejemplos específicos de ácidos de Bronsted incluyen, pero no están limitados a, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, trióxido de azufre, ácido sulfónico, ácido bórico, ácido fluorhídrico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido dihidroxifluorobórico, ácido perclórico y los percloratos de magnesio, calcio, manganeso, níquel y zinc; oxalatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y acetatos metálicos; fluoroboratos de metal alcalino, titanato de zinc; y sales metálicas de ácido bencenosulfónico.

Acidos sulfónicos orgánicos adecuados incluyen ácidos alcanosulfónicos y cicloalcanosulfónicos, así como ácidos arenosulfónicos y ácidos sulfónicos heterocíclicos. Ejemplos específicos de ácidos alcanosulfónicos incluyen ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido dodecanosulfónico, ácido hexadecanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido sulfosuccínico y ácido ciclohexilsulfónico. Ejemplos específicos de ácidos arenosulfónicos incluyen ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido estireno-(es decir, vinil benceno)sulfónico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido fenolsulfónico y ácido 1,6-naftalenodisulfónico. Ejemplos específicos de ácidos sulfónicos heterocíclicos incluyen ácido sulfanílico. Los grupos alquilo y arilo de la molécula de ácido sulfónico están convenientemente sustituidos con sustituyentes orgánicos y/o inorgánicos relativamente inertes. Ejemplos de ácidos sulfónicos orgánicos sustituidos incluyen ácido 4-hidroxibencenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido isetiónico y taurina.

Una clase de ácidos basados en azufre usados comúnmente en las reacciones catalizadas ácidas homogéneas incluyen ácido sulfúrico, trióxido de azufre, ácidos sulfúricos de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, ácido sulfanílico, ácido toluenosulfónico, ácido estrenosulfónico, ácido metanosulfónico y ácido 5-sulfosalicílico.

También se incluye como catalizador ácido cualquiera de los catalizadores de alcoxilación, magnesio en combinación con haluros de aluminio, boro, zinc, titanio, silicio o molibdeno; BF<sub>3</sub> o SiF<sub>4</sub> en combinación con un compuesto de alquilo o alcóxido de aluminio, galio, indio, talio, titanio, circonio y hafnio; y una mezcla de HF y uno o más alcóxidos de metal.

En vez de un catalizador homogéneo ácido, también se puede emplear un catalizador heterogéneo ácido sólido. Los catalizadores ácidos sólidos incluyen resinas poliméricas ácidas, ácidos en un soporte y óxidos inorgánicos ácidos. Los catalizadores ácidos sólidos tienen la ventaja de evitar los difíciles pasos de separación para eliminar el catalizador del diol sin reaccionar en la mezcla de productos, y adicionalmente evita la necesidad de desactivar el catalizador en caso de que el catalizador no sea eliminado de la mezcla de productos. En una realización de la presente invención, el diol se trata previamente para reducir la cantidad de compuestos de carbonilo presentes como impurezas en la composición de diol antes de la reacción con la olefina en presencia de un catalizador heterogéneo ácido sólido, extendiendo de ese modo la vida del catalizador ácido sólido. Las impurezas de carbonilo típicas presentes en un diol incluyen aldehidos o acetales. Un ejemplo de un tratamiento previo adecuado es hidrotratar el diol. Métodos de hidrotratamiento adecuados incluyen el tratamiento con borohidruro de sodio o hidrogenación catalítica con un catalizador tal como níquel sobre alúmina o sílice. En una realización más preferida, la cantidad de impurezas de carbonilo presentes en el diol se reduce hasta menos de 100 ppm, más preferentemente hasta menos de 50 ppm, lo más preferentemente hasta menos de 10 ppm.

Un ejemplo de una resina polimérica ácida sólida es un intercambiador iónico ácido sólido que tiene sitios activos ácidos y una fuerte actividad ácida de cada sitio ácido. Las resinas de intercambio de iones ácidos comunes son resinas sulfatadas, en donde las resinas son copolímeros de estireno y divinilbenceno, resinas a base de fenol, polímeros de poli(tetrafluoroetileno) o polímeros de siloxano. Ejemplos específicos de tales resinas incluyen la línea de cata-

## ES 2 305 123 T3

lizadores AMBERLYST®, incluyendo AMBERLYST® 15, 36 o 38, catalizadores NAFION® o DELOXAN®. Otros catalizadores ácidos sólidos soportados incluyen los ácidos de Lewis (ejemplos incluyen  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$  y combinaciones de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{HCl}$ ) que están soportados sobre sólidos tales como sílice, alúmina, sílices-alúminas, óxido de circonio o arcillas. Cuando se emplean ácidos líquidos soportados, los catalizadores soportados típicamente se preparan combinando el ácido líquido deseado con el soporte deseado y secando. Los catalizadores soportados que se preparan combinando ácido fosfórico o ácido a base de azufre con un soporte tienen un coste bajo.

Los óxidos inorgánicos ácidos que son útiles como catalizadores incluyen, pero no se limitan a, alúminas, sílices-alúminas, aluminofosfatos, arcillas pilareadas naturales y sintéticas, y zeolitas naturales y sintéticas tales como faujasitas, mordenitas, zeolitas L, omega, X, Y, beta, ZSM y MCM.

Ejemplos representativos de zeolitas naturales incluyen faujasita, mordenita, zeolitas del tipo de chabazita tales como erionita, offretita, gmelinita y ferrierita. Los catalizadores de arcilla, otra clase de silicatos cristalinos, son silicatos de aluminio hidratados. Ejemplos típicos de arcillas adecuadas, que se tratan con ácido para aumentar su actividad, se elaboran a partir de halloysitas, caolinitas y bentonitas compuestas por montmorillonita. Estos catalizadores se pueden sintetizar por métodos conocidos y están disponibles comercialmente.

Zeolitas sintéticas adecuadas incluyen ZSM-4 como se describe en el documento US-A-4021447, ZSM-5 como se describe en el documento US-A-3702886, ZSM-11 como se describe en el documento US-A-3709979, ZSM-12 como se describe en los documentos US-A-3832449 y US-A-4482531, ZSM-18 como se describe en el documento US-A-3950496, ZSM-20 como se describe en el documento US-A-3972983, ZSM-21 como se describe en el documento US-A-4046859, ZSM-25 como se describe en el documento US-A-4247416, ZSM-34 como se describe en el documento US-A-4086186, ZSM-38 como se describe en el documento US-A-4046859, ZSM-39 como se describe en el documento US-A-4287166, ZSM-43 como se describe en el documento US-A-4247728, ZSM-45 como se describe en el documento US-A-4495303, ZSM-48 como se describe en el documento US-A-4397827, ZSM-50 como se describe en el documento US-A-4640829, ZSM-51 como se describe en el documento US-A-4568654, ZSM-58 como se describe en el documento US-A-4698217, MCM-2 como se describe en el documento US-A-4647442, MCM-14 como se describe en el documento US-A-4619818, MCM-22 como se describe en el documento US-A-4954325, MCM-36, MCM-49 como se describe en el documento US-A-5236575, MCM-56, SSZ-25, SSZ-31, SSZ-33, SSZ-35, SSZ-36, SSZ-37, SSZ-41, SSZ-42, beta como se describe en los documentos US-A-3308069 y US-E-28341, X como se describe en el documento US-A-3058805, Y como se describe en el documento US-A-3130007, y mordenita como se describe en el documento US-A-3996337. Si se desea, las zeolitas se pueden incorporar a un material de matriz de óxido inorgánico tal como una sílice-alúmina.

Ejemplos representativos de catalizadores de fosfato de sílice-alúmina útiles incluyen SAPO-5, SAPO-11 y SAPO-41 como se describe en el documento US-A-4440871.

Se prefieren las zeolitas de tamaño de poro intermedio (hasta  $7,5 \times 10^{-7}$  mm (7,5 Angstroms) en la dimensión mayor en la abertura del poro) y las de tamaño de poro más grande. Las zeolitas de tamaño de poro grande son las más preferidas debido a que pueden acomodar moléculas de olefina más grandes, proporcionando de ese modo una superficie específica activa mayor para la reacción entre los dioles y las olefinas.

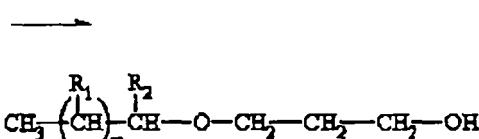
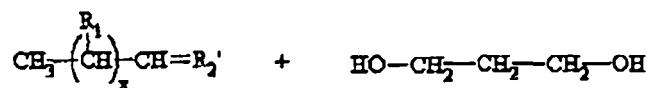
Ejemplos de zeolitas de tamaño de poro intermedio incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-57 y ZSM-58.

Las zeolitas de tamaño de poro más grande incluyen MCM-22, zeolita beta, zeolita Y y ZSM-20. Ejemplos de una zeolita tipo Y modificada preferida incluyen aquéllos descritos en el documento US-A-5059567.

Tal catalizador de zeolita debe estar por lo menos parcialmente en forma ácida (H) para conferir la acidez para la reacción, pero puede contener otros cationes, tales como amonio ( $\text{NH}_4^+$ ).

La forma y el tamaño de partícula del catalizador no son críticos para la presente invención y pueden variar dependiendo, por ejemplo, del tipo de sistema de reacción empleado. Ejemplos no limitativos de las formas del catalizador en la presente invención incluyen bolas, guijarros, esferas, formas extruidas, monolitos acanalados, monolitos con forma de panal, microesferas, pellas o formas estructurales tales como lóbulos, trilóbulos, cuadrilóbulos, píldoras, tortas, panales, polvos y gránulos, formados usando métodos convencionales, tales como extrusión o secado por pulverización.

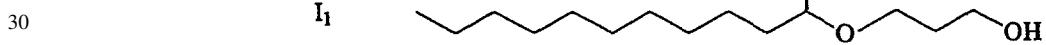
El diol y la olefina reaccionan a través de los sitios de doble enlace de hidroxilo en presencia de un catalizador ácido para producir un tensioactivo de éter de alcohol primario ramificado de la presente invención que contiene dentro de la molécula el resto de trimetileno de éter de ramificación alfa remota. Para fines ilustrativos, cuando la olefina es una alfa olefina, la reacción transcurre de acuerdo con la siguiente ecuación:



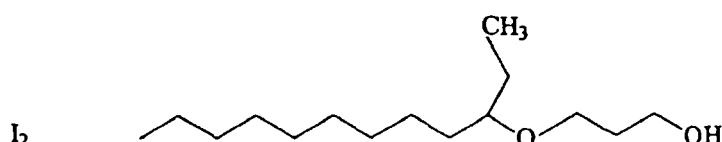
15  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  representan los grupos descritos anteriormente, y  $\text{R}_2'$  es  $\text{R}_2$  menos hidrógeno en donde el enlace con el grupo CH es un doble enlace y x es igual que se describió anteriormente. Cuando la olefina se hace reaccionar con el diol, el hidrógeno del hidroxilo queda enlazado al  $\text{R}_2'$  para convertirse en  $\text{R}_2$ .

20 Los productos producidos a partir de la reacción de las composiciones de olefina y diol incluyen los isómeros del aducto olefina-diol, dímeros de olefina, aductos de éter de diolefina y dímeros de diol. Los isómeros del aducto olefina-diol se elaboran por reacción del diol en el carbono del doble enlace estable electropositivo. En presencia de un catalizador ácido, puede tener lugar la isomerización del doble enlace, dando como resultado una mezcla de productos que contiene ramificaciones de diferente longitud de números de carbono, dependiendo de la posición del doble enlace en el momento en que el diol reacciona con la olefina. Con fines ilustrativos, la reacción de 1,3-propanodiol con 1-dodeceno en presencia de un catalizador ácido puede producir los siguientes isómeros:

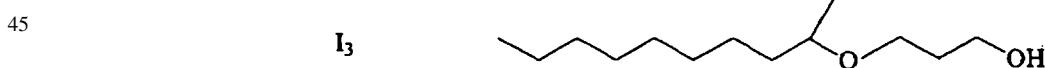
25



35

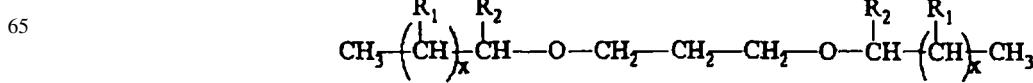


40



50  $I_1$  se elabora por el ataque nucleofílico del átomo de oxígeno con una olefina cuando el doble enlace está en la posición de átomo de carbono alfa 1,2. En este caso, no tiene lugar la isomerización del doble enlace, dando como resultado el producto deseado.  $I_2$  se elabora cuando el doble enlace olefínico se -isomeriza a los átomos de carbono 2,3, e  $I_3$  se elabora cuando el doble enlace olefínico se isomeriza a los átomos de carbono 3,4. La isomerización del doble enlace se puede minimizar por selección de un catalizador ácido que no tiende a isomerizar el doble enlace de la olefina. La isomerización del doble enlace también se puede minimizar reduciendo el tiempo de residencia de la reacción diol-olefina, y llevando a cabo la reacción diol-olefina a temperaturas superiores a las temperaturas típicas que favorecen la isomerización del doble enlace. En general, la isomerización del doble enlace se favorece a temperaturas que están en el intervalo de 50°C hasta 150°C.

55 60 Otro subproducto, el aducto de éter de diolefina, se elabora cuando dos moléculas de olefina reaccionan con diol a través de los grupos hidroxilo del diol. Para ilustrar, tal subproducto se representa por la fórmula:



# ES 2 305 123 T3

en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y x son como se describieron anteriormente. La formación de este subproducto se minimiza usando un exceso molar de propanodiol a olefinas. Aunque las relaciones molares adecuadas de diol a olefina están en el intervalo de 0,1:1 hasta 100:1, se prefiere usar una relación de diol a olefina de por lo menos 1:1, más preferiblemente de más de 1:1, y lo más preferiblemente por lo menos 1,5:1. En una alternativa que simula un exceso molar de diol a olefina, para obtener el mismo efecto, la olefina se puede añadir lentamente durante cierto período de tiempo a la cantidad completa de diol que ha de reaccionar con la mezcla de olefina/catalizador, teniendo el efecto de un gran exceso molar de diol.

Otros subproductos que se pueden formar en la reacción de una olefina con un diol incluyen los dímeros de las olefinas contenidas en la composición de olefina, los dímeros de los dioles usados en la composición de diol.

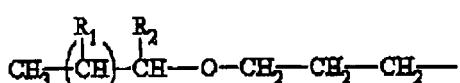
Los aductos olefina-diol de la presente invención se obtienen con pureza elevada. Basándose en el porcentaje en peso de los productos de reacción, la reacción de la olefina con diol en presencia de un catalizador ácido, la selectividad del producto de olefina-diol es 80% en peso o más de la mezcla total de productos que han reaccionado, más preferiblemente 85% en peso o más, lo más preferiblemente 90% en peso o más.

El proceso para elaborar las composiciones tensioactivas de éter ramificado de la presente invención es flexible, ya que un producto adecuado se puede elaborar en un amplio intervalo de condiciones de operación. La temperatura y la presión de la reacción no están limitadas, siempre que la reacción proceda dentro del tiempo deseado y el producto y los reactivos no se descompongan. La reacción se lleva a cabo en condiciones efectivas para hacer reaccionar la olefina y el diol para producir la composición de alcohol primario ramificado de la presente invención. Temperaturas de reacción adecuadas varían desde 50°C hasta 250°C, más preferentemente desde 100°C hasta 200°C. La presión del sistema puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, dependiendo del diseño del equipo y el flujo de proceso escogido. El tiempo de residencia en operaciones por lotes varía desde 5 minutos hasta 3 horas.

En un proceso por lotes homogéneo, la olefina, el diol y el catalizador se añaden a un recipiente de reacción y se calientan. El orden de adición no está limitado. Sin embargo, el rendimiento se aumenta añadiendo el diol a la olefina. Por consiguiente, en una realización preferida, la olefina y el catalizador se calientan en un recipiente de reacción, y el diol se añade a la olefina y el catalizador calentados en el recipiente de reacción.

## 30 Sulfatación

Tensioactivos aniónicos útiles para preparar detergentes que tienen tolerancia al calcio y tienen solubilidad en agua fría incluyen alquiletersulfatos del alcohol primario ramificado de la presente invención. Estos materiales tienen las fórmulas respectivas XOSO<sub>3</sub>M, en donde X está representado por la fórmula



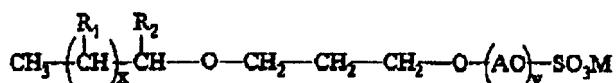
y M es hidrógeno o un catión tal como amonio, alcanolamonio (por ejemplo trietanolamonio), un catión metálico monovalente (por ejemplo sodio y potasio) o un catión metálico polivalente (por ejemplo magnesio y calcio). Preferiblemente, M se debe seleccionar de tal modo que el componente de tensioactivo aniónico sea soluble en agua. R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono, R<sub>2</sub> representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono, x es un número que varía desde 3 hasta 16, en donde el número total de átomos de carbono en el alquiletersulfato está en el intervalo de 9 hasta 24.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un proceso para producir una composición de alquiletersulfato ramificado, que comprende:

a) poner en contacto una olefina que tiene un número de carbonos promedio en el intervalo de 3 a 18 con 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador eficaz para hacer reaccionar la olefina con el diol, produciendo de ese modo una composición de alcohol ramificado; y

b) poner en contacto la composición de alcohol ramificado con un agente de sulfatación en condiciones eficaces para producir una composición de alquiletersulfato ramificado.

La composición de alcohol primario ramificado se puede sulfatar directamente, o primero alcoxilar y después sulfatar como se describió anteriormente. La alcoxilación del alcohol primario ramificado se describe más adelante. La clase general de alcoholalcoxisulfatos se puede caracterizar por la fórmula química:



# ES 2 305 123 T3

en la cual  $R_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $R_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número en el intervalo de 3 hasta 16, preferiblemente desde 3 hasta 13,  $A$  es un radical alquileno, que tiene preferiblemente un número de carbonos en el intervalo de 2 a 4, más preferiblemente 2 ó 3, lo más preferiblemente 2, ‘y’ es un número en el intervalo de 1 hasta 9, en donde el número total de átomos de carbono en el alcohol está en el intervalo de 9 hasta 24, y  $M$  es hidrógeno o un cation descrito anteriormente.  $AO$  representa un grupo oxialquileno.

Los agentes de sulfatación adecuados para usar para sulfatar el alcohol primario ramificado o su derivado alcoxilado incluyen aquellos compuestos capaces de formar los enlaces de carbono a oxígeno a azufre necesarios para la formación de un sulfato de éter de alquilo o un alcoholalcoxisulfato. Los agentes de sulfatación particulares usados típicamente están en función de los compuestos que se han de sulfatar. Estos agentes de sulfatación pueden ser cualquier agente de sulfatación conocido en la técnica para la sulfatación de alcoholes e incluyen trióxido de azufre, ácido clorosulfónico u oleum.

Procesos de sulfatación se describen, por ejemplo, en los documentos US-A-3462525, US-A-3428654, US-A-3420875, US-A-3506580, US-A-3579537 y US-A-3524864. Procedimientos de sulfatación adecuados incluyen sulfatación con trióxido de azufre ( $SO_3$ ), sulfatación con ácido clorosulfónico ( $CISO_3H$ ) y sulfatación con ácido sulfámico ( $NH_2SO_3H$ ). Cuando se usa ácido sulfúrico concentrado para sulfatar alcoholes, el ácido sulfúrico concentrado es típicamente desde 75 por ciento en peso hasta 100 por ciento en peso, preferiblemente desde 85 por ciento en peso hasta 98 por ciento en peso, en agua. Cantidades adecuadas de ácido sulfúrico están generalmente en el intervalo de 0,3 mol hasta 1,3 moles de ácido sulfúrico por mol de alcohol, preferiblemente desde 0,4 mol hasta 1,0 mol de ácido sulfúrico por mol de alcohol.

Un procedimiento de sulfatación con trióxido de azufre típico incluye poner en contacto el alcohol primario ramificado o su alcoxilato y trióxido de azufre gaseoso a aproximadamente la presión atmosférica en la zona de reacción de un sulfatador de película descendente enfriado por agua a una temperatura en el intervalo desde 25°C hasta 70°C, para producir el éster de ácido sulfúrico del alcohol o su alcoxilato. El éster de ácido sulfúrico del alcohol o su alcoxilato sale entonces de la columna de película descendente y se neutraliza con una disolución de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio o potasio, para formar la sal de alcoholsulfato o la sal de alcoholalcoxisulfato.

La reacción de sulfatación se lleva a cabo convenientemente a temperaturas en el intervalo de -20°C hasta 50°C, preferiblemente desde 5°C hasta 40°C, y a presiones en el intervalo de 1 atmósfera hasta 5 atmósferas, preferiblemente desde 1 atmósfera hasta 2 atmósferas, y más preferiblemente a aproximadamente 1 atmósfera. Tiempos de residencia adecuados para la reacción de sulfatación varían desde un segundo hasta una hora, preferiblemente desde 2 minutos hasta 30 minutos.

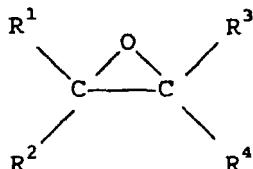
La reacción de neutralización se efectúa usando una o más bases tales como hidróxidos o carbonatos o bicarbonatos de amonio o metal alcalino o metal alcalinotérreo dispersadas en un portador no tensioactivo. Bases adecuadas incluyen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, siendo la base preferida hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La cantidad de base añadida es una cantidad suficiente y en un tiempo suficiente para neutralizar la acidez del ácido alquiletersulfónico.

El procedimiento de neutralización se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Típicamente, el procedimiento de neutralización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo desde 0°C hasta 35°C, y típicamente a presión atmosférica.

## *Alcoxilatos*

Los alcoxilatos del alcohol primario ramificado de la presente invención se pueden preparar mediante la adición secuencial de óxido de alquileno al alcohol primario ramificado en presencia de un catalizador. Se puede usar cualquier método de alcoxilación convencional conocido.

La presente invención preferiblemente se aplica a procesos que utilizan un reactivo de óxido de alquileno (epóxido) que comprende uno o más óxidos de alquileno vecinales, particularmente óxidos de alquileno inferiores y más particularmente aquellos en el intervalo  $C_2$  a  $C_4$ . En general, los óxidos de alquileno se representan por la fórmula



en la cual cada uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se selecciona individualmente del grupo que consiste en hidrógeno y restos alquilo. Los reactivos que comprenden óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno son más preferidos, particularmente aquéllos que consisten esencialmente en óxido de etileno y

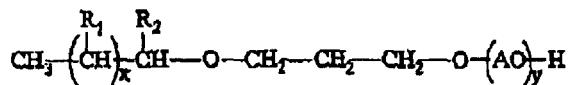
# ES 2 305 123 T3

óxido de propileno. Los reactivos de óxido de alquíleno que consisten esencialmente en óxido de etileno se consideran los más preferidos desde el punto de vista de las oportunidades comerciales para la práctica de procesos de alcoxilación, y también desde el punto de vista de la preparación de productos que tienen distribuciones de aductos de óxido de alquíleno en intervalos estrechos.

5

Una ilustración del producto de alcoxilato de alanol ramificado de la presente invención al añadir un número 'y' de moléculas de óxido de alquíleno al alcohol primario ramificado de la presente invención se representa por la fórmula:

10



15

en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, preferiblemente desde 3 hasta 13, A es un radical alquíleno, que tiene preferiblemente un número de carbonos en el intervalo de 2 a 4, más preferiblemente 2 ó 3, lo más preferiblemente 2, 'y' es un número que varía desde 1 hasta 9, en donde el número total de átomos de carbono en el alcohol varía desde 9 hasta 24. AO representa un grupo oxialquíleno.

20

En términos de procedimientos de procesamiento, la reacción de alcoxilación en la presente invención se puede llevar a cabo de una manera generalmente convencional. Por ejemplo, el catalizador del reactivo que contiene hidrógeno activo líquido se pone en contacto, preferiblemente con agitación, con el reactivo de óxido de alquíleno, el cual típicamente se introduce en forma gaseosa, por lo menos para los óxidos de alquíleno inferiores.

25

En realizaciones preferidas, el reactivo óxido de alquíleno es óxido de etileno u óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. La reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de alcoxilación. En una realización particularmente preferida, el óxido de etileno se pone en contacto y se hace reaccionar con el alcohol primario ramificado de la presente invención en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador para alcoxilación.

30

Cualquier catalizador de alcoxilación convencional se puede usar. Un ejemplo de un catalizador típico es una disolución sólida o acuosa de KOH. Ejemplos de estos catalizadores se pueden encontrar en los documentos US-A-1970578 y en DE-C-605973.

35

Otro ejemplo de un catalizador de alcoxilación adecuado se describe en el documento US-A-5057627. La alcoxilación se puede catalizar por sales de fosfato de los elementos de las tierras raras. Estos catalizadores típicamente se prepararon añadiendo una disolución acuosa de un compuesto de las tierras raras tal como cloruro de lantano a una disolución acuosa de ortofosfato de sodio o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

40

Aunque estos procedimientos describen un modo de operación por lotes, la presente invención es igualmente aplicable a un proceso continuo.

45

En general, los dos reactivos se utilizan en cantidades que se predeterminan para producir un producto alcoxilato con el número de aducto promedio deseado. El número de aducto promedio del producto no es crítico para este proceso. Tales productos tienen comúnmente un número de aducto promedio en el intervalo desde menos de uno hasta 30, o mayor.

50

En términos generales, las temperaturas y presiones del proceso adecuadas y preferidas para los fines de la presente invención son las mismas que en reacciones de alcoxilación convencionales entre los mismos reactivos, empleando catalizadores convencionales. Una temperatura de por lo menos 90°C, particularmente por lo menos 120°C, y más particularmente por lo menos 130°C, típicamente se prefiere desde el punto de vista de la velocidad de reacción, mientras que una temperatura menor que 250°C, particularmente menor que 210°C, y lo más particularmente menor que 190°C, es típicamente deseable para minimizar la degradación del producto. Tal como se sabe en la técnica, la temperatura del proceso se puede optimizar para unos reactivos dados, tomando tales factores en cuenta.

55

Se prefieren presiones superatmosféricas, por ejemplo presiones entre 69 y 1034 kPa g (10 y 150 psig), siendo la presión suficiente para mantener el reactivo que contiene hidrógeno activo sustancialmente en estado líquido.

60

Cuando el reactivo óxido de alquíleno es un vapor, la alcoxilación se lleva a cabo entonces convenientemente introduciendo óxido de alquíleno en un reactor a presión que contiene el reactivo alcohol y el catalizador. Por consideraciones de seguridad del proceso, la presión parcial del reactivo óxido de alquíleno inferior está preferiblemente limitada, por ejemplo, a menos de 414 kPa a (60 psia), y/o el reactivo preferiblemente se diluye con un gas inerte tal como nitrógeno, por ejemplo, hasta una concentración en fase vapor de aproximadamente 50 por ciento o menos. La reacción, sin embargo, se puede efectuar de manera segura a mayor concentración de óxido de alquíleno, mayor presión total y mayor presión parcial de óxido de alquíleno si se toman precauciones adecuadas, conocidas en la técnica, para manejar los riesgos de explosión. Una presión total de entre 276 y 758 kPa g (40 y 110 psig), con una presión

## ES 2 305 123 T3

parcial de óxido de alquíleno entre 103 y 414 kPa g (15 y 60 psig), se prefiere de manera particular, mientras que una presión total de entre 345 y 621 kPa g (50 y 90 psig), con una presión parcial de óxido de alquíleno entre 138 y 345 kPa g (20 y 50 psig), se considera más preferida.

5 El tiempo requerido para completar un proceso de acuerdo con la presente invención depende tanto del grado de alcoxilación que se deseé (es decir, del número de aducto de óxido de alquíleno promedio del producto) así como de la velocidad de la reacción de alcoxilación (la cual depende, a su vez, de la temperatura, la cantidad de catalizador y la naturaleza de los reactivos). Un tiempo de reacción típico para realizaciones preferidas, particularmente cuando el óxido de alquíleno es gaseoso, es de menos de 24 horas.

10 Despues de que la reacción de alcoxilación ha sido completada, el producto preferiblemente se enfria. Si se desea, el catalizador se puede eliminar del producto final, aunque la eliminación de catalizador no es necesaria para el proceso de la presente invención. Los residuos de catalizador se pueden eliminar, por ejemplo, por filtración, precipitación o extracción. Varios métodos de tratamiento químicos y físicos específicos han sido encontrados para facilitar la  
15 eliminación de los residuos de catalizador de un producto líquido. Tales tratamientos incluyen la puesta en contacto del producto de alcoxilación con ácidos fuertes tales como los ácidos fosfórico y/o oxálico o con ácidos orgánicos sólidos tales como NAFION H+ o AMBERLITE IR 120H; la puesta en contacto con carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino; la puesta en contacto con zeolitas tales como zeolita tipo Y o mordenita; o la puesta en contacto con ciertas arcillas. Típicamente, tales tratamientos van seguidos de filtración o precipitación de los sólidos desde el  
20 producto. En muchos casos la filtración, precipitación o centrifugación es más eficaz a temperatura elevada.

La tolerancia de los alcoholes primarios ramificados sulfatados a los iones calcio se determinó por valoración de disoluciones de prueba de cada uno de los compuestos con cloruro de calcio. Específicamente, la tolerancia de los tensioactivos aniónicos a los iones calcio se determinó tomando 10 cc de una disolución de tensioactivo aniónico al 25 0,06% en peso en agua destilada ajustada a un pH de 5 usando hidróxido de sodio, añadiéndolos a una botella tapada, y colocándolos en un horno mantenido a 40°C. Alícuotas de 10 microlitros de disoluciones al 10% de cloruro de calcio en agua destilada se añaden para provocar la formación de un precipitado desde la reacción del tensioactivo y la sal. Después de que hubiera transcurrido un tiempo suficiente para lograr el equilibrio y la separación de fases, la parte superior, transparente se midió para determinar su actividad mediante el método de valoración en dos fases descrito en Reid, V.W., G.F. Longman y E. Heinerth, "Determination of Anionic-Active Detergents by Two-phase Titration", Tenside 4, 1967, 292-304. La tolerancia a cloruro de calcio expresada es la cantidad en ppm de cloruro de calcio que se añadió para precipitar 50% en peso del tensioactivo aniónico.

Las composiciones de alcohol primario ramificado sulfatado de la presente invención tienen una tolerancia al calcio 35 que es superior en varios órdenes de magnitud con respecto a los alquilbencenosulfonatos lineales y alquilsulfatos ramificados que tienen el mismo número de carbonos. En una realización, se proporciona una composición de alcohol primario ramificado sulfatado y derivados de la misma que tienen una tolerancia al calcio de 5000 ppm de CaCl<sub>2</sub> o más. Preferiblemente, la composición de alcohol primario ramificado sulfatado y los derivados de la misma tienen una tolerancia al calcio de 20.000 ppm de CaCl<sub>2</sub> o más, más preferiblemente de 50.000 ppm o más, lo más preferiblemente 40 75.000 o más, e incluso 100.000 ppm o más. En comparación, los alquilbencenosulfonatos lineales tienen unos valores de tolerancia al calcio inferiores a 250, los alquilsulfatos lineales tienen unos valores de tolerancia al calcio inferiores a 100, y los alquilsulfatos ramificados tienen unos valores de tolerancia al calcio inferiores a 500.

Una tolerancia al calcio tan elevada hace que las composiciones tensioactivas conseguidas a partir de las composiciones de alcohol primario ramificado de la presente invención sean adecuadas para usar en medios acuosos que tienen 45 grandes niveles de electrolitos. En una realización, se proporciona una composición tensioactiva que tolera un medio acuoso que contiene por lo menos 100.000 ppm de cloruro de calcio.

En otra realización, se proporciona una composición tensioactiva que tolera el agua de mar que tiene una salinidad 50 de por lo menos 25.000 ppm, preferiblemente por lo menos 30.000, más preferiblemente aproximadamente 34.000 ppm o más de sólidos disueltos totales, y una cantidad acumulativa de calcio y magnesio de por lo menos 1000 ppm, más preferiblemente por lo menos 1500 ppm, lo más preferiblemente por lo menos 1700 ppm.

Una prueba útil para determinar si una disolución de tensioactivo tolera el agua de mar es la siguiente: se prepara 55 una disolución de tensioactivo al 0,06%, activa, en agua de mar y se inspecciona visualmente para determinar su turbidez. La composición que se muestra más adelante se observa visualmente para determinar si precipita tensioactivo (falla) o si no ocurre precipitación (pasa).

El agua de mar usada para una prueba para determinar si una composición tensioactiva particular tolera el agua de 60 mar tiene una composición de aproximadamente 34 ppt de salinidad, con la siguiente concentración de iones:

# ES 2 305 123 T3

	ION	Conc.	ION	Conc.
		(mg/l)		(mg/l)
5	Cloruro	19251	Sodio	10757
10	Sulfato	2659	Magnesio	1317
15	Potasio	402	Calcio	398
20	Carbonato/Bicarbonato	192	Estroncio	8,6
25	Boro	5,6	Bromuro	2,3
30	Yoduro	0,22	Litio	0,18

Cantidades traza de entre 0,01 y 0,05 mg/l de cada uno de cobre, hierro, níquel, cinc, manganeso, molibdeno, cobalto, vanadio, aluminio, bario y flúor están presentes. Otras cantidades traza de elementos están presentes en las siguientes cantidades:

Plomo a < 0,005 mg/l

Arsénico a < 0,0002 mg/l

Cromo a < 0,0006 mg/l

Cantidades traza de estaño, antimonio, rubidio y selenio. No hay mercurio, nitrato ni fosfato.

En una realización independiente de la presente invención, las composiciones tensioactivas de éter ramificado de la presente invención muestran bajos puntos de temperatura Krafft. La temperatura Krafft de los tensioactivos aniónicos se mide diluyendo el tensioactivo aniónico hasta conseguir una disolución acuosa homogénea de tensioactivo al 1% en peso en agua, congelando unas alícuotas de 25 cc de la disolución en un congelador toda la noche a aproximadamente -4°C para forzar al tensioactivo a salir de la disolución, y entonces calentando la disolución en un baño de agua a temperatura controlada en intervalos de un grado a una velocidad de un grado/hora. La temperatura Krafft indicada es la menor temperatura a la cual la disolución es totalmente transparente según se determina por inspección visual.

En esta realización, los sulfatos de los alcoholes primarios de éter ramificado, sus derivados y sus composiciones tensioactivas de éter ramificado muestran unas temperaturas Krafft de 10°C o menos, más preferiblemente 0°C o menos. Las composiciones tensioactivas de éter ramificado que contienen los sulfatos de los alcoholes primarios de éter ramificado y/o sus derivados son altamente solubles en el medio de lavado acuoso, contribuyendo de ese modo a una capacidad mejorada de detergencia y reduciendo la tendencia a la precipitación, especialmente a temperaturas de lavado más frías que 10°C (50°F) o menos.

En otra realización independiente más de la presente invención, las composiciones tensioactivas de éter ramificado de la presente invención muestran unos valores de detergencia en agua fría de por lo menos 22% medidos a 10°C (50°F). En una realización preferida, la composición tensioactiva de éter ramificado tiene un valor de detergencia en agua fría de por lo menos 28% medido a 10°C (50°F). En otra realización más preferida, los sulfatos de los alcoholes primarios de éter ramificado, sus derivados y sus composiciones tensioactivas de éter ramificado muestran simultáneamente unos valores de detergencia en agua fría de por lo menos 22% a 10°C (50°F), unas temperaturas Krafft de 10°C o menos, más preferiblemente 0°C o menos, y tienen una tolerancia al calcio de 5000 ppm de CaCl<sub>2</sub> o más.

Las evaluaciones de detergencia se pueden realizar a partir de un ensayo estándar de Capacidad de Detergencia/Redeposición de Suciedad con polvo de lavado de alta densidad (HDLP por sus siglas en inglés). Las evaluaciones se pueden realizar usando técnicas de radiomarcador de Shell Chemical Company a unas temperaturas de 10°C (50°F) y 32°C (90°F) a una dureza de agua de 150 ppm como CaCO<sub>3</sub> (CaCl<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> = 3/2 en moles). Las composiciones tensioactivas de éter ramificado sulfatado de la presente invención se pueden probar, en una base de 1/4 de taza, en una tela de poliéster/algodón (PPPE/C) 65/35 de planchado permanente, ensuciada con sebo múltiple, cetano/escualano y arcilla. Los HDLP se prueban a una concentración de 0,74 g/l, que contenía 27% en peso de la composición tensioactiva de éter ramificado sulfatado, 46% en peso de un reforzador (zeolita 4A) y 27% en peso de carbonato de sodio.

# ES 2 305 123 T3

La composición de la suciedad de sebo múltiple radiomarcado es como sigue:

Componente	Marcador	% en peso
Cetano	3H	12,5
Escualano	3H	12,5
Trisearina	3H	10
Aceite de maní	3H	20
Colesterol	14C	7
Octadecanol	14C	8,0
Acido oleico	14C	15,0
Acido esteárico	14C	15,0

Se usa un Terg-O-Tometer para lavar las muestras de tela a intervalos de 15 minutos. Las condiciones de lavado se ajustan para medir la detergencia en agua fría a 10°C (50°F) y la detergencia en agua tibia a 32°C (90°F). La velocidad de agitación es 100 rpm. Una vez que las muestras de tela de 10 cm x 10 cm (4" x 4") ensuciadas con radiomarcador se lavan con el Terg-O-Tometer, se enjuagan a mano. Las aguas de lavado y enjuague se combinan para medir por recuento la eliminación de suciedad de sebo. Las muestras de tela se recuentan para medir la eliminación de arcilla.

Para detalles concernientes a los métodos de detergencia y las técnicas de radiomarcador, se puede hacer referencia a B.E. Gordon, H. Roddewig y W.T. Shebs, HAOCS, 44:289 (1967), W.T. Shebs y B.E. Gordon, JAOCS, 45:377 (1968), y W.T. Shebs, Radioisotope Techniques in Detergency, Capítulo 3, Marcel Dekker, Nueva York (1987).

Los sulfatos de las composiciones tensioactivas de éter ramificado de la presente invención son también biodegradables. Los métodos de prueba de biodegradación para medir la capacidad de biodegradación de los sulfatos se pueden realizar de acuerdo con los métodos de prueba establecidos en 40 CFR §796.3200, también conocidos como el método de prueba OECD 301D. Por una composición biodegradable tensioactiva se quiere decir que el compuesto o la composición proporciona una demanda de oxígeno bioquímica (BOD por sus siglas en inglés) medida de 60% o más dentro de un plazo de 28 días, y este nivel se debe alcanzar dentro de un plazo de 10 días de biodegradación que excede el 10 por ciento.

El punto Krafft se puede medir preparando 650 ml de una dispersión al 0,1% de glicasuccinimida en agua, en peso. Si el tensioactivo es soluble a temperatura ambiente, la disolución se enfriá lentamente hasta 0°C. Si el tensioactivo no precipita desde la disolución, se considera que su punto Krafft es < 0°C (menor que cero). Si el tensioactivo precipita desde la disolución, la temperatura a la cual tiene lugar la precipitación se toma como el punto Krafft.

Si el tensioactivo es insoluble a temperatura ambiente, la dispersión se calienta lentamente hasta que la disolución se hace homogénea. Entonces se enfriá lentamente hasta que tiene lugar la precipitación. La temperatura a la cual el tensioactivo precipita desde la disolución al enfriar se toma como el punto Krafft.

## 55 Composiciones Detergentes

Las composiciones de alcohol primario ramificado sulfatado o alcoxisulfato de alcohol de la presente invención encuentran uso particular en detergentes, específicamente detergentes para lavandería. La composición de alcohol primario ramificado alcoxilado de la presente invención también encuentra uso particular en detergentes, específicamente detergentes para lavar platos. Particularmente, estas composiciones de alcohol primario ramificado alcoxilado de la presente invención tienen bajo olor en comparación con detergentes convencionales de tipo composiciones de alcohol alcoxilado disponibles actualmente en el comercio. Una composición detergente biodegradable se puede preparar usando las composiciones de derivados de éter ramificado de la presente invención.

65 Las composiciones detergentes comprenden generalmente varios componentes, además de la composición de alcohol primario sulfatado, alcoxisulfato de alcohol o alcohol primario ramificado alcoxilado de la presente invención. La composición detergente puede incluir: otros tensioactivos de tipo iónico, no iónico, anfótero o catiónico; reforza-

# ES 2 305 123 T3

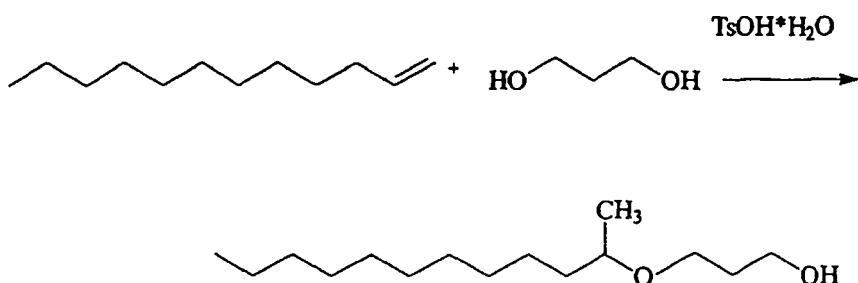
dores de la detergencia (fosfatos, zeolitas) y opcionalmente co-reforzadores (policarboxilatos); agentes blanqueadores y sus activadores; agentes de control de espuma; enzimas; agentes contra la coloración gris; abrillantadores ópticos; y estabilizadores.

5 Tales componentes adicionales de detergente, útiles para la presente invención, se describen en detalle en los documentos US-A-6087311; US-A-6083893; US-A-6159920; US-A-6153574; WO-A-9405761 y GB-A-1429143.

10 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente ciertos aspectos específicos de la presente invención, pero no están destinados a limitar su alcance más amplio.

## Ejemplo 1

15 Se proporciona una reacción de 1-dodeceno con 1,3-propanodiol usando un catalizador ácido homogéneo, ácido p-toluenulfónico, para elaborar el tensioactivo de la presente invención.



30 A un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador superior, un condensador y un sistema de entrada de N<sub>2</sub>, se añadieron 100 gramos (0,6 mol) de 1-dodeceno (adquirido de Aldrich Chemical Company) y 137 gramos (1,8 moles) de 1,3-propanodiol (obtenido de Shell Chemical Company) y 4,56 gramos (0,024 mol) de monohidrato de ácido toluenulfónico. La mezcla se calentó hasta 150°C durante cuatro horas, y en ese momento la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente.

35 La mezcla de reacción consistía en dos fases a temperatura ambiente. Las dos fases se separaron por un embudo de separación. Cada fase se analizó por cromatografía de gases. 130 g de líquido se recuperaron en la fase superior, y 107 g de líquido se recuperaron en la fase inferior. El análisis de la fase superior indicó la formación de 24% en peso de producto de 3-dodecienoxi-1-propanol, 72% en peso de dodecenos sin reaccionar, 2% en peso de dímeros de dodeceno y 2% en peso de 1,3-propanodiol didodecil éter, en base al peso del líquido de la fase superior. Hubo menos de 1% en peso de 1,3-propanodiol u oligómeros de 1,3-propanodiol en la fase superior, indicando buena separación de fases. El análisis de la fase inferior indicó 94% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar con aproximadamente 6% en peso de dímero lineal del propanodiol, en base al peso del líquido de la fase inferior. Hubo menos de 1% en peso de dodeceno u otros aductos basados en dodecilo en la fase inferior, confirmando adicionalmente una buena separación de fases entre el producto y la olefina sin reaccionar en la fase superior y el propanodiol y dímeros del mismo en la fase inferior.

40 50 La eliminación de los dodecenos sin reaccionar en la fase superior por destilación produjo 29,5 gramos de una mezcla de isómeros de 3-dodecienoxi-1-propanol. La selectividad al producto de 3-dodecienoxi-1-propanol fue de 97%.

## Ejemplo 2

55 Se repitió la reacción del ejemplo 1 usando una cantidad menor de 1,3-propanodiol, y añadiendo el 1,3-propanodiol al 1-dodeceno lentamente durante la reacción. A un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador superior, un condensador y un sistema de entrada de N<sub>2</sub>, se añadieron 168 gramos (1,0 mol) de 1-dodeceno (adquirido de Aldrich Chemical Company) y 2,25 gramos (0,01 mol) de monohidrato de ácido toluenulfónico. La mezcla se calentó hasta 150°C y en ese momento se añadieron lentamente 23 gramos (0,3 mol) de 1,3-propanodiol (obtenido de Shell Chemical Company) a la velocidad de 10 gramos por hora. La reacción se agitó durante una hora adicional después de haber añadido el 1,3-propanodiol. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente.

60 La mezcla de reacción consistía en dos fases discretas a temperatura ambiente. El dodeceno se eliminó de la fase superior por destilación produciendo 15 gramos de un aceite transparente. El análisis de esta mezcla de productos por cromatografía de gases indicó la formación de 74% en peso de 3-dodecienoxi-1-propanol, 24% en peso de 1,3-propanodiol didodecil éter y 2% en peso de dímero de dodeceno. El análisis de la capa inferior mostró 98% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 2% en peso de dímero lineal de 1,3-propanodiol (3-hidroxipropilenoxi-1-propanol).

# ES 2 305 123 T3

## Ejemplo 3

Se proporciona la adición de 1,3-propanodiol a 1-dodeceno usando otro catalizador homogéneo, ácido trifluorometanosulfónico, como catalizador.

5 Se repitió la reacción del ejemplo 2 usando 1 gramo (0,0067 mol) de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador en vez de ácido p-toluenosulfónico. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción consistía en dos fases. El dodeceno se eliminó de la fase superior por medio de destilación produciendo 10 23 gramos de un aceite transparente. El análisis de esta mezcla de productos por cromatografía de gases indicó la formación de 69% en peso de 3-dodeciloxy-1-propanol, 22% en peso de 1,3-propanodiol didodecil éter y 9% en peso de dímero de dodeceno. El análisis de la capa inferior mostró 93% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 7% en peso de dímero lineal de 1,3-propanodiol (3-hidroxipropilenoxi-1-propanol).

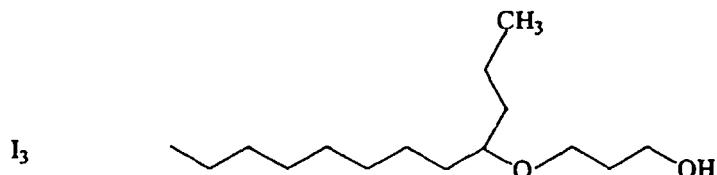
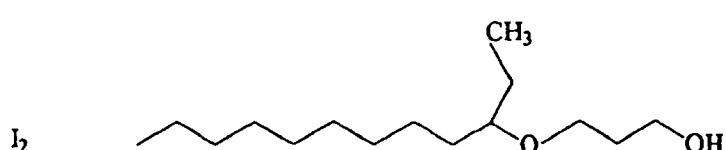
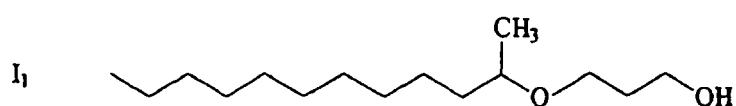
## Ejemplo 4

15 Se proporciona la reacción de 1-dodeceno con 1,3-propanodiol usando un catalizador heterogéneo, beta H<sup>+</sup> zeolita, como catalizador.

20 A un matraz de fondo redondo de 500 ml con un agitador superior, un condensador y un sistema de entrada de N<sub>2</sub>, se añadieron 100 gramos (0,6 mol) de 1-dodeceno (adquirido de Aldrich Chemical Company) y 137 gramos (1,8 moles) de 1,3-propanodiol (obtenido de Shell Chemical Company) y 10 gramos de polvo de zeolita beta, forma H<sup>+</sup> (obtenido de Zeolyst Corporation). La mezcla se calentó hasta 150°C durante dos horas, y en ese momento la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente.

25 La mezcla de reacción consistía en dos fases, con el catalizador de zeolita en polvo suspendido en la fase inferior. La mezcla de reacción se diluyó con 250 ml de heptano y 250 ml de agua destilada, mezclados bien y las dos fases se separaron usando un embudo de separación. La fase superior se aisló, y el heptano se eliminó por evaporación giratoria produciendo 23,2 gramos de aceite transparente.

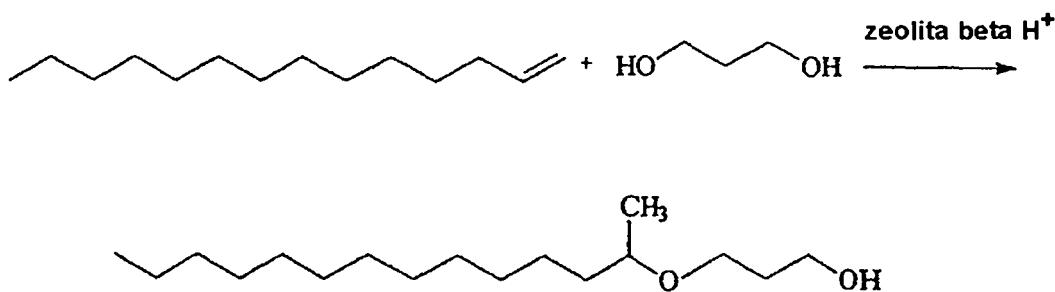
30 El análisis de este producto indicó la formación de 94% en peso de 3-dodeciloxy-1-propanol, 4% en peso de 3-dodecylpropoxi-1-propanol y 2% en peso de dímeros de dodeceno. El análisis de RMN C<sup>13</sup> indicó que el 3-dodeciloxy-1-propanol era una mezcla de isómeros con 95% en peso del grupo hidroxipropilo unido en la posición de carbono 2 (con relación a los átomos de carbono alfa) del resto de dodecilo para producir un producto ramificado con metilo (I<sub>1</sub>) y 5% en peso del grupo hidroxipropilo unido en la posición de carbono 3 para producir un producto 35 ramificado con etilo (I<sub>2</sub>). Hubo <1% en peso de unión en la posición 4 (I<sub>3</sub>) y las posiciones superiores de carbono. Los isómeros tienen las siguientes fórmulas estructurales, respectivamente:



## Ejemplo 5

65 Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 14 (NEODENE es una marca registrada del grupo de compañías Shell) con 1,3-propanodiol, usando zeolita beta H<sup>+</sup> como catalizador.

# ES 2 305 123 T3



Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 118 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 14 (1-tetradeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina. Después de que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, resultaron dos fases discretas, cada una de las cuales se analizó por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 70% en peso de tetradecenos sin reaccionar, 27% en peso de isómeros de 3-tetradeciloxi-1-propanodiol, ~3% en peso del 3-tetradeciloxipropiloxi-1-propanodiol. El análisis de la fase inferior mostró 94% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar, 5% en peso de hidroxipropiloxi-1-propanodiol y cantidades traza de trímero superior de 1,3-propanodiol (es decir, oligómero).

20

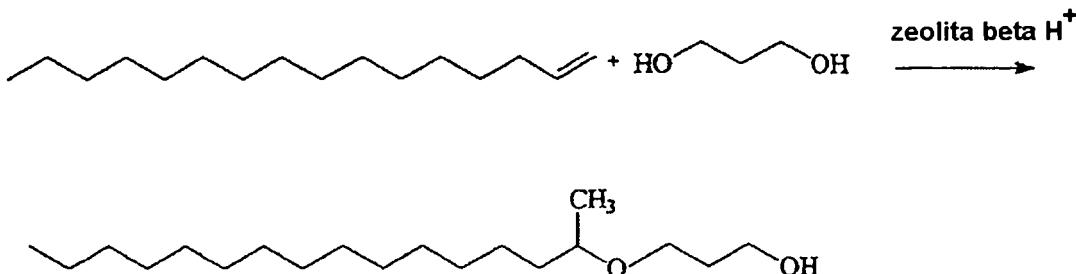
## Ejemplo 6

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 16 con 1,3-propanodiol, usando zeolita beta como catalizador.

25

30

35



Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 135 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 16 (1-hexadeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina. Después de que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 72% en peso de hexadecenos, 25% en peso de isómeros de 3-hexadeciloxi-1-propanol, ~3% en peso del 3-hexadeciloxipropiloxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 96% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar, 4% en peso de hidroxipropiloxi-1-propanol y cantidades traza de trímero superior de 1,3-propanodiol (es decir, oligómero).

45

## Ejemplo 7

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con 1,3-propanodiol usando otro catalizador heterogéneo, Zeolita CBV-500, como catalizador.

50

55

60

Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE® 12 (1-dodeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina y 10 gramos de zeolita CBV-500 como catalizador. La zeolita CBV-500 es una zeolita tipo Y obtenida de Zeolyst International. Después de aproximadamente 3,5 horas de tiempo de reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, y ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 90% en peso de dodecenos sin reaccionar, 9% en peso de isómeros de 3-dodeciloxi-1-propanol, y cantidades traza del 3-dodeciloxipropiloxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 98% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 2% en peso de 3-hidroxipropiloxi-1-propanol.

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con 1,3-propanodiol usando otro catalizador heterogéneo, Zeolita CBV-780, como catalizador.

65

Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 12 (1-dodeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina y 10 gramos de zeolita CBV-780 como catalizador. Este catalizador es una zeolita tipo Y modificada obtenida de Zeolyst International. Después de

# ES 2 305 123 T3

que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 90% en peso de dodecenos, 9% en peso de isómeros del producto 3-dodecilogipropoxi-1-propanol, y cantidades traza del 3-dodecilogipropoxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 98% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 2% en peso de 3-hidroxipropoxi-1-propanol.

## Ejemplo 9

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con 1,3-propanodiol usando otro catalizador heterogéneo, Zeolita CBV-740, como catalizador.

Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 12 (1-dodeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina y 10 gramos de zeolita CBV-740 como catalizador. La zeolita CBV-740 es una zeolita Y modificada obtenida de Zeolyst International. Después de que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 91% en peso de dodecenos, 8% en peso de isómeros del producto 3-dodecilogipropoxi-1-propanol, y cantidades traza del 3-dodecilogipropoxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 98% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 2% en peso de hidroxipropoxi-1-propanol.

## Ejemplo 10

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con 1,3-propanodiol usando otro catalizador heterogéneo, Tamiz Molecular 13X, como catalizador.

Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 12 (1-dodeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina y 10 gramos de Tamiz Molecular 13X obtenido de PQ Corporation como catalizador. Después de que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 82% en peso de dodecenos, 16% en peso de isómeros de 3-dodecilogipropoxi-1-propanol, y 2% en peso del 3-dodecilogipropoxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 96% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 4% en peso de hidroxipropoxi-1-propanol.

## Ejemplo 11

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con 1,3-propanodiol usando otro catalizador heterogéneo, Zeolita Y H<sup>+</sup>, como catalizador.

Se repitió la reacción del Ejemplo 4, excepto que se usaron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE® 12 (1-dodeceno obtenido de Shell Chemical Company) en lugar de 1-dodeceno como olefina y 10 gramos de zeolita Y H<sup>+</sup>, preparada por tratamiento de una zeolita Na-Y (CBV-100 obtenida de Zeolyst International) con nitrato de amonio seguido por calcinación a 500°C en aire durante 8 horas, como catalizador. Después de que la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, ambas fases de la mezcla de productos se analizaron por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de 94% en peso de dodecenos y 6% en peso de isómeros del producto 3-dodecilogipropoxi-1-propanol. No se observaron cantidades apreciables de 3-dodecilogipropoxi-1-propanol. El análisis de la fase inferior mostró 96% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 4% en peso de hidroxipropoxi-1-propanol.

## Ejemplo 12

Se proporciona una reacción de olefinas internas C15/C16 con 1,3-propanodiol (PDO) usando un catalizador homogéneo, ácido p-toluenosulfónico.

A un autoclave Zipperclave de 500 ml se añadieron 44 gramos (0,2 mol) de una mezcla de olefinas internas C15/C16 obtenida de Shell Chemical Company, 76 gramos (1 mol) de 1,3-propanodiol (adquirido de Shell Chemical Company) y 0,38 gramo (0,002 mol) de ácido p-toluenosulfónico en 100 ml de tetrahidrofurano. El sistema de autoclave se puso en atmósfera de N<sub>2</sub> después de la eliminación de aire por presurización y despresurización repetidas con N<sub>2</sub>. Entonces la presión del Zipperclave se ajustó a 345 kPa g (50 psig) de N<sub>2</sub>. La reacción se calentó hasta 100°C durante 18 horas. La reacción se enfrió hasta 25°C. El disolvente tetrahidrofurano se eliminó por evaporación giratoria produciendo dos fases. Las dos fases se separaron por un embudo de separación.

Cada fase se analizó por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de aproximadamente 6% en peso de aducto de 1,3-propanodiol de la mezcla de olefinas C15/C16. El resto eran olefinas C15/C16 isomerizadas. La fase inferior consistía en 98% en peso de 1,3-propanodiol y 2% en peso de 3-hidroxipropil-1-propanol.

## Ejemplo 13

Se proporciona la reacción de olefinas internas C15/C16 con PDO usando ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

## ES 2 305 123 T3

Se repitió el Ejemplo 12 excepto que se usó como disolvente 88 gramos (0,4 mol) de una combinación de una mezcla de olefinas internas C15/C16 obtenida de Shell Chemical Company y 100 ml de dimetoxietano. Después de que la reacción se enfrió hasta 25°C, el disolvente dimetoxietano se eliminó por evaporación giratoria produciendo dos fases. Las fases se separaron por un embudo de separación. Cada fase se analizó por cromatografía de gases. La 5 fase superior indicó la formación de ~ 8% en peso del aducto de 1,3-propanodiol de la mezcla de olefinas C15/C16. El resto eran olefinas C15/C16 isomerizadas. La fase inferior consistía en 98% en peso de 1,3-propanodiol y 2% en peso de 3-hidroxipropil-1-propanol.

### Ejemplo 14

10 Se proporciona la reacción de olefinas C15/C16 isomerizadas obtenidas de Shell Chemical Company con PDO usando un catalizador homogéneo, ácido trifluorometanosulfónico.

15 Se repitió el Ejemplo 13, excepto que se usó 0,3 gramo (0,002 mol) de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador. Después la reacción se enfrió hasta 25°C. El disolvente dimetoxietano se eliminó por evaporación giratoria produciendo dos fases. Cada fase se analizó por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de ~ 15% en peso del aducto de 1,3-propanodiol de la mezcla de olefinas C15/C16 y 2% en peso del aducto de hidroxipropoxipropiloxi de la mezcla de olefinas C15/C16. El resto eran olefinas C15/C16 isomerizadas. La fase inferior consistía en 98% en peso de 1,3-propanodiol y 2% en peso de 3-hidroxipropil-1-propanol.

### Ejemplo 15

20 Se proporciona una reacción de 1-dodeceno con 1,3-propanodiol usando ácido p-toluenosulfónico como catalizador y dimetoxietano como disolvente.

25 A un autoclave Zipperclave de 500 ml se añadieron 67,2 gramos (0,4 mol) de 1-dodeceno (adquirido de Aldrich Chemical Company), 76 gramos (1 mol) de 1,3-propanodiol (adquirido de Shell Chemical Company) y 0,38 gramo (0,002 mol) de ácido p-toluenosulfónico en 100 ml de dimetoxietano. El sistema de autoclave se colocó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> después de la eliminación de aire por presurización y despresurización repetidas con N<sub>2</sub>. Entonces la presión 30 del Zipperclave se ajustó a 345 kPa g (50 psig) de N<sub>2</sub>. La reacción se calentó hasta 150°C durante 3 horas. La reacción se enfrió hasta 25°C. El disolvente dimetoxietano se eliminó por evaporación giratoria produciendo dos fases. Cada fase se analizó por cromatografía de gases. La fase superior indicó la formación de ~11% en peso de 3-dodeciloxi-1-propanol y 89% en peso de dodecenos mezclados. La fase inferior consistía en 97% en peso de 1,3-propanodiol y 3% en peso de 3-hidroxipropil-1-propanol.

### Ejemplo 16

35 Se proporciona una reacción de 1-dodeceno con 1,3-propanodiol usando ácido trifluorometanosulfónico como catalizador y disolvente dimetoxietano.

40 Se repitió el Ejemplo 14 usando 0,3 gramo (0,002 mol) de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador. La reacción se enfrió hasta 25°C. El disolvente dimetoxietano se eliminó por evaporación giratoria produciendo dos fases. El dodeceno se eliminó de la fase superior por destilación produciendo 2,3 gramos de aceite transparente. El análisis indicó que este producto era 3-dodeciloxi-1-propanol.

### Ejemplo 17

45 Se proporciona una reacción de 1-dodeceno con 1,3-propanodiol usando ácido trifluorometanosulfónico como catalizador, sin disolvente.

50 Se repitió el Ejemplo 14 usando 0,3 gramo (0,002 mol) de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador pero sin disolvente. La reacción se enfrió hasta 25°C, produciendo dos fases. El dodeceno se eliminó de la fase superior por destilación produciendo 9,4 gramos de aceite transparente. El análisis indicó que este producto era 3-dodeciloxi-1-propanol.

### Ejemplo 18

55 Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con PDO usando un catalizador heterogéneo, Zeolita CBV-500, como catalizador.

60 A un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador superior, un condensador y un sistema de entrada de N<sub>2</sub>, se añadieron 100 gramos (0,6 mol) de la olefina NEODENE 12 (obtenida de Shell Chemical Company) y 137 gramos (1,8 moles) de 1,3-propanodiol (obtenido de Shell Chemical Company) y 10 gramos de zeolita CBV-500, una zeolita Y obtenida de Zeolyst International. La mezcla se calentó hasta 150°C durante dos horas, y en ese 65 momento la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción consistía en dos fases, y cada fase se analizó por cromatografía de gases. El análisis de la fase superior indicó la formación de 4% en peso de 3-dodeciloxipropiloxi-1-propanol y 96% en peso de dodecenos mezclados. El análisis de la fase inferior indicó 99% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar con ~1% en peso de dímero lineal.

# ES 2 305 123 T3

## Ejemplo 19

Se proporciona la reacción de la olefina NEODENE 12 con PDO usando otro catalizador heterogéneo, Zeolita CBV-712.

5 Se repitió el Ejemplo 18 usando 10 gramos de Zeolita CBV-712 como catalizador. La Zeolita CBV-712 es una zeolita Y modificada obtenida de Zeolyst International. El análisis de la fase superior indicó la formación de 3% en peso de 3-dodecilogipropiloxi-1-propanol y 97% en peso de dodecenos mezclados. El análisis de la fase inferior indicó 99% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar con ~1% en peso de dímero lineal.

## Ejemplo 20

10 Se llevaron a cabo experimentos usando un sistema reactor de lecho fijo consistente en un reactor tubular de acero inoxidable 316 de 20 mm x 220 mm, que se equipó con un termopozo que atravesaba el centro del tubo y que contenía tres termopares de control/indicación de temperatura en la parte superior, la parte media y la parte inferior del reactor. El tubo se llenó con 20 ml de extrusado de zeolita beta CP861E obtenido de Zeolyst International que había sido calcinado a 500°C durante 6 horas. El sistema catalizador se purgó con N<sub>2</sub>. Olefina NEODENE 12 y 1,3-propanodiol se bombaron por separado al sistema reactor a 20 ml/hora cada uno inicialmente a 25°C y 1 atmósfera de N<sub>2</sub>. El sistema reactor se calentó hasta 150°C y el bombeo se continuó durante 8 horas. La mezcla de productos se separó 20 en dos fases transparentes e incoloras a 25°C y se analizó por cromatografía de gases. El análisis de la fase superior mostró la formación de 21% en peso de 3-(2-metilundecilogi)-1-propanol, 4% en peso de 3-(2-etildecilogi)-1-propanol y ~1% de dímeros de dodeceno. El resto era una mezcla de dodecenos. La fase inferior contenía 94% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar y 6% en peso de dímero lineal de PDO.

## Ejemplo 21

25 Se proporciona una reacción a mayor escala de la olefina NEODENE 12 con PDO usando catalizador de zeolita beta H<sup>+</sup>.

30 Un total de 2352 gramos (14 moles) de la olefina NEODENE 12 obtenida de Shell Chemical Company, 3192 gramos (42 moles) de 1,3-propanodiol y 200 gramos de zeolita beta H<sup>+</sup> obtenida de Zeolyst International se añadieron a un recipiente de resina de 12 litros equipado con agitador superior, termopozo, condensador y sistema de entrada/salida de gas N<sub>2</sub>. La mezcla se mezcló bien y se calentó hasta 150°C durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta 25°C, dando como resultado la formación de dos fases. Las dos fases se separaron con un embudo de separación. Cada 35 fase se analizó por cromatografía de gases. El análisis de la fase superior indicó la formación de 25,2% en peso del aducto de 1-PDO de la olefina NEODENE 12, 2,0% en peso del aducto de di-PDO lineal de la olefina NEODENE 12, 4,4% en peso de dímeros de dodeceno y 68,4% en peso de dodecenos isomerizados. El análisis de la fase inferior indicó 90% en peso de 1,3-propanodiol sin reaccionar, y 10% en peso de dímero de di-PDO lineal. La destilación de los dodecenos a partir de la fase superior produjo 858 gramos de un líquido fluido y transparente. El análisis de este 40 material por RMN C<sup>13</sup> indicó la formación de 94% del aducto de 1-PDO de la olefina NEODENE 12 (del cual 95% era 3-(2-metilundecilogi)-1-propanol y 5% en peso era 3-(3-etildecilogi)-1-propanol) y 6% en peso era el aducto de dímero de PDO lineal (o PDO-2) de la olefina NEODENE 12.

## Ejemplos A-C

45 Ejemplos de productos sulfatados derivados de alcoholes primarios ramificados C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>, preparados de una manera similar al Ejemplo 6, respectivamente Ejemplos A, B y C, se produjeron de acuerdo con el siguiente método.

0,666 mol del alcohol primario ramificado respectivo se disolvió en 300 ml de cloruro de metileno en un matraz de fondo redondo de varios cuellos de 500 ml, equipado con un embudo de adición y una barra de agitación. La mezcla de reacción se enfrió hasta 0°C. 0,7 mol de ácido clorosulfónico se transfirió al embudo de adición y se añadieron gota a gota durante un período de 15 minutos. El producto se neutralizó vertiendo la mezcla de reacción en una disolución acuosa bien agitada de 0,7 mol de hidróxido de sodio disuelto en aproximadamente 800 ml de agua destilada. El cloruro de metileno se eliminó de la mezcla por presión reducida. Esto produjo una disolución activa al 25 por ciento 55 en peso aproximadamente de los productos sulfatados deseados de los alcoholes primarios ramificados. Los productos eran todos líquidos fluidos transparentes de color amarillo pálido. El Ejemplo A es C<sub>12</sub>-1 PDOS, el Ejemplo B es C<sub>14</sub>-1 PDOS y el Ejemplo C es C<sub>16</sub>-1 PDOS.

60 Con fines comparativos, se proporcionan las propiedades de un sulfato de alcohol primario producido por sulfatación del Alcohol NEODOL 23 (mezcla de C<sub>12</sub> y C<sub>13</sub> que tiene un número de hidroxilos típico de 289 mg/g de KOH) de una manera similar a aquéllos obtenidos anteriormente de Shell Chemical Co. y Witconate 1260, una disolución acuosa al 60% de sulfato de alquilo lineal C<sub>12</sub> (C<sub>12</sub> LAS) de Witco Corp.

# ES 2 305 123 T3

## *Fuerzas relativas*

	Atributos de Propiedad Física	C <sub>12</sub> LAS	N23-S	C <sub>12</sub> -1 PDOS	C <sub>14</sub> -1 PDOS	C <sub>16</sub> -1 PDOS
5	Solubilidad °C	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)
10	Conc. Micelar Crítica (CMC) a 25°C	(-)	(-)	(+)	(+)	(++)
15	Tolerancia a Dureza Ca <sup>++</sup>	(-)	(-)	(+++)	(++)	(+)
20	Tensión Interfacial 4/1 Cetano/ácido oleico	(++)	(++)	(-)	(-)	(+)
25	Tensión Interfacial Hexadecano	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)
30	Otras TIF en agua de mar 4/1 anterior	(-)	Ninguna	(+)	(+)	(+)
	Solubilidad en agua de mar	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)

35

## *Valores reales*

	Atributos de Propiedad Física	C <sub>12</sub> LAS	N23-S	C <sub>12</sub> -1 PDOS	C <sub>14</sub> -1 PDOS	C <sub>16</sub> -1 PDOS
40	Solubilidad °C	0	29	0	0	22
45	Disolución Krafft 1,0%					
50	Conc. Micelar Crítica (CMC) a 25°C	0,070% en peso	0,140% en peso	0,062% en peso	0,029% en peso	0,0063% en peso

55

60

65

# ES 2 305 123 T3

5	Tensión Superficial (Dinas/cm) a CMC	34	25	28	30	33
10	Velocidad de espuma (cc/min)	110 14	100 20	100 10	133 14	102 16
15	Estabilidad de Espumado*					
20	Tolerancia a Dureza Ca <sup>++</sup>	140 ppm	18 ppm	120.000 ppm	30.200 ppm	1.800 ppm
25	Tensión Interfacial 4/1 Cetano/ácido oleico	0,5	0,5	5,3	2,5	1,4
30	Tensión Interfacial Hexadecano I	6,4	5,7	13,6	9,3	6,3
35	Otras TIF en agua de mar 4/1 anterior	0,5	Ninguna	0,12	0,11	0,17
40	Solubilidad en agua de mar $\varpi$	Turbio ppt.	Turbia ppt.	Transpa rente	Transpa rente	Turbia ppt.

\* Centímetros de espuma que quedan después de 20 minutos en agua desionizada a 25°C y 0 ppm de dureza

I Dinas/centímetro promedio en disolución al 0,1% a 25°C durante más de una hora

$\varpi$  El agua de mar es una sal sintética al 3,589% que contiene todos los elementos principales, secundarios y traza encontrados en el agua de mar original. La concentración en partes por millón, ppm, es 35.890 ppm.

## Ejemplos D-F

Ejemplos de productos etoxilados derivados de alcoholes primarios ramificados C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>, preparados de una manera similar al Ejemplo 6, respectivamente Ejemplos D, E y F, se produjeron de acuerdo con el siguiente método.

7 moles de óxido de etileno se introdujeron en un reactor a presión que contenía 1 mol del reactivo de alcohol primario ramificado respectivo y KOH como catalizador a una presión parcial de 207 kPa g (30 psig) y diluidos con gas nitrógeno hasta una presión total de 414 kPa g (60 psig). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 160°C durante un período de 2 horas. El aducto de óxido de etileno - alcohol producido tenía un promedio de 7 unidades de repetición de EO.

Con fines comparativos, se proporcionan las propiedades de un etoxilato de alcohol que tiene un promedio de 7 unidades de repetición de etoxilato, preparado por etoxilación del alcohol NEODOL 25 obtenido de Shell Chemical Co.

El punto de turbidez y el comportamiento de fases se midieron como sigue: Normalmente se completa un barrido de temperatura en una disolución al 1% de un etoxilato de alcohol no iónico para determinar en primer lugar el punto de turbidez exacto y para determinar en segundo lugar las otras fases que son inherentes al etoxilato de alcohol. Esto se efectúa mediante el uso de un instrumento de sonda de inmersión, que mide el cambio de turbiedad en el etoxilato a medida que la temperatura se aumenta desde temperatura ambiente hasta 90°C. Cada tensioactivo tendrá su propia traza única o "huella dactilar" a medida que los cambios de temperatura y turbiedad son registrados y anotados.

## ES 2 305 123 T3

Las velocidades de solubilización de hexadecano y 4/1 hexadecano/ácido oleico en disoluciones al 1% se midieron a 25°C usando el sistema de colorímetro de sonda de inmersión. El hexadecano modela un aceite lubricante no polar, mientras que la combinación 4/1 hexadecano/ácido oleico modela un sucedáneo polar similar al sebo. Las velocidades se calcularon midiendo el tiempo requerido para que unas muestras de 10 µl de aceite se disolvieran por completo en la disolución bien agitada, según lo indicado por la desaparición de la turbidez. Los resultados para 4/1 hexadecano/ácido oleico se proporcionan como un valor promedio para cinco inyecciones secuenciales, mientras que los datos para hexadecano están basados en una sola inyección.

Tal como se muestra en la tabla de datos, el aducto de PDO de 7 EO proporcionó una solubilización más rápida en promedio que el etoxilato de 7 EO comercial que tiene la misma temperatura de punto de turbidez. Este resultado fue cierto tanto para el aceite de hexadecano no polar como para la mezcla de aceites no polar/polar que contiene ácido oleico. La rápida solubilización de aceite es indicativa de sistemas tensioactivos de buena limpieza que proporcionan velocidades mejoradas de eliminación de sucedáneo aceitoso desde varios sustratos sólidos.

15 *Valores reales*

Atributos de Propiedades Físicas	N25-7	C <sub>12</sub> -1 PDO 7EO	C <sub>14</sub> -1 PDO 7EO	C <sub>16</sub> -1 PDO 7EO
Punto de turbidez				
Superior (°C)	52,6	53,6	47	42,7
Inferior (°C)	53,4	53,7	47,7	43
Promedio (°C)	53,0	53,7	47,4	42,9
Fase L <sub>α</sub> (intervalo °C)	91-86	72,6-79	71-82	Corto a
Fase L (intervalo °C)	-	83-85,9	86,5-88,4	70-80
Fase L <sub>2</sub> (intervalo °C)	-	-	-	doble turbidez
Solubilizaciones* (µl/minuto)				
4/1 hexadecano/ác.oleico				
10 µl	50,0	200,0	26,7	0,2
10 µl	40,0	66,7	20,0	0,2
10 µl	28,6	40,0	20,0	Nada
10 µl	28,6	28,6	33,3	Nada
10 µl	20,0	20,0	11,4	Nada
promedio	33,4	71,1	22,3	0,2
Hexadecano				
10 µl	0,083	0,333	0,089	0,064
10 µl	Nada	Nada	Nada	Nada
10 µl	Nada	Nada	Nada	Nada

60 \* Solubilidad a 25°C

# ES 2 305 123 T3

## *Clave de Solubilidad*

Resultado	Tiempo, min.	Segundos
100	0,1	6
50	0,2	12
5	2	120
0,5	20	1200
0,05	200	12000

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

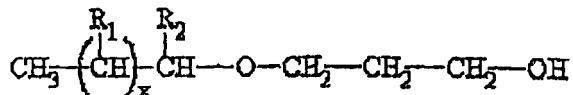
55

60

65

## REIVINDICACIONES

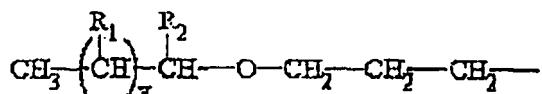
1. Una composición de alcohol ramificado, que comprende un alcohol primario de éter ramificado representado por la fórmula:



en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, en donde el número total de átomos de carbono en el alcohol varía desde 9 hasta 24.

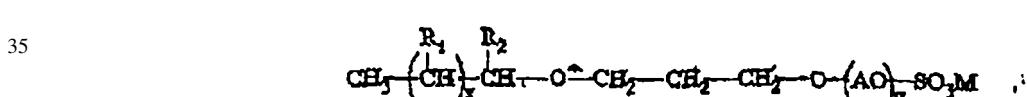
- 15
2. Una composición de sulfato de éter de alquilo que comprende un sulfato de éter de alquilo representado por la fórmula:

20 XOSO<sub>3</sub>M, en donde M es hidrógeno o un catión, y X está representado por la fórmula



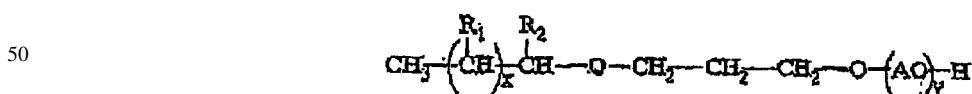
en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, en donde el número total de átomos de carbono en el sulfato de éter de alquilo varía desde 9 hasta 24.

- 30
3. Una composición de alcoxisulfato de alcohol que comprende un alcoxisulfato de alcohol representado por la fórmula:



40 en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, A es un radical alquíleno que tiene un número de carbonos en el intervalo de 2 a 4, 'y' es un número que varía desde 1 hasta 9, en donde el número total de átomos de carbono en el alcoxisulfato de alcohol excluyendo A varía desde 9 hasta 24, y M es hidrógeno o un catión.

- 45
4. Una composición de alcoxilato de alanol ramificado que comprende un alcoxilato de alanol representado por la fórmula:



55 en la cual  $\text{R}_1$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono,  $\text{R}_2$  representa un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 7 átomos de carbono,  $x$  es un número que varía desde 3 hasta 16, A es un radical alquíleno, que tiene un número de carbonos en el intervalo de 2 a 4, 'y' es un número que varía desde 1 hasta 9, en donde el número total de átomos de carbono en el alcoxilato de alanol excluyendo A varía desde 9 hasta 24.

- 60
5. La composición de la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en la cual  $\text{R}_2$  es un radical alquilo que tiene 1 átomo de carbono.

6. La composición de la reivindicación 5, en la cual  $\text{R}_1$  es hidrógeno.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual  $x$  es un número que varía de 3 a 13.

- 65
8. Una composición detergente que comprende la composición de la reivindicación 2, 3 ó 4, o la reivindicación 5, 6 ó 7 cuando depende de la reivindicación 2, 3 ó 4.

## ES 2 305 123 T3

9. Un proceso para producir la composición de alcohol ramificado de cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6 ó 7, que comprende:

5      poner en contacto una olefina que tiene un número promedio de carbonos en el intervalo de 3 a 18, con 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador eficaz para hacer reaccionar la olefina con el diol en condiciones eficaces para producir la composición de alcohol ramificado.

10     10. Un proceso para producir la composición de sulfato de éter de alquilo ramificado de cualquiera de las reivindicaciones 2, 5, 6 ó 7, que comprende:

10     a) poner en contacto una olefina que tiene un número promedio de carbonos en el intervalo de 3 a 18, con 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador eficaz para hacer reaccionar la olefina con el diol, produciendo de ese modo una composición de alcohol ramificado; y

15     b) poner en contacto la composición de alcohol ramificado con un agente de sulfatación en condiciones eficaces para producir una composición de sulfato de éter de alquilo ramificado.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65