

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 503 165**

(51) Int. Cl.:

C07C 303/06 (2006.01)
C07C 303/24 (2006.01)
C07C 305/10 (2006.01)
C07C 309/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11179488 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2565181**

(54) Título: **Procedimiento para preparar sulfatos y/o sulfonatos en un sistema de micro-reacción**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2014

(73) Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

BECHERER, MIRIAM;
GUTSCHE, BERNHARD;
MÜLLER-MESKAMP, SASKIA;
KRUPPA, THOMAS y
KRAFT, KJELD

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 503 165 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar sulfatos y/o sulfonatos en un sistema de micro-reacción

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece al campo de surfactantes aniónicos y se refiere a un procedimiento específico de sulfatación/sulfonación empleando un trióxido de azufre líquido en un sistema de micro-reacción.

Estado de la técnica

La tecnología actual para procedimientos de sulfatación o sulfonación con el fin de producir surfactantes aniónicos comienza a partir de dióxido de azufre gaseoso el cual se oxida a trióxido de azufre. Posteriormente, el SO₃ gaseoso se mezcla con aire seco y luego se hace reaccionar con compuestos orgánicos tal como, por ejemplo, alcoholes primarios, olefinas, alquilenoles, alquilbencenos o sus productos de alcoxilación. Si bien la reacción con un grupo hidroxilo conduce a un sulfato, la adición de SO₃ a un doble enlace se traduce en la formación de un sulfonato. El procedimiento estándar se lleva a cabo en reactores de película descendente y se describe con detalle, por ejemplo, por B. Gutsche et al. en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, 1992. Compañías como Ballestra o Cheminthon proporcionan reactores disponibles comercialmente para el procedimiento de sulfatación/sulfonación

10 empleando SO₃ gaseoso diluido con aire, siendo así durante décadas. Se ha comprobado que la dilución del trióxido de azufre es obligado con el fin de reducir la potencia de oxidación del agente de sulfatación o sulfonación y evitar la formación de residuos carbonáceos en el reactor. Por ejemplo, en una modalidad muy común, se insufla aire al interior de un reactor tubular formando un tipo de cortina entre la película delgada de material de partida y el SO₃.

15

20 Durante los últimos años, las reacciones en micro-sistemas han llegado a ser interesantes también para fines industriales. Una razón principal es que en una reacción exotérmica fuerte particular puede ser mucho más sencillo trabajar en un micro-sistema en lugar de un macro-sistema. Esto es también cierto para la sulfatación/sulfonación. Por ejemplo, Jähnisch et al. describen la sulfatación/sulfonación en un reactor de película descendente micronizada[Chem. Eng. J. 107, 205-214 (2005)]. Kremer et al. describen el uso de trióxido de azufre líquido diluido por aire o gases inertes en la sulfatación/sulfonación de diversos materiales de partida [Chem. Spec. Mfr. Ass., Proc. 25 Annu. Meet., 56, 105-109 (1970)]. La sulfatación/sulfonación de materiales de partida orgánicos tal como por ejemplo naftaleno, usando trióxido de azufre diluido por gases inertes o disolventes orgánicos constituye el objeto de la solicitudes de patente chinas CN 101947424 A y CN 101607925 A. En DE 10 2008 004 044 se describe la reacción de trióxido de azufre con poliéter terminado en grupo hidroxilo en un reactor de micro-estructura, pero el reactor no trabaja con trióxido de azufre líquido.

30 Aunque la tecnología de micro-reacción proporciona varias ventajas, en particular con respecto a una conversión más alta, contenidos más bajos en materiales residuales y subproductos y un color del producto significativamente mejor, un principal inconveniente es la necesidad de diluir el agente de sulfatación o sulfonación líquido en altas cantidades de normalmente alrededor de 90% en volumen, puesto que los gases inertes son extremadamente costosos y el uso de aire requiere una alta demanda de energía eléctrica para la compresión y secado.

35 Por tanto, el objeto de la presente invención ha consistido en proporcionar un procedimiento para la sulfatación o sulfonación en un sistema de micro-reacción empleando trióxido de azufre líquido como agente de sulfatación/sulfonación que está libre de los inconvenientes citados anteriormente y que en particular es de utilidad para la producción de surfactantes aniónicos con un bajo nivel de subproductos indeseados.

Descripción de la invención

40 El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar sulfatos y/o sulfonatos por adición de trióxido de azufre a un compuesto que comprende al menos una función hidroxilo y/o al menos un doble enlace, en donde la reacción se efectúa en un sistema de micro-reacción (p-reactor), que se caracteriza porque

(i) el agente de sulfatación/sulfonación empleado es un trióxido de azufre líquido y
(ii) la reacción se efectúa en presencia de 0 a 20% en volumen de aire, gas inerte o disolventes orgánicos.

45 De manera sorprendente, se ha observado que a pesar de los prejuicios mencionados en el estado de la técnica es posible efectuar la sulfatación o sulfonación de materiales orgánicos por medio de trióxido de azufre líquido en diferentes tipos de sistemas de micro-reacción simplemente en presencia de aire, gas inerte o disolventes orgánicos o bien en bajas proporciones de dilución de 1 a 20, con preferencia de 5 a 10% en volumen. Evidentemente, esta observación simple pero inesperada permite reducir el marco económico de dicho procedimiento de manera importante, puesto que los productos de sulfatación/sulfonación pueden obtenerse en altos rendimientos y con una alta calidad bajo condiciones simples del procedimiento.

50

Reactores estructurados y sistemas de micro-reacción

Un elemento central de la presente invención consiste en el hallazgo de que los reactores estructurados permiten realizar la oxidación de etileno y propileno independientemente de los límites de explosión, dado que la reacción puede ser efectuada isotérmicamente, los reactantes tienen solo un tiempo de residencia mínimo en el reactor y los canales de reacción tienen diámetros que no exceden del espacio de seguridad experimental máximo. El término "espacio de seguridad experimental máximo" ha de entenderse como representando el diámetro máximo de un reactor en el cual una llama resultante de una explosión es todavía extinguida de forma automática. Estas circunstancias hacen posible el uso de cualesquiera mezclas de etileno o propileno y agente oxidante y no obstante operar también el reactor de manera segura en el intervalo de expresión.

10 El término "reactor estructurado" ha de entenderse como representando una disposición de canales de reacción que pueden ser operados de manera individual, en módulos o también de forma conjunta y que están dispuestos en una matriz que sirve para fines de estabilización, fijación, calentamiento o enfriamiento. El reactor estructurado es aquel de sistemas de micro-reacción, que también son referidos en general como micro- o μ -reactores. Los mismos tienen la característica de que al menos una de las tres dimensiones de la cámara de reacción tiene una medida del orden 15 de 1 a 2.000 μm y, de este modo, presentan una elevada área superficial interna específica de transferencia, cortos tiempos de residencia de los reactantes y altos comportamientos específicos de transferencia de calor y masa. Un artículo detallado a este respecto puede encontrarse, por ejemplo, en Jähnisch et al. en *Angewandte Chemie* Vol. 116, 410-451 (2004). A modo de ejemplo se hace referencia a la solicitud de Patente europea EP 0903174 A1 (Bayer), en donde se describe la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos en un micro-reactor consistente 20 en una disposición de canales de reacción paralelos. Los micro-reactores pueden comprender además componentes microelectrónicos como constituyentes integrales. En contraste con los sistemas micro-analíticos conocidos, es de ningún modo necesario en los micro-reactores que todas las dimensiones laterales de la cámara de reacción se encuentren dentro del intervalo de mm. En su lugar, sus dimensiones se determinan exclusivamente por el tipo de reacción. Por tanto, para reacciones particulares, micro-reactores útiles son también aquellos en donde un número 25 particular de micro-canales están en haz, de manera que micro- y macro-canales o una operación paralela de una multitud de micro-canales pueden estar presentes juntos entre sí. Los canales están dispuestos preferentemente de forma paralela entre sí con el fin de permitir un alto caudal y mantener la caída de presión lo más baja posible.

Soportes

30 Los sistemas de micro-reacción pueden estar hechos de una sola pieza, por ejemplo de cerámica o acero (Hastelloy) o están montados sobre un soporte.

Los soportes en los cuales se definen la estructura y dimensiones de los sistemas de micro-reacción pueden ser combinaciones de materiales, por ejemplo, silicio-silicio, vidrio-vidrio, metal-metal, metal-plástico, plástico-plástico o cerámica-cerámica, o bien combinaciones de estos materiales, aunque la modalidad preferida es un material compuesto de silicio-cristal. Soportes útiles también incluyen poliacrilatos que se producen mediante endurecimiento 35 capa-por-capa y son particularmente económicos de producir. Otra alternativa es la de materiales cerámicos HAT, específicamente aquellos que están rodeados por una camisa resistente a la presión, y también reactores en su totalidad metálicos en donde los canales de reacción están revestidos adecuadamente para prevenir la descomposición del agente oxidante. Una oblea de espesor, por ejemplo de 100 a 2.000 μm , con preferencia 400 μm aproximadamente, es estructurada preferentemente por medio de técnicas de micro-estructuración o mordentado adecuadas, por ejemplo mordentado iónico reactivo, a través de lo cual es posible, por ejemplo, producir estructuras tri-dimensionales independientemente de la orientación cristalina del silicio [véase James et al., en *Sci. Am.* 4, 248 (1993)]. También es posible, por ejemplo, tratar micro-reactores de vidrio de la misma manera.

45 Las obleas tratadas de este modo pueden tener de 10 a 1.000, con preferencia de 100 a 500 y especial de 200 a 300 sistemas de micro-reacción que se desplazan paralelamente entre sí, y que pueden ser accionados y operados bien en paralelo o bien en secuencia. La geometría, es decir el perfil bi-dimensional de los canales, pueden ser muy 50 diferente: perfiles posibles incluyen líneas rectas, curvas, ángulos y similares, y combinaciones de estos elementos así configurados. No todos los sistemas de micro-reacción necesitan tener la misma geometría. Las estructuras presentan medidas de 1 a 2.000 μm aproximadamente, con preferencia de 50 a 1.500 μm aproximadamente, más preferentemente de 10 a 1.000 μm aproximadamente, y paredes verticales, siendo la profundidad de los canales de 55 20 a 1.800 μm aproximadamente y con preferencia de 200 a 500 μm aproximadamente. Las secciones transversales de cada cámara de micro-reacción, y que necesariamente pueden no ser cuadradas, son en general del orden de una magnitud de aproximadamente 20 x 20 a 1.500 μm^2 y en especial aproximadamente 100 x 100 a 300 x 300 μm^2 , valores especificados como típicos, por ejemplo, por Burns et al. en *Trans IChemE* 77(5), 206 (1999). Normalmente, los sistemas de micro-reacción son canales que tienen una longitud de 1 a 5.000 aproximadamente y con preferencia de 25 a 1.000 μm aproximadamente.

Para suministrar las cámaras de micro-reacción con los reactantes, la oblea es mordentada a su través en los

5 puntos destinados a esta finalidad. Por último, la oblea estructurada es unida o aglomerada por cualquier proceso adecuado, por ejemplo unión anódica, a otra oblea, por ejemplo de vidrio, preferentemente vidrio Pyrex, y los canales de flujo individuales son sellados herméticamente entre sí. Como es lógico, dependiendo del material de sustrato, son también posibles otras técnicas de construcción y unión para conseguir sistemas de flujo impermeables, lo cual será evidente para el experto en la materia sin necesidad de realizar investigaciones para este fin.

Estructuración de los micro-reactores

10 Los sistemas de micro-reacción pueden estar divididos en una o más zonas de mezcla, una o más zonas de reacción, una o más zonas de mezcla y reacción, una o más zonas de calentamiento y enfriamiento o combinaciones de las anteriores. Preferentemente tienen tres zonas, concretamente dos zonas de reacción y una zona de enfriamiento, como resultado de lo cual pueden realizarse especialmente reacciones en dos o múltiples etapas de una manera eficiente en la fase líquida o también en la fase gaseosa. En la primera zona, se mezclan y se hacen reaccionar dos participantes en la reacción; en la segunda zona, la reacción entre el producto de la primera zona y otro reactante tiene lugar, mientras que la terminación de la reacción se consigue en la tercera zona disminuyendo la temperatura. No es necesario en absoluto separar térmicamente de forma estricta la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción entre sí. Concretamente, cuando se requiere la adición de otro reactante o se desean varios puntos de mezcla en lugar de uno, esto también puede tener lugar en la zona de reacción 2 sobre y por encima de la zona 1. Los sistemas de micro-reacción pueden ser operados en secuencia o también simultáneamente, es decir, en paralelo con cantidades definidas de reactante en cada caso y que tienen geometrías idénticas o diferentes. Por ejemplo, es posible comenzar con pequeños canales que tienen un ancho de 20
20 aproximadamente 200 μm y agrandarlos en la longitud del reactor a un ancho de alrededor de 800 μm .

25 Otra forma posible en la cual la geometría de los sistemas de micro-reacción puede diferir consiste en el ángulo de mezcla en el cual los reactantes se reúnen entre sí y que puede ser del orden de 15 a 270° y con preferencia de 45 a 180°. Además, es posible enfriar o calentar cada una de las tres zonas independientemente, o bien variar la temperatura dentro de una zona según se desee, siendo las cámaras de reacción en este ejemplo canales cuya longitud por zona puede ser de 10 a 500 μm .

Modalidades preferidas y condiciones del procedimiento

30 Básicamente, los micro-reactores estructurados que resultaron ser adecuados para efectuar la reacción comprenden al menos una, preferentemente hasta tres zonas de mezcla y al menos una zona de reacción. Normalmente, el mezclador muestra un ancho de canal de aproximadamente 10 a 2.000 μm y el reactor de aproximadamente 100 a 5.000 μm .

35 En una modalidad preferida, el sistema de micro-reacción es un micro-reactor de múltiples canales con aproximadamente 100 a 1.000.000 y preferentemente 500 a 250.000 micro-canales aproximadamente, o bien un micro-reactor de tipo haz con aproximadamente 1 a 100, con preferencia 40 a 80 y más preferentemente 50 a 70 micro-tubos aproximadamente. También es posible efectuar el procedimiento en un micro-reactor de película descendente. Al menos, en una dimensión en el reactor, el ancho del canal está comprendido entre 20 y 2.000 μm aproximadamente.

40 La relación molar de SO_3 a compuesto orgánico puede variar entre 0,5 y 3,0 aproximadamente, con preferencia entre 0,8 y 2,6:1, más preferentemente entre 0,9 y 1,5:1 aproximadamente y con suma preferencia es de 1:1 aproximadamente. Debe apreciarse que la reacción con trióxido de azufre líquido por ejemplo en un micro-reactor de canales múltiples permite usar mayores concentraciones de SO_3 en comparación con el trabajo en un macro-reactor (por ejemplo, un reactor de película descendente), sin pérdida del comportamiento de color de los productos de reacción. Puesto que nada o muy poca dilución es necesaria, el agente de sulfatación/sulfonación se puede emplear directamente sin evaporación desde la instalación de suministro (por ejemplo, tubería, botella, etc). Es posible efectuar la sulfatación/sulfonación a temperaturas del orden de -20 a 180° C aproximadamente, pero con respecto al color y rendimiento de producto se ha comprobado que es bastante ventajoso ajustar la temperatura a un valor de 30 a 60° C aproximadamente y evitar cualquier incremento causado por la reacción exotérmica mediante enfriamiento externo. Alternativamente, son posibles también altas temperaturas de 60 a 120° C aproximadamente siempre que el tiempo de residencia sea muy corto. El enfriamiento del reactor puede tener lugar por intercambio de calor en un flujo en paralelo, en contra-corriente o en corriente transversal.

50 Dado que los sistemas de micro-reacción permiten un ajuste preciso del tiempo de residencia, se puede conseguir un grado de reacción definido y niveles significativamente más bajos de ácido sulfúrico indeseado y - en el caso de poliglicoléteres como materiales de partida - dioxano.

También un mezclado intenso de los materiales de partida y SO_3 en la zona de mezcla de los sistemas de micro-reacción asegura una alta homogeneidad de las mezclas y un proceso de reacción estequiométrico preciso.

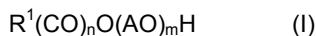
Una vez que ha tenido lugar la sulfatación/sulfonación es necesario someter los productos de reacción ácidos a una etapa de neutralización. Esto se puede efectuar en una instalación de neutralización convencional, pero es bastante preferible efectuar la neutralización también en un sistema de micro-reacción que comprende una entrada para el producto de sulfatación/sulfonación en bruto y otra para el agente de neutralización, una zona de mezcla y al menos una zona de transferencia del calor. Agentes de neutralización adecuados abarcan soluciones de hidróxidos alcalinos tal como, por ejemplo, soluciones de hidróxido sódico o potásico, amoniaco, alquilaminas o alcanolaminas.

5 Debido a las relaciones estequiométricas definidas de los compuestos, un menor exceso de trióxido de azufre ha de ser destruido. También las mezclas contienen menos dióxido de azufre puesto que no es necesario la conversión de azufre líquido a trióxido de azufre. Por tanto, se ha observado que la sulfatación/sulfonación empleando un sistema de micro-reacción y trióxido de azufre líquido sin diluir requiere menos envejecimiento, representando ello una ventaja adicional con respecto al estado de la técnica en términos de tiempo, energía y costes.

Materiales de partida

10 En lo que concierne a los materiales de partida, el procedimiento no es crítico. Básicamente, todos los eductos que están disponibles para introducir un grupo sulfato o sulfonato en la molécula representan materiales de partida adecuados.

15 Un primer grupo de eductos preferidos abarca compuestos que comprenden al menos una mitad hidroxilo y que responden a la siguiente fórmula general (I)



20 en donde

25 R^1 representa un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado, opcionalmente hidroxi-sustituido que tiene de 1 a 22 aproximadamente, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono aproximadamente y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, o un grupo alquilfenol que tiene de 1 a 2, con preferencia de 6 a 9 átomos de carbono en la cadena alquilo;

30 n representa 0 o 1;

35 m representa 0 o bien un entero de 2 a 200 aproximadamente, con preferencia de 1 a 50 aproximadamente y más preferentemente de 1 a 25 aproximadamente; y

40 AO representa una unidad de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o sus mezclas.

Este grupo abarca en particular alcoholes primarios y los respectivos poliglicoléteres, tal como por ejemplo etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol y sus isómeros, pentanol, hexanol, octanol, 2-ethylhexanol, decanol, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol esteálico, alcohol cetearílico, alcohol isoestearílico, alcohol 12-hidroxiestearílico, alcohol olefílico, alcohol elaidílico, alcohol linolílico, alcohol linolenílico, alcohol linolílico conjugado, alcohol ricinoleílico, alcohol gadoleílico, alcohol araquidonílico, alcohol behénílico, alcohol erúclico y sus mezclas técnicas tal como por ejemplo, alcohol graso de coco o alcohol graso de sebo. Poliglicoléteres adecuados son aductos de un promedio de 1 a 100 aproximadamente con preferencia de 2 a 50 y más preferentemente de 5 a 25 moles aproximadamente de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno a dichos alcoholes primarios.

45 En el caso de que se apliquen mezclas de óxidos de etileno y propileno, los poliglicoléteres resultantes pueden mostrar una distribución en bloque o al azar de las diferentes unidades. En lo que se refiere a los etoxilatos, estos productos pueden también mostrar la así llamada distribución de intervalo estrecho. El procedimiento de acuerdo con la presente invención es en particular útil para la preparación de etersulfatos de alcoholes grasos $C_{12}-C_{18}$ con un grado medio de etoxilación de 1 a 10 aproximadamente, con preferencia de 2 a 50 aproximadamente, puesto que estos

50 productos, que representan los principales surfactantes aniónicos para la industria tanto de productos detergentes como de productos cosméticos, muestran un nivel significativamente más bajo de subproductos indeseados, en particular dioxano, en comparación con productos similares producidos en reactores de sulfatación de multi-tubos convencionales.

55 Un segundo grupo de materiales de partida adecuados comprende productos de alcoxilación de ácidos carboxílicos, tales como ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-ethylhexanoico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido miríscico, ácido palmítico, ácido palmoléico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elairílico, ácido linoíco, ácido linolénico, ácido 12-hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido gadoleico, ácido araquirónico, ácido behénico, ácido erúcico y sus mezclas técnicas tal como, por ejemplo, ácido graso de coco, ácido graso de palma, ácido graso de sebo, ácido graso de girasol, ácido graso de soja y similares. Poliglicoléteres adecuados son aductos de un promedio de 1 a 100 aproximadamente, con preferencia 2 a 50 aproximadamente y más preferentemente 5 a 25 moles de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno a dichos ácidos carboxílicos. En el caso de que

se apliquen mezclas de óxidos de etileno y propileno los poliglicoléteres resultantes pueden mostrar una distribución en bloque o al azar de las unidades diferentes.

También son adecuados los productos de acoxilación de alquilfenoles que comprenden de 1 a 12 aproximadamente y con preferencia de 6 a 9 átomos de carbono aproximadamente en la cadena alquilo, tales como hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol y sus mezclas. De nuevo, poliglicoléteres adecuados son aductos de un promedio de 1 a 200 aproximadamente, con preferencia de 1 a 50 aproximadamente y más preferentemente de 1 a 25 moles

5 aproximadamente de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno a dichos alquilfenoles. En el caso de que se apliquen mezclas de óxidos de etileno y propileno, los poliglicoléteres resultantes pueden mostrar una distribución en bloque o al azar de las diferentes unidades.

10 Un segundo grupo de materiales de partida adecuados abarca compuestos que comprenden al menos un doble enlace y que siguen la fórmula general (II)



en donde R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono aproximadamente y Ph representa un grupo fenilo. Este grupo concierne principalmente a alquilbencenos, en donde un grupo sulfonato se introduce en

15 la estructura aromática del anillo. Ha de entenderse que como es lógico también pueden reaccionar los alquilfenoles de la misma manera, lo cual significa que la sulfonación de la estructura aromática del anillo tiene lugar además de la sulfatación de la mitad hidroxilo. Dado que la sulfatación representa la reacción bastante más rápida, la adición de trióxido de azufre por ejemplo a una molécula de nonilfenol + 10 EO conduce principalmente a la formación del respectivo sulfato, mientras que el sulfonato se forma en cantidades menores.

20 También son materiales adecuados para la formación de sulfonatos las olefinas y olefinas funcionalizadas, tales como, por ejemplo, alcoholes primarios insaturados, ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y sus ésteres, glicéridos sintéticos insaturados o grasas y aceites de origen natural, amidas insaturadas y sus mezclas. Estos compuestos mezclan normalmente una longitud de cadena de C_6 a C_{22} .

EJEMPLOS

25 **Ejemplo 1**

Síntesis de sulfato de nonilfenol + 25 EO, sal sódica

Para los experimentos, se utilizó un sistema de micro-reacción consistente en una oblea de silicio de 400 μm de espesor, la cual se unió a una oblea de vidrio Pyrex. En la oblea de silicio de habían mordentado 20 canales lineales

30 paralelos con una profundidad de 300 μm y una sección transversal de las cámaras de micro-reacción de 300 x 300 μm . Los canales fueron operados en paralelo y cada uno de ellos se mordentó a través para la introducción de reactantes y para la separación de producto. Se hicieron reaccionar 481 g (0,38 moles) de nonilfenol + 25 EO con 30,2 g (0,38 moles) de trióxido de azufre líquido a una temperatura de 35 a 40° C. Se realizó la neutralización con 30,2 g de solución acuosa al 50% en peso de hidróxido sódico a 80° C. El producto de neutralización fue envejecido durante otros 20 min.

35 **Ejemplo 2**

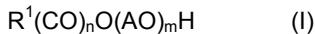
Síntesis de sulfato de alcohol laurílico + 2 EO, sal sódica

Un micro-reactor de múltiples canales consistente en aproximadamente 500 canales con un ancho de canal y una longitud de canal de alrededor de 300 μm y una longitud de canal de alrededor de 50 mm, se utilizó para efectuar la sulfatación de un alcohol laurílico + 2 EO (Dehydol® LS2, BASF Personal Care & Nutrition GmbH, Düsseldorf).

40 Los canales fueron operados en paralelo y se mordentaron a su través para la entrada de educto y para la separación de producto. Los canales de enfriamiento correspondían en su diámetro a los canales de reacción. En virtud de la construcción del micro-reactor, el contacto entre trióxido de azufre líquido y el poliglicoléter de alcohol graso tuvo lugar exclusivamente en la región enfriada. La reacción se llevó a cabo en contracorriente, aunque también es posible una operación en corrientes paralelas. La reacción se efectuó en una relación equimolar de SO_3 y poliglicoléter y a una temperatura de 35° C. La neutralización se llevó a cabo con solución acuosa al 50% en peso de hidróxido sódico a 80° C en una micro-unidad de mezclado unidad al micro-reactor de múltiples canales. El producto de neutralización fue envejecido durante otros 20 min. La sal sódica de sulfato de alcohol laurílico + 2 EO resultante se obtuvo como un líquido incoloro transparente que estaba sustancialmente libre de dioxano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sulfatos y/o sulfonatos por adición de trióxido de azufre a un compuesto que comprende al menos una función hidroxilo y/o al menos un doble enlace, en donde la reacción se efectúa en un sistema de micro-reacción (μ -reactor), caracterizado porque
- 5 (i) el agente de sulfatación/sulfonación usado es un trióxido de azufre líquido y
 (ii) la reacción se lleva a cabo en presencia de 0 a 20% en volumen de aire, gas inerte o disolventes orgánicos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de micro-reacción está hecho de material cerámico o acero u, opcionalmente, montado sobre un soporte.
- 10 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 y/o 2 anteriores, caracterizado porque el soporte es un material compuesto de silicio-vidrio.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 anteriores, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción tienen todos ellos la misma geometría o geometrías diferentes.
- 15 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción tienen dimensiones del orden de 1 a 2.000 μm en al menos una dimensión.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción son canales que tienen una longitud de 1 a 5.000 mm.
- 20 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción tienen una o más zonas de mezcla, una o más zonas de reacción, una o más zonas de mezcla y reacción, una o más zonas de calentamiento o enfriamiento o cualesquiera combinaciones de las anteriores.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, caracterizado porque el sistema de micro-reacción es un micro-reactor de múltiples canales con 100 a 1.000.000 de micro-canales.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, caracterizado porque el sistema de micro-reacción es un micro-reactor con haces de tubos con 1 a 100 micro-tubos.
- 25 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, caracterizado porque la sulfatación/sulfonación se efectúa a temperaturas del orden de -20 a 180° C.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores, caracterizado porque los productos de sulfatación/sulfonación se someten a una etapa de neutralización.
- 30 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores, caracterizado porque los compuestos que comprenden al menos una mitad hidroxilo corresponden a la fórmula general (I)



en donde

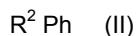
35 R^1 representa un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado, opcionalmente hidroxi-sustituido, que tiene de 1 a 22 y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, o un grupo alquilfenol que tiene de 1 a 12 átomos de carbono en la cadena alquilo;

n representa 0 o 1;

40 m representa 0 o un entero de 1 a 200; y

AO representa una unidad de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o sus mezclas.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 anteriores, caracterizado porque dichos compuestos que comprenden al menos un doble enlace corresponden a la fórmula general (II)



45 en donde R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y Ph representa un grupo fenilo.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 anteriores, caracterizado porque dichos compuestos que comprenden al menos un doble enlace se eligen del grupo consistente en olefinas, alcoholes primarios insaturados, ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados y sus ésteres, glicéridos sintéticos insaturados o grasas y aceites de origen natural, amidas insaturadas y sus mezclas.