

321555



321555

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: WILLIAM A. FESSLER.

RESIDENCIA: Route One, Hopewell, Virginia, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS DETERGENTES SINTETICOS".

Prioridad: Patente n.º del

321555



1 Este invento se refiere a la producción de nuevos
detergentes sintéticos por sulfitación de homopolímeros de
etileno, siendo los detergentes así obtenidos de particu--
lar utilidad en la fabricación de barras de detergente sin
5 tético.

Aunque los detergentes sintéticos han encontrado -
amplio uso en forma de polvos o líquidos, han tenido poco
éxito comercial en desplazar, en forma de barras, a las fa
miliares pastillas de los jabones de tocador domésticos. -
10 Esta incapacidad de las pastillas de detergentes sintéti--
cos actualmente existentes para hacer una irrupción impor--
tante en el mercado de las pastillas de jabón es atribuí--
ble a varios factores. Desde un punto de vista económico,
los detergentes sintéticos que son lo bastante baratos -
15 para ser tenidos en consideración en la fabricación de pas--
tillas y que tienen el poder de limpieza y de formación de
espuma requeridos son, en general, más solubles que los ja
bones utilizados en la fabricación de las pastillas corrien
tes. Además, la mayor parte de los detergentes sintéticos
20 no se hacen plásticos y la maquinaria que permite confor--
mar satisfactoriamente pastillas de tales sustancias ha de
ser de diseño especial. Todavía más, las pastillas de los
detergentes sintéticos habituales tienen tendencia a desa
rrollar una superficie viscosa al ponerse en contacto con
25 una superficie húmeda y no poseen el "tacto" de los jabo--
nes de tocador ordinarios. Para resolver éstos y otros pro
blemas se han realizado numerosos esfuerzos, incluyendo la
incorporación de cantidades considerables de cargas tales
como bentonita, almidón y el uso de ceras para diversos fi

321555 -8



1 nes, incluido el de comunicar a las pastillas un tacto semejante al del jabón.

5 Otro problema con ciertos detergentes sintéticos, particularmente los sulfonatos de alquilarilo que ahora -
constituyen el principal componente de muchos de los deter-
gentes de más amplio uso, y cuya importancia es cada vez -
mayor, se sitúa entre los problemas de eliminación de resi-
duos. Cantidades muy pequeñas de tales detergentes produ-
cen la formación de espumas muy estables en los aereadores
10 de los sistemas de residuos y reducen considerablemente la
velocidad de sedimentación de la materia sólida suspendida.
Tales condiciones dificultan los procedimientos de trata-
mientos de residuos y aumentan su costo. Se cree que estos
efectos son debidos a la resistencia de tales detergentes
15 a la degradación producida con los procedimientos conven-
cionales de tratamiento bioquímico de los residuos. Por és-
tas y otras razones, es importante que los detergentes -
sean biológicamente degradables mediante las técnicas de -
eliminación de residuos utilizadas habitualmente de forma
20 que puedan ser eliminados del agua que sufre el tratamien-
to.

Según el presente invento, se ha descubierto que -
pueden producirse detergentes sintéticos capaces de ser -
conformados en pastillas, en particular sin la incorpora-
25 ción de cargas inactivas o aditivos o de proporciones apre-
ciables de los mismos, y que son biológicamente degradables
mediante la sulfitación de homopolímeros de etileno, par-
ticularmente los que contienen de 12 a 14 átomos de carbo-
no. Tales detergentes son suficientemente plásticos para
30 permitir su conformación en pastillas con la maquinaria -

321555



1 habitual y las pastillas propiamente dichas presentan prác-
ticamente todas las características de las pastillas de ja-
bón derivado de ácidos grasos, no solamente desde el punto
de vista del tacto superficial sino también con respecto a
5 sus propiedades de limpieza y de producción de espuma.

Los homopolímeros de etileno que tienen utilidad -
para los fines de mi invento son aquéllos que contienen -
predominantemente 1-alquenos de 8 a 22 átomos de carbono,
obteniéndose productos detergentes por sulfitación particu-
10 larmente convenientes a partir de tales homopolímeros de -
etileno, o mezclas de los mismos, que contengan de 10 a 16
y mejor todavía de 12 a 14, átomos de carbono en la molécu-
la. Su estructura es esencialmente lineal pero pueden con-
tener, y conviene que contengan, un pequeño porcentaje, ge-
15 neralmente del 2 al 5%, de productos de cadena ramificada.
Tales productos de cadena ramificada aumentan la resisten-
cia a la dureza del agua de los productos detergentes aca-
bados de esta invención. La producción de los materiales -
de partida de los homopolímeros de etileno puede realizar-
20 se por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica.
Uno de tales métodos, a título ilustrativo, es el procedi-
miento Ziegler en el que el etileno se pone en contacto -
con trietilaluminio a temperaturas elevadas. Se han conse-
guido resultados particularmente eficaces, de acuerdo con
25 la práctica del presente invento, utilizando fuentes comer-
ciales de semejante etileno polimerizado que contengan al-
rededor del 90%, o más, por ejemplo del 92 al 97%, de di-
chos homopolímeros de etileno constituidos esencialmente -
por 1-alquenos, conteniendo dichas fuentes comerciales can-
30 tidades mínimas de otros materiales que aparentemente no -

321555 - 83



1 ejercen efectos adversos observables sobre las propiedades
de los detergentes sintéticos finales. Aunque es especial-
mente ventajoso utilizar homopolímeros de etileno que con-
tengan de 8 a 22 átomos de carbono como se ha descrito an-
5 teriormente, en los aspectos más amplios del presente in-
vento se pueden utilizar alfa-olefinas equivalentes o mez-
clas de alfa-olefinas que contengan de 8 a 22 átomos de -
carbono, incluídas las alfa-olefinas con un número impar -
de átomos de carbono, de carácter predominantemente lineal
10 y que generalmente sean de pureza comparable a la de los -
homopolímeros de etileno mencionados anteriormente. En -
otras palabras, pueden utilizarse alfa-olefinas de estruc-
tura esencialmente igual o similar a la de los homopolíme-
ros de etileno aunque se hayan preparado por procedimien--
15 tos que no impliquen la polimerización del etileno. Por -
consiguiente, el término "homopolímeros de etileno" se en-
tenderá que abarca las alfa-olefinas o 1-alquenos que con-
tengan predominantemente 1-alquenos y que sean de carácter
principalmente lineal y que hayan sido preparados por poli-
20 merización del etileno o por cualquier otro procedimiento
y donde las alfa-olefinas resultantes sean esencialmente -
iguales o similares a los homopolímeros de etileno prepara-
dos por polimerización del etileno descritos anteriormente
y de pureza generalmente comparable con la de estos homopo-
25 límeros.

En una patente anterior del solicitante, patente -
norteamericana nº. 2.653.970, se describe un procedimiento -
para la producción de detergentes por adición de bisulfi--
tos solubles en agua a olefinas que contengan de 10 a 22 -
30 átomos de carbono aproximadamente. Las olefinas descritas

321555



1 y utilizadas en la práctica del procedimiento de aquella -
patente derivaban de los fragmentos obtenidos por craqueo de
las fracciones alifáticas superiores del petróleo, tales -
como petrolato, y también de los fragmentos de olefinas ob-
5 tenidas en la síntesis de Fischer-Tropsch. Aunque los de--
tergentes producidos según la anterior patente del solici-
tante se obtenían con rendimientos razonablemente buenos,
requerían tiempos de reacción prolongados, por ejemplo del
orden de 16 a 40 horas o más. Además, los detergentes pro-
10 ducidos de acuerdo con dicha patente, aunque poseían bue--
nas propiedades detergentes, así como buen color, baja hi-
groscopicidad y buena estabilidad frente a los ácidos y a
los álcalis, no eran adecuadamente satisfactorios para la
fabricación de pastillas de detergente sintético, particu-
15 larmente tratándose de pastillas constituidas prácticamen-
te en su totalidad por detergente sintético.

Se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que
si los homopolímeros de etileno del tipo descrito anterior-
mente se hacen reaccionar con bisulfitos solubles en agua,
20 se obtienen detergentes sintéticos con propiedades marcada-
mente mejoradas con vistas a la producción de pastillas, -
especialmente desde el punto de vista de su capacidad para
ser conformados en pastillas que contengan prácticamente -
el 100% de detergente sintético activo y con el aspecto y
25 tacto superficial de una pastilla de jabón convencional. -
También se ha descubierto que empleando los homopolímeros
de etileno mencionados en la reacción con los bisulfitos -
solubles en agua, la reacción progresa comúnmente a veloci-
dades por lo menos dos veces mayores que con olefinas como
30 las derivadas de las parafinas craqueadas, tales como las

321555



1 descritas en la mencionada patente anterior del solicitante y, en muchos casos, hasta 5 o más veces más deprisa de lo que era posible utilizando las olefinas descritas en dicha patente previa. Además, se obtienen rendimientos en detergente prácticamente cuantitativos sobre la base del homopolímero de partida, asunto de la máxima importancia económica, no solamente porque reduce al mínimo el costo de la materia prima sino también porque elimina el problema de las impurezas no detergentes que generalmente se plantea en los caminos habituales de obtención de detergentes a base de sulfonatos. Los sulfonatos obtenidos por adición de bisulfitos a olefinas preparadas a partir de monóxido de carbono e hidrógeno o por craqueo de hidrocarburos superiores están contaminados por impurezas hidrocarbonadas. Los sulfonatos preparados haciendo reaccionar sustancias alquilaromáticas con trióxido de azufre u otro agente de sulfonación están contaminados con hidrocarburos y sulfonas. A menos que se eliminen, estas impurezas empeoran el poder detergente, el olor y otras propiedades; sin embargo, su eliminación requiere el importante gasto adicional de operaciones de separación tales como adsorción, extracción con disolventes o destilación prolongada en corriente de vapor. Por consiguiente, una síntesis que elimine estas impurezas, como ocurre con la presente, constituye un marcado avance.

5

10

15

20

25

 El procedimiento propiamente dicho para la producción de los nuevos y útiles detergentes sintéticos de la presente invención conviene que siga, en términos generales, las etapas descritas en la mencionada patente anterior del solicitante. Por lo tanto, la mezcla de reacción

30

321555



1 puede contener agua; el homopolímero de etileno (o mezcla
de homopolímeros) de 8 a 22 átomos de carbono; un bisulfito
soluble en agua; un agente alcalino, especialmente un -
5 sulfito de metal alcalino, para mantener la fase acuosa de
la mezcla al pH deseado; un disolvente orgánico polar; y,
convenientemente, un detergente sintético o un agente su-
perficialmente activo orgánico soluble en agua. La reacción
es inducida o iniciada por cualquiera de los diversos pro-
cedimientos descritos más abajo. Sin embargo, en sus aspec-
10 tos más amplios, la reacción puede llevarse a cabo, con va-
rios agentes inductores o iniciadores, en un medio no acu-
so, en ausencia de una sustancia con reacción alcalina y -
en ausencia de un disolvente orgánico polar, volátil y so-
luble en agua. Para obtener resultados óptimos, desde un -
15 punto de vista general, la reacción debe llevarse a cabo -
en un medio acuoso, en presencia de un agente inductor o -
iniciador, y la mezcla reaccionante debe incluir, además -
del homopolímero de etileno y el bisulfito, agua, un disol-
vente orgánico polar, volátil, soluble en agua, un sulfito
20 de reacción alcalina soluble en agua y un bisulfito soluble
en agua.

El bisulfito soluble en agua empleado como agente
de sulfitación en la práctica de la presente invención -
puede ser un bisulfito de un metal alcalino tal como, y -
25 especialmente, bisulfito sódico, pero pueden utilizarse -
otros bisulfitos solubles en agua como, por ejemplo, bi-
sulfito amónico o bisulfitos de aminas alifáticas o de pi-
ridina. Además, pueden utilizarse compuestos que, en solu-
ción, se conviertan en bisulfitos, como, por ejemplo, el
30 metabisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) que, en presencia de agua,

321555



1 se convierte en bisulfito sódico (NaHSO_3).

Aunque el control del pH puede realizarse con va-
rios álcalis o reactivos alcalinos, es especialmente conve-
niente utilizar sulfitos de metales alcalinos, tal como -
5 sulfito sódico. El pH de la fase acuosa de la mezcla de -
reacción de partida conviene que se encuentre entre 6 y 6,5
y alrededor de 7,5 medido con electrodo de vidrio a 30°C.-
Durante la reacción propiamente dicha, el pH se mantiene -
por encima de 6 y por debajo de 9, medido con electrodo de
10 vidrio a 30°C.

El disolvente orgánico polar conviene que sea un -
alcohol volátil soluble en agua que contenga por lo menos
3 átomos de carbono o puede utilizarse cualquier otro lí-
quido volátil soluble en agua tal como etanol; propanol;
15 isopropanol; butanol; isobutanol; pentanoles; hexanol; dio-
xano; monoéteres metílico, etílico y butílico del etilen-
glicol; y aminas alifáticas tales como etilamina, propila-
mina e isopropilamina. El disolvente orgánico polar utili-
zado debe ser esencialmente no reactivo en las condiciones
20 empleadas. La facilidad de recuperación del disolvente orgá-
nico polar es una consideración de importancia práctica. -
Si se utiliza aire, distinguiéndolo del oxígeno puro, en -
la reacción como agente inductor o iniciador, se producirá
durante el periodo de reacción una pérdida excesiva de di-
25 solvente si su punto de ebullición en condiciones normales
es inferior a unos 60°C. Aunque esta pérdida puede evitar-
se sometiendo a presión el sistema de reacción o haciendo
pasar el aire efluyente a través de un sistema adsorbente,
se prefiere evitar tales procedimientos. En general, es -
30 conveniente que el punto de ebullición del disolvente no -



321555

1 se encuentre en un intervalo que requiera cantidades exce-
sivas de calor y/o presión negativa para llevar a cabo su
separación por destilación. De aquí se deduce que, desde -
el punto de vista de estas consideraciones de órden prácti-
5 co, el punto de ebullición en condiciones normales del di-
solvente no debe ser superior a unos 150°C y conviene que
se encuentre entre 70 y 100°C.

La cantidad de disolvente orgánico polar empleado
en el procedimiento de la presente invención puede variar
10 dentro de amplios límites. En general, deben evitarse los
excesos para reducir los tiempos de destilación a un míni-
mo. Preferiblemente, las cantidades de disolvente utiliza-
das en el presente procedimiento deben variar entre 1 a 8
moles, preferiblemente entre 4 y 6 moles, por cada 100 mo-
15 les de agua utilizada en la preparación de la mezcla de -
reacción.

El empleo de un agente superficialmente activo o -
detergente sintético solubles en agua en la práctica del -
presente invento, aunque no es esencial, es muy convenien-
20 te como explicaremos a continuación. El agente superficial
mente activo utilizado puede obtenerse de preparaciones an
teriores o puede ser uno cualquiera de diversos productos
comerciales. Se ha hallado que pueden conseguirse resulta-
dos efectivos añadiendo una pequeña cantidad de un deter--
25 gente líquido, por ejemplo, un sulfonato de alquilarilo co
mo el vendido con el nombre comercial de "Vel" (Colgate-
Palmolive Company). Son ejemplos ilustrativos de otros tan
tos agentes superficialmente activos que pueden utilizarse
con buenos resultados los sulfonatos de alquilarilo, tales
30 como el dodecílbenzenosulfonato sódico, tridecílbenzenosul

321555 -8



1 fonato sódico y pentadecilbencenosulfonato sódico; los sul
fatos alcohólicos tales como el laurilsulfato sódico y el
miristilsulfato sódico; la amida del ácido láurico y tauri
5 na (sal sódica); y el éster de ácido láurico con isotiona-
to sódico. La cantidad de agente superficialmente activo -
soluble en agua empleada varía generalmente entre 40 y 200
gramos, generalmente unos 100 gramos de agente superficial
mente activo, dependiendo de su contenido en material acti
10 vo, por mol de homopolímero de etileno en la mezcla de -
reacción.

En general, las mezclas de reacción del presente -
invento, al comienzo de la reacción, pueden encontrarse en
forma de (a) sistemas de tres fases líquidas en los que, -
por lo que se ha comprobado hasta ahora, la fase superior
15 es una fase rica en homopolímero de etileno, la fase inter
media contiene todos los componentes de la mezcla de reac
ción, predominando el disolvente orgánico polar, y la fase
inferior es rica en agua y sales inorgánicas; o (b) siste
mas de dos fases líquidas. Se obtienen buenos rendimientos
20 de los nuevos detergentes de la presente invención en siste
mas de tres fases líquidas, independientemente de que se -
encuentre inicialmente presente un agente superficialmente
activo, pero con sistemas de dos fases líquidas solamente
se obtienen buenos rendimientos cuando tal agente se añade
25 al principio del periodo de reacción. Se obtiene un siste
ma de tres fases líquidas mezclando el homopolímero de eti
leno y una solución acuosa concentrada del bisulfito y sul
fito solubles en agua y añadiendo gradualmente, con agita
ción, el disolvente orgánico polar, permitiendo periódica
30 mente la sedimentación para comprobar que se encuentran -

321555-8



1 presentes tres fases líquidas. También pueden producirse -
sistemas de tres fases cuando se utilizan agentes superfi-
cialmente activos o detergentes sintéticos en las mezclas
de reacción. A medida que la reacción progresa, en las ope-
5 raciones discontinuas, desaparece la capa superior de los
sistemas de tres fases líquidas.

Al completarse la reacción, las sulfitaciones de -
homopolímeros de etileno contienen una o dos fases líqui--
das. También puede encontrarse presente un sólido, que pue-
de ser sulfito sódico o sulfato sódico si se utilizan sa--
10 les sódicas y pequeñas cantidades de agua, o sulfonatos de
alcano si se utilizan homopolímeros de etileno de un núme-
ro de átomos de carbono relativamente elevado. Los sulfona-
tos con un número de átomos de carbono elevado pueden di--
15 solvearse calentando.

Si se desea un producto que contenga las sales de
los aniones inorgánicos, se ajusta el pH de la mezcla de -
reacción a 8 aproximadamente, se calienta para separar por
destilación el disolvente orgánico polar, volátil, para su
20 reciclado, y la solución detergente resultante se utiliza
tal como está o se seca dando un sólido blanco.

Para algunos fines, como el de la producción de -
pastillas para uso doméstico, es preferible un producto -
exento de sales de aniones inorgánicos. Este puede prepa-
rarse ajustando el contenido en disolvente orgánico volá-
25 til en la mezcla de reacción final hasta que se obtienen
dos fases líquidas, encontrándose la mayor parte del de--
tergente en la capa superior y la mayor parte de las sa--
les de aniones inorgánicos en la inferior. Para alcanzar
30 la disposición deseada entre las dos capas, en algunos ca-

321555



1 sos debe añadirse más disolvente al final de la sulfita- -
ción; en otros, debe separarse por destilación algo del di
solvente ya presente. Generalmente, para determinar lo que
debe hacerse, está indicado realizar un sencillo ensayo so
5 bre pequeñas porciones de la mezcla de reacción final. Des
pués de la separación de las dos capas líquidas, el disol-
vente orgánico volátil se separa por destilación de cada -
una de ellas y se recupera para volver a ser utilizado. En
tonces puede secarse la parte superior, ya sea completamente
10 te o solo con eliminación parcial del agua para dar un sul
fonato orgánico sólido prácticamente exento de sales de -
aniones inorgánicos. Este material puede convertirse en -
pastillas por los métodos habituales en la industria jabo-
nera. La capa inferior puede secarse para obtener valiosas
15 sales como subproducto.

Es muy interesante, por lo menos en ciertos casos,
en la recuperación de los nuevos detergentes sintéticos -
del presente invento, después de que la reacción de sulfita
ción se ha completado, separar la fase superior rica en el
20 producto de reacción bisulfito -homopolímero de etileno,
por ejemplo por decantación, y someter esta fase a una ope
ración de destilación convencional para eliminar el disol-
vente. El disolvente, como en el caso de todas las opera--
ciones de destilación utilizadas en el presente invento, -
25 se recicla a través del sistema para su nuevo uso. En las
reacciones se obtiene algo de sulfato sódico y puede ser -
utilizado como valioso subproducto.

Para las propiedades de los nuevos detergentes sin
téticos obtenidos de acuerdo con la práctica de esta inven
ción no es un factor crítico si el medio de reacción ini--
30

321555



1 cial se encuentra en forma de sistema de dos o de tres fa-
ses. El disolvente orgánico polar y el agente superficial-
mente activo o detergente sintético inicialmente presentes,
cuando se utilizan, se emplean en la formación de una fase
5 líquida dentro de la mezcla de reacción en la que las dos
sustancias reaccionantes, esto es, el homopolímero de eti-
leno y el bisulfito soluble en agua, son bastante solubles.
La existencia de semejante fase líquida para las sustan- -
cias reaccionantes está directamente relacionada con el -
10 grado en que es completa la reacción de adición entre el -
bisulfito soluble en agua y el homopolímero de etileno. A
menos que se encuentre presente una tal fase líquida, el -
oxígeno requerido para inducir la reacción de adición oxi-
dará a los iones bisulfito y sulfito presente al correspon-
15 diente sulfato (y a una pequeña cantidad de ditionato), -
con el resultado de que prácticamente no se formará nada,
o muy poco, del detergente sintético deseado.

En la realización del proceso pueden emplearse va-
rios agentes inductores o iniciadores; por ejemplo, pasan-
20 do oxígeno molecular a través de la mezcla de reacción; o
introduciendo o incorporando en la mezcla de reacción agen-
tes inductores o iniciadores que funcionen para efectuar -
la adición de un bisulfito a una olefina, incluidos agen--
tes tan conocidos para tal fin como los peróxidos, por -
25 ejemplo el hidroperóxido de cumeno y el perbenzoato de -
terc-butilo; sistemas de oxidación inorgánicos tales como
nitrato sódico -nitrito sódico y sulfito sódico- nitrato -
sódico; y también la luz, radiaciones ionizantes, etc. El
oxígeno molecular es especialmente satisfactorio, ya sea -
30 en forma de aire o de oxígeno relativamente puro.

321555-87



1 Las temperaturas a las que tiene lugar la reacción
de adición pueden variar entre aproximadamente la tempera-
tura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de
reacción. Se han obtenido resultados muy satisfactorios a
5 temperaturas comprendidas entre 15 y 60°C. Usualmente, sin
embargo, son adecuadas temperaturas del orden de 20 a 30°C.
Si se utilizan temperaturas inferiores se aumentan los gas-
tos de refrigeración y si se emplean temperaturas superio-
res se aumentan los gastos puesto que debe condensarse ma-
10 yor cantidad de disolvente orgánico para ser devuelto a la
mezcla de reacción.

La reacción puede realizarse a la presión atmósfe-
rica o a una presión superior. La cantidad de disolvente -
separada de la mezcla de reacción para un peso dado de gas
15 expulsado es aproximadamente inversamente proporcional a -
la presión absoluta ejercida sobre el sistema y ésto, en -
algunos casos, justifica el gasto de trabajar a una pre- -
sión por lo menos ligeramente superior a la atmosférica.

Las proporciones relativas de agua, bisulfito solu-
20 ble en agua y sulfito soluble en agua, u otro producto al-
calino, empleadas en el presente proceso corresponden prác-
ticamente a las del procedimiento del solicitante previa--
mente patentado. Así pues, el bisulfito se emplea en canti-
dades comprendidas entre 1 a 2,5 moles aproximadamente, -
25 siendo especialmente conveniente de 1 a 2 moles, por mol -
de homopolímero de etileno utilizado. Pueden utilizarse -
cantidades del orden de los 3 moles, pero no resultan par-
ticularmente prácticas.

Es conveniente emplear el sulfito soluble en agua
30 en la proporción de 1:1 a 3:1, aproximadamente, en moles,
con respecto al bisulfito soluble en agua. Tales proporcio-
nes molares determinan el pH particular de la mezcla al -

321555⁸⁷



1 iniciarse la reacción. Cuando se emplean otros productos -
alcalinos distintos de los sulfitos solubles en agua, las
cantidades de los mismos deben ser seleccionadas de forma
que produzcan el deseado pH.

5 La cantidad de agua utilizada en la reacción puede
variar entre unos 25 y unos 75 moles por mol de homopolíme
ro de etileno.

Con objeto de que los técnicos en la materia pue--
dan comprender más claramente la naturaleza y ventajas de
10 mi presente invención, se describen a continuación unos po
cos ejemplos ilustrativos para su realización. Debe enten
derse que pueden introducirse variaciones, entre otras co
sas, en la naturaleza de los homopolímeros de etileno, de
los disolventes orgánicos polares utilizados y de los agen
15 tes superficialmente activos empleados, en caso de que así
se haga. Para los expertos en la técnica, será posible, a
la luz de los ejemplos aquí mostrados, realizar diversos -
ajustes todos los cuales caerán dentro del alcance de las
nuevas instrucciones del solicitante.

20 Ejemplo 1

Se prepara una mezcla de 0,2 moléculas gramo de un
homopolímero de etileno obtenido por polimerización del -
etileno y conteniendo predominantemente 16 átomos de carbo
no y alrededor del 3% de productos de cadena ramificada,
25 0,15 moléculas gramo de metabisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 0,5
moléculas gramo de sulfito sódico, 65 gramos de alcohol bu
tílico terciario, 270 gramos de agua y 10 gramos de un de
tergente vendido con el nombre comercial de "Vel". Inicial
mente se discernían en la mezcla tres fases junto con una
30 pequeña cantidad de sal inorgánica no disuelta. Se dejó -

321555



1 que la reacción de sulfitación progresara a la temperatura
ambiente (unos 22°C) durante 5 horas. A lo largo de todo -
el periodo de reacción la agitación se realizó mediante un
mezclador eléctrico del tipo utilizado en cocina. El oxígeno
5 no molecular para inducir la adición del bisulfito al homopolímero de etileno procedía del aire batido dentro de la
mezcla por el mezclador.

Periódicamente se sacan muestras de la mezcla de -
reacción, se calientan y se diluyen con agua. La aparición
10 de turbidez indica la presencia de homopolímero de etileno
sin reaccionar. Cuando ya no aparece turbidez se deja que -
la reacción prosiga durante una hora más para asegurarse -
de que todo el homopolímero de etileno ha reaccionado com-
pletamente. El producto de reacción homopolímero de etileno
15 -bisulfito aparece en forma de un sólido ceroso, blanco, -
suspendido en la mezcla de reacción. El pH de la mezcla de
reacción se ajusta a 8 con bicarbonato sódico y la mezcla
se evapora a sequedad. El producto final es un sólido blanco,
desmemuzable, que produce una solución espumosa cuando se
20 añade una pequeña porción sobre agua caliente.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla como la descrita en el Ejem-
plo 1, pero, en lugar del homopolímero de etileno de la -
misma se utiliza un homopolímero de etileno preparado por
25 polimerización de etileno pero conteniendo predominantemen-
te 14 átomos de carbono y alrededor del 3% de productos de
cadena ramificada y, en lugar de "Vel", una cantidad simi-
lar del detergente sintético obtenido en el Ejemplo 1. Ini-
cialmente se encuentran presentes en la mezcla tres fases,
30 junto con una pequeña cantidad de sal inorgánica sin disol

321555 - 8



1 ver. Se deja reaccionar la mezcla durante 4 horas a la tem
peratura ambiente. La agitación, con su correspondiente -
adición de oxígeno molecular, se realiza como en el Ejem--
plo 1. La mezcla de reacción es una pasta espesa, cremosa.
5 El pH se ajusta a 8 con bicarbonato sódico y el agua y el
alcohol se separan por evaporación. El producto final tie-
ne propiedades similares a las del producto del Ejemplo 1
pero es ligeramente más soluble en agua y su espuma es más
abundante.

10

Ejemplo 3

15

20

Se prepara una mezcla como la descrita en el Ejem-
plo,1, pero utilizando como homopolímero de etileno uno -
preparado por polimerización del etileno y conteniendo pre
dominantemente 12 átomos de carbono y como agente de siem-
bra superficialmente activo el detergente obtenido en el -
Ejemplo 2. Inicialmente la mezcla está formada por dos fa-
ses. Se deja reaccionar la mezcla a la temperatura ambien-
te por un total de 8 horas. Se ajusta el pH a 8 con bicar-
bonato sódico y se evaporan el agua y el alcohol. Se obtie
ne un sólido blanco, desmenuzable, que se disuelve en agua
fría dando soluciones espumosas opalescentes. Las solucio-
nes se hacen transparentes al calentar.

25

30

Ejemplo 4

Se realiza una operación similar a la del Ejemplo
3, pero utilizando como homopolímero de etileno el prepara
do por polimerización del etileno y conteniendo predominan
temente 10 átomos de carbono y como agente superficialmen-
te activo el detergente sintético obtenido en el Ejemplo 3.
Inicialmente se encuentran presentes dos fases. El tiempo
de reacción es de 4 horas. Se obtiene un producto sólido -

321555



1 blanco, desmenuzable, que es soluble an agua fría formando
soluciones espumosas.

Ejemplo 5

5 Se realiza una operación similar a la del Ejemplo
3 pero utilizando como homopolímero de etileno el prepara-
do por polimerización del etileno y conteniendo predominan-
temente 8 átomos de carbono y como agente superficialmente
activo el detergente sintético obtenido en el Ejemplo 4. -
Inicialmente se encuentran presentes dos fases. El tiempo
10 de reacción es de 8 horas. Durante el periodo de reacción,
la capa líquida superior aumenta gradualmente desde una -
tercera parte del volumen total hasta la mitad de dicho vo-
lumen. El producto final es un sólido blanco, desmenuzable,
fácilmente soluble en agua fría. Esta solución forma espu-
ma fácilmente cuando se agita pero la espuma se rompe rápi-
15 damente.

Ejemplo 6

Una parte de cada uno de los productos obtenidos -
en los anteriores Ejemplos 2 y 3 se mezclan entre sí y se
20 añaden sobre 3 partes de agua y 2 partes de alcohol butíli-
co terciario, siendo dichas partes en peso. La mezcla se -
agita a la temperatura ambiente y se forman dos fases lí-
quidas, con una considerable cantidad de producto sólido -
suspendida en la fase inferior. Se separa la fase líquida
25 superior y se evapora el disolvente. De esta fase se obtie-
ne algo menos de 1 parte de un sólido jabonoso, blanco que,
cuando se humedece ligeramente, puede moldearse con las ma-
nos en forma de pastilla. En seco, la pastilla, presenta -
varias características muy interesantes. Elimina rápidamen-
30 te la suciedad de las manos, da una espuma estable, tiene

321555⁸



1 el tacto de una pastilla de jabón corriente y conserva su
firmeza durante el proceso de humedecido y manipulado a que
es sometida normalmente una pastilla corriente de jabón. -
Después de usada, la pastilla embebe el agua residual, pre
5 sentando pronto una superficie firme.

Ejemplo 7

Se prepara una mezcla formada por 0,1 moléculas gra
mo de un homopolímero de etileno que contiene predominante
mente 14 átomos de carbono, 0,1 moléculas gramo de un homo
10 polímero de etileno que contiene predominantemente 12 áto
mos de carbono, 28,5 gramos de metabisulfito sódico (Na_2S_2
 O_5), 63 gramos de sulfito sódico, 270 gramos de agua y 65
gramos de alcohol butílico terciario. Después de mezclar a
la temperatura ambiente, se encuentran presentes dos fases
15 líquidas. Se añaden 25 gramos de la barra de detergente -
sintético preparada en la forma indicada en el Ejemplo 6 -
y se disuelven con agitación. Todavía se encuentran presen
tes dos fases líquidas, ocupando la superior alrededor del
40% del volumen total. Durante 5 horas de reacción (agitan
do a la temperatura ambiente, con exposición al aire), el -
volumen de la fase superior aumenta gradualmente hasta que
llega a ser el 75% del total, manteniéndose en este valor
durante la última parte de la operación. La fase inferior,
rica en sales, se desecha. (En las operaciones comerciales
25 esta fase inferior debe ser tratada para recuperar el alcó
hol, el sulfito sódico y el sulfato sódico). La fase supe
rior se evapora hasta obtener una pasta blanca, espesa, que
se moldea en forma de barra y se deja enfriar. La barra -
cruda, húmeda, que pesa unos 200 gramos, se vuelve a disol
30 ver a la temperatura ambiente en 200 gramos de alcohol bu-

321555



1 tílico terciario y 50 gramos de H₂O. De nuevo se forman -
dos fases líquidas junto con una pequeña cantidad de sólido -
que se deposita en el fondo y tiene el aspecto de ser -
una sal inorgánica, cristalina, presumiblemente sulfato só
5 dico o sulfito sódico. Se separa la capa superior transpa-
rente y se evapora el disolvente de la misma. Cuando toda-
vía está algo húmeda y caliente, se moldea en forma de ba-
rra con una espátula. Una vez fría, la pastilla es blanca,
firme, y forma espuma cuando se utiliza para lavarse las -
10 manos.

Los productos en forma de pastilla preparados a -
partir de los detergentes sintéticos obtenidos de acuerdo
con la presente invención tienen el tacto suave conocido -
como "deslizamiento" o "acabado". Presentan una resisten--
15 cia bastante elevada a la dureza del agua. Debido a su ca-
rácter esencialmente neutro, no alteran la ligera acidez -
de la piel, como ocurre con los jabones convencionales.

En resúmen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:

20 - REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la producción de nuevos -
detergentes sintéticos que consiste en preparar una mezcla
de reacción constituida por un homopolímero de etileno que
contiene predominantemente α -olefinas de 8 a 22 átomos -
25 de carbono, las cuales α -olefinas pueden incluir α -olefi-
nas con un número impar de átomos de carbono, y un bisulfi-
to soluble en agua, estando comprendido el pH de dicha mez-
cla entre 6 y 9 aproximadamente, estando comprendida la pro-
porción en moles de dicho bisulfito a dicha olefina entre
30 1:1 y 3:1 aproximadamente, y realizándose la reacción en-

321555



1 tre dicha olefina y dicho bisulfito en presencia de un -
agente inductor o iniciador.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
ción 1, en el que el homopolímero de etileno se prepara -
5 por polimerización del etileno.

3. Un procedimiento de acuerdo con las Reivindica--
ciones 1 o 2, en el que la reacción se lleva a cabo en un
medio acuoso.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
10 ción 3, en el que la mezcla de reacción incluye un mate- -
rial alcalino.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
ción 4, en el que el material alcalino es un sulfito de -
reacción alcalina soluble en agua.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
15 ción 5, en el que el sulfito es sulfito sódico, el bisulfi-
to es bisulfito sódico y la proporción en moles entre el -
sulfito sódico y el bisulfito sódico se encuentra en el in-
tervalo comprendido entre 1:1 y 3:1.

7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica--
20 ciones 1 o 6, en el que la mezcla de reacción incluye un -
disolvente orgánico polar, volátil, soluble en agua.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
ción 7, en el que el disolvente orgánico polar, volátil, -
25 soluble en agua, es un alcohol monohídrico que contiene -
por lo menos 3 átomos de carbono.

9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica--
ciones 3, 6 u 8, en el que la mezcla de reacción incluye -
un agente superficialmente activo soluble en agua, previa--
30 mente preparado.



10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que incluye la etapa de conformar una pastilla de detergente sintético a partir del producto de reacción homopolímero de etileno - bisulfito.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el homopolímero de etileno contiene predominantemente α -olefinas de 10 a 16 átomos de carbono.

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS DETERGENTES SINTETICOS".

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

Madrid, 8 de Enero de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

1

5

10

15

20

25

30