



339215

339215

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

NO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG - de nacionalidad sueca - con domicilio
en ÖRNSKÖLDVIK (Suecia),

por :

"Procedimiento para preparar una composición que comprende compuestos
orgánicos detergentes activos y una sustancia suspensiva de impurezas".

-----:oO:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Es corriente el empleo de sustancias suspensivas de impurezas,
como carboximetilcelulosa (CMC), en composiciones detergentes prepara-
das, a fin de mejorar el poder detergente y limpiador de tales compo-
siciones. Éstas se preparan añadiendo sustancias suspensivas de impu-

339215²⁸ MAR.



rezas y otros productos y suplementos a las sustancias detergentes
activas preparadas. Tratándose de un detergente que comprenda, por
ejemplo, sulfonato de alquilbenceno como sustancia orgánica detergente,
el suspensivo de impurezas, por ejemplo CMC, etc., se agrega despues de
5 sulfonar el alquilbenceno y neutralizar a continuación.

La celulosa sulfatada ha resultado ser asimismo un suspensivo
eficaz de impurezas. La sulfatación de la celulosa, y la neutraliza-
ción y limpieza del sulfato de celulosa obtenido, se efectúan por se-
parado. Sin embargo, las fases de este proceso implican tales dificul-
tades y resultan tan costosas, que los productos así obtenidos no han
10 alcanzado importancia práctica como suspensivos de impurezas en deter-
gentes.

Según el invento, se ha comprobado ahora con sorpresa que es po-
sible preparar composiciones detergentes que contienen sulfato de celu-
losa de un modo original y económicamente ventajoso. Estas composicio-
15 nes tienen un poder suspensivo de impurezas y propiedades detergentes
activas por lo menos iguales que los de otras composiciones ya conocidas.

El nuevo procedimiento se caracteriza porque la celulosa activa-
da, en mezcla con compuestos orgánicos que en estado sulfonado y/ó sul-
20 fatado tiene propiedades detergentes activas, se trata con sulfonantes
ó sulfatantes, y luego se neutraliza la mezcla obtenida.

El mecanismo de reacción de este procedimiento no se ha esclare-
cido aún definitivamente, pero es probable que se logren los efectos
ventajosos conforme al invento porque, en conexión con el desarrollo
25 de los compuestos orgánicos detergentes activos, sulfonados y/ó sul-
fatados, se sulfata la carga de celulosa, que se hace soluble en agua
y puede actuar como suspensivo eficaz de impurezas.

Una condición previa para hacer posible esta reacción es que la
celulosa esté activada. La activación, en este sentido, ha de enten-
30 derse como un tratamiento que deja los grupos OH de la celulosa dispo-



nibles para reaccionar con el sulfatante.

Por el método según el invento, se obtiene un procedimiento sencillo y económico, y que hace posible preparar en una sola fase una mezcla detergente activa que contiene un suspensivo eficaz de impurezas.

5 En el nuevo procedimiento, la celulosa empleada debe ser muy pura, ó sea de valor R18 de 85 % ó mayor, con preferencia superior a 90 %, y un grado medio de polimerización de 500-1.600, con preferencia de 800-900. Como material celulósico sirve acetato de celulosa, viscosa, ó celulosa de papel; también se puede emplear algodón y borra, así como
10 celulosa triturada.

La activación de la celulosa, necesaria conforme al invento, se efectúa antes de tratarla con sulfonantes y/ó sulfatantes. Como activante puede utilizarse, por ejemplo, un ácido alquilarilsulfónico, como el dodecibencensulfónico, puro ó diluido con agua. Este método es
15 particularmente útil cuando han de emplearse como compuestos orgánicos detergentes activos ácidos alquilarilsulfónicos, pues entonces no hay que agregar suplementos a la mezcla en reacción. En este caso, la activación se realiza, por ejemplo, agitando la celulosa durante un lapso adecuado con el ácido alquilarilsulfónico. Este tiempo depende, entre
20 otros factores, de la calidad de la celulosa empleada. Las celulosas muy puras, por ejemplo, requieren un tratamiento más breve que las menos puras. El tiempo puede variar entre unas dos horas y dos días, pero se prefiere de uno a dos días. Para evitar que se sacrifique el material celulósico, la temperatura de activación no deberá exceder de
25 50 °C; es conveniente una temperatura de + 5 °C a 50 °C, mejor de 20 - 30 °C.

En lugar de ácido alquilbencensulfónico, se pueden usar otros activantes conocidos, como una cocción de la celulosa con agua, seguida de tratamiento con ácido ó anhídrido acético, ó bien con isopropanol, a ser posible cociéndola antes.
30



Como materias primas para los compuestos orgánicos detergentes activos, pueden servir las siguientes sustancias :

- 5 a) Hidrocarburos alquilarílicos con 8-30 átomos de carbono en la cadena alquílica, 15 en promedio, y mejor 10-12. Esta cadena puede ser recta ó ramificada. Ejemplos : dodecibenceno, polipropileno-benceno, querobenceno, dinonilnaftaleno.
- 10 b) Olefinas con 18-22 átomos de carbono, como 1-n-octadeceno e hidrocarburos de petróleo ó sus mezclas, que dan sulfonatos de petróleo.
- 15 c) Alcoholes alifáticos con un total de 8-22 átomos de carbono en la cadena alquílica recta ó ramificada, como alcoholes cetílico, laurílico, palmitílico y estearílico.
- 20 d) Ácidos grasos con 8-20 átomos de carbono que puedan ser sulfonados en la posición alfa, como los ácidos octánico, palmítico y esteárico.
- 25 e) Productos de adición obtenidos añadiendo uno ó varios óxidos de alquileo a diferentes sustancias hidrófugas. De estos óxidos se pueden mencionar los de etileno, propileno 1-2 y 1-3, butileno 1-2, y sus mezclas. Como sustancias hidrófugas pueden contarse alquilfenoles con 8-30 átomos de carbono, y mejor 8-18, en la porción alquílica, compuesta de una ó varias cadenas rectas ó ramificadas de esta clase. Los productos de adición de óxidos de etileno pueden comprender 2-10 grupos, y especialmente 2-6, en la cadena de estos óxidos. Como ejemplos se pueden mencionar nonilfenol con 4 moles de óxido de etileno, dodecifenol con 5 moles, y tributilfenol con 4 moles. Otros productos de adición son los de alcoholes alifáticos con 8-22 átomos de carbono en el radical alquilo, recto ó ramificado, y con 1-12 moles, ó mejor 1-8 moles, de óxido de alquileo, como alcohol laurílico con 3 moles, alcohol graso de sebo con 2 moles, y alcohol tridecílico con 4 moles, de
- 30 óxido de etileno; alcohol laurílico con 2 moles, y alcohol estearílico-



co con 2 moles de óxido de propileno; y productos de adición con varios óxidos de alquileno diferentes, como alcohol octílico con 3 moles de óxido de propileno y 2 moles de óxido de etileno.

Los mencionados productos de partida se tratan, como ya se ha
5 dicho, con un sulfonante y/ó un sulfatante. Este agente puede ser un trióxido de azufre gaseoso, generalmente diluido en un gas inerte, como aire. El trióxido de azufre se puede diluir tambien con un disolvente inerte líquido, como SO_2 , ó en forma de complejo, como piridina. Otros sulfonantes y/ó sulfatantes utilizables son ácido sulfúrico concentra-
10 do, ácido sulfúrico fumante, y ácido clorosulfónico. La sulfonación se realiza a una temperatura que no exceda de 50 °C ni baje de 0 °C, y mejor entre 20° y 40 °C. Se emplea una cantidad adecuada de sulfonante en la mezcla gaseosa introducida, 1,5-8 %, si se utiliza SO_3 gaseoso. Como el lapso de sulfonación debe ser breve, se prefieren procedimien-
15 tos continuos, pero en los discontinuos se han obtenido buenos resultados con tiempos de sulfonación de hasta tres horas.

Despues de la reacción de sulfonación y/ó sulfatación, el producto obtenido se neutraliza, a fin de estabilizarlo para su almacena-
je. Para ello sirve cualquier neutralizante adecuado, por lo regular
20 hidróxido de sodio. Con fines especiales, se pueden emplear tambien otras sustancias inorgánicas u orgánicas reactivas alcalinas, como hidróxido de potasio, amoniaco, carbonato de sodio, monoetanolamina y trietanolamina.

La adición de celulosa a los compuestos orgánicos que despues de
25 la sulfonación y/ó la sulfatación ceden sustancias detergentes puede hacerse de diversos modos. Es posible agregar celulosa activada antes de sulfonar y/ó sulfatar la sustancia orgánica, por ejemplo, dispersando aquélla en ésta por medio de un agitador de forma adecuada, y sulfonando la suspensión obtenida en tandas, ó llevándola de continuo a un
30 recipiente de sulfonación. La celulosa activada se puede añadir tam-



bien durante la sulfonación y/ó la sulfatación, por ejemplo, incorpo-
rando el sulfonante y/ó el sulfatante a la sustancia orgánica, y lue-
go la celulosa activada, al final de la operación. Igualmente es po-
sible añadir la celulosa a una sustancia orgánica totalmente sulfona-
5 da, pero no neutralizada, por ejemplo, ácido alquilbencensulfónico, y
tratar luego aquélla con un sulfonante y/ó sulfatante, como ácido sul-
fúrico ó trióxido de azufre. La cantidad de material celulósico debe
ser 2-12 %, y mejor 3-7 %, referido a la de compuesto orgánico que ha
de sulfonarse. En la composición terminada, la proporción de sulfato
10 de celulosa será de 5-10 % en peso de las sustancias con actividad de
superficie.

Un modo adecuado de efectuar el procedimiento es el siguiente:
Se activa la celulosa con ácido alquilbencensulfónico. La mezcla re-
sultante de celulosa activada y ácido sulfónico se introduce en una
15 cantidad adecuada de alquilbenceno, en un recipiente provisto de un
agitador eficaz, para dispersar la celulosa. Una bomba graduada lle-
va la mezcla a un matraz de sulfonación continua, al que se conduce a
la vez una corriente de trióxido de azufre gaseoso diluido con aire
hasta reducirlo a un 5-7 %. Se sulfona a unos 30 °C, y el ácido sul-
fónico resultante se neutraliza incorporándolo a una solución de hi-
20 dróxido de sodio a 15 %, mientras se agita y enfría a 25-30 °C.

Para preparar la composición detergente, el producto en reacción
puede secarse con preferencia, por ejemplo, mediante aspersion ó en
tambor, despues de agregar los demás aditivos usuales, como productos
25 de adición, modificadores, cargas, espumantes, etc. Son adecuadas en
este aspecto sales inorgánicas, como sulfato de sodio, fosfato trisó-
dico, silicato de sodio, pirofosfato tetrasódico y similares. La pro-
porción conveniente es de 10-85 %, y mejor de 40-80 %, del peso total
de la composición. La consistencia de los detergentes con suspensivos
30 de impurezas así obtenidos puede ser pulverulenta. Como característica



particularmente valiosa puede decirse que es posible, eligiendo bien las sustancias detergentes activas y los álcalis, obtener tambien detergentes líquidos con suspensivo de impurezas en forma de solución ó de lechada. Contribuye a esto, sobre todo, que el trióxido de azufre puede emplearse como sulfonante y/ó sulfatante, por lo que la cantidad de sales inorgánicas se mantiene reducida.

El nuevo procedimiento y sus resultados se ilustran por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

=====

10

15

20

25

30

En un matraz de vidrio de 2 lt. provisto de agitador, termómetro, tubo de admisión y tubo de descarga de gas, se cargaron 492 g de tetrapropilenceno, con un peso molar medio de 246. Luego se añadió trióxido de azufre gaseoso a 40-50 °C. El trióxido de azufre se preparó dirigiendo una corriente de aire seco que contenía 7 % de dióxido de azufre, a unos 520 °C, por encima de una masa de contacto de pentóxido de vanadio. Despues de reaccionar 144 g de trióxido de azufre con el tetrapropilenceno, se interrumpió el suministro de gas. El punto final se determinó valorando una muestra con solución 0,1n de hidróxido sódico, y correspondió a un suministro de 90 % de la cantidad estequiométrica requerida de trióxido de azufre. Despues se añadieron 73,6 g de celulosa triturada, con R18 de 94 % (R18 es una medida de la solubilidad de celulosa en solución de hidróxido sódico a 18 %) y grado medio de polimerización de 800. La celulosa se trató previamente hirviéndola una hora en agua destilada, se filtró, y se puso dos horas en 250 g de partes iguales de anhídrido acético y ácido acético glacial, agitando moderadamente entretanto. Despues, la celulosa se introdujo en 250 g de ácido acético glacial, y se agitó intensamente por espacio de tres minutos. A continuación se eliminó el ácido acético glacial por filtración en vacío, y la celulosa previamente tratada

339215

28 MAR 1958



se agregó al ácido dodecibencensulfónico, que, según queda dicho, se preparó con un grado de sulfonación de 90 %. Se continuó introduciendo trióxido de azufre y gas, agitando, hasta que 1,0 g de muestra consumió 35,5 ml de solución 0,1n de hidróxido sódico para neutralizarse.

5 Para la determinación, una muestra pesada se disolvió en un exceso de solución 0,1n de hidróxido de sodio, y se revaloró luego con ácido clorhídrico 0,1n, y fenolftaleína como indicador. De este modo, se evita la hidrólisis del sulfato de celulosa formado. La mezcla resultante de ácido sulfónico se neutralizó después a 20-35 °C con solución

10 de hidróxido de sodio a 17 %. De la sal de sodio así obtenida de la mezcla de ácido sulfónico, después de introducir suplementos por secado aspersivo, se preparó un detergente de la siguiente composición :

21 % de dodecibencensulfonato de Na con mezcla de producto celulósico, 34 % de tripolifosfato de sodio, 18 % de sulfato de sodio, 5 % de silicato de sodio, y el resto de agua. Del detergente preparado, se emplearon 5 g por litro de agua para lavar en un Terg-O-tómetro, quince minutos a 80 °C. La blancura del material que había de lavarse fue comprobada antes y después de hacerlo, con ayuda de un blancómetro que medía

15 directamente la luz reflejada. Para comparar, se lavó de igual modo con la misma concentración de dodecibencensulfonato sódico y los demás

20 suplementos antes indicados, pero con la diferencia de no añadir celulosa durante la sulfonación. Mejoró mucho la capacidad limpiadora del detergente con la presencia de celulosa durante la sulfonación, y el sulfato de celulosa obtenido actuó como suspensivo de impurezas durante

25 el lavado. Añadiendo a la composición comparativa sulfato de celulosa preparado aparte de la sulfonación, el resultado fue algo peor que el obtenido con el producto preparado según el invento.

EJEMPLO 2
 =====

30 En un vaso de precipitados, se agregaron agitando 230 g de celu-



losa de calidad finamente dividida, con R18 de 89 % y grado medio de polimerización de 1400, a 585 g de ácido sulfónico, obtenido introduciendo en dodecibenceno de cadena alquílica recta una mezcla de trióxido de azufre y aire, hasta que una determinación del número de ácido

5 mostró que 108 % de la cantidad teóricamente necesaria de trióxido de azufre había reaccionado con el dodecibenceno. La mezcla de celulosa y ácido sulfónico resultante se dejó 16 horas a unos 20 °C, y se suspendió luego en 2545 g de Korenyl R (alquilbenceno de cadena recta con unos doce C de longitud). La mezcla resultante de ácido sulfónico, ce-

10 lulosa activada con el mismo, y alquilbenceno, se introdujo luego en un recipiente de sulfonación continua, con superficies interna y externa enfriadas, la interna diseñada como cuerpo giratorio cilíndrico con puntas, y la externa, como cilindro estacionario de doble camisa. De este modo se dispuso una estrecha rendija entre las superficies en-

15 friadas, donde circulaba una fuerte dispersión de la corriente gaseosa en la de ácido sulfónico, celulosa y dodecibenceno, en virtud del movimiento giratorio de las puntas, que aumentaba la turbulencia. En la corriente gaseosa entrante, el contenido en SO₃ se mantuvo a un 5-7 %. Determinando el número de ácido de la mezcla sulfónica que salía del

20 recipiente, se comprobó que el grado de sulfonación era de un 109 % del estequiométrico requerido de trióxido de azufre. La mezcla sulfónica obtenida se mantuvo dos días a temperatura ambiente, y se neutralizó luego con solución de hidróxido sódico a 20 %. La suspensión de sulfonato así tratada, a la que se unieron los demás suplementos, se secó

25 por aspersion, y dió un producto de la siguiente composición : 20 % de alquilbencensulfonato de sodio, 35 % de tripolifosfato de sodio, 15 % de carbonato de sodio, 16 % de sulfato de sodio y 14 % de silicato de sodio (vidrio soluble). Del detergente se emplearon 5 g/lit para lavar en un Terg-O-tómetro durante 30 minutos a 85 °C, con 15 dH de dureza de agua, a 50 rpm, y con 12 trapos de muestra de tejido de algodón

30



339215

artificialmente manchado. En pruebas comparativas con el mismo alquil-
 benceno sulfonado, sin añadir celulosa, los resultados fueron bastante
 inferiores a los obtenidos con celulosa presente al sulfonar. Medida
 la blancura, dió 85 % con celulosa durante la sulfonación, y sólo 82,1
 5 % sin ella. Otros ensayos, en los cuales la composición detergente
 citada se cargó con 14 % de sulfato sódico y 2 % de carboximetil-celu-
 losa sódica y 2 % de sulfato de celulosa preparado aparte, dieron blan-
 curas de 85 % y 84,5 %, respectivamente.

EJEMPLO 3
 =====

10

En un matraz de vidrio de 700 ml, provisto de refrigerador, ter-
 mómetro, agitador y tubos de entrada y salida de gas, se agregaron 15,7
 g de celulosa de papel con R18 de 87 % y un grado medio de polimeriza-
 ción de 1600 unidades de glucosa, a 100 g de ácido sulfónico obtenido
 15 por reacción de un dodecibenceno de cadena alquílica recta con una mez-
 ccla de trióxido de azufre y gas que contenía 7 % del primero, hasta que
 la valoración dió un número de ácido correspondiente a 105 % del trió-
 xido de azufre en reacción, referido a la cantidad estequiométrica cal-
 culada. A la mezcla de celulosa y ácido sulfónico se añadieron 5,4 g
 20 de agua, se agitó, y se dejó el producto quince horas a temperatura am-
 biente. Despues se agregaron 150 g de dodecibenceno de cadena recta,
 y se sulfonó a 30-35 °C, hasta obtener un grado de sulfonación de 108 %,
 determinado por el número de ácido. La suspensión de sulfonato resul-
 tante se ensayó luego en detergente, del mismo modo expuesto en el ejem-
 25 plo 2. El poder lavador obtenido era mucho mayor que empleando una sus-
 pensión preparada sin añadir celulosa antes de la sulfatación final, ó
 sea 83,7 % frente a 80,1 % sin celulosa. Empleando un sulfato de celu-
 losa preparado aparte, la blancura obtenida era de 83,2 %.

339215²⁸ 1952



EJEMPLO 4
=====

En un matraz de 1 litro, provisto de agitador, termómetro, embudo
cuentagotas, tubo de salida de gas y refrigerador, se cargaron 396 g
de un derivado de óxido de nonilfenoletileno obtenido añadiendo del mo-
do usual 4 moles de óxido de etileno por un mol de nonilfenol, en pre-
sencia de hidróxido de sodio como catalizador. En el derivado de óxi-
do de nonilfenoletileno se distribuyeron agitando 16,4 g de acetato de
celulosa con R18 de 97 % y un grado medio de polimerización de 1300 uni-
dades de glucosa. La celulosa se había activado hirviéndola una hora
en agua. Luego se separó ésta exprimiendo, y la celulosa se introdujo
en una mezcla de 25 g de anhídrido acético y 25 g de ácido acético gla-
cial, en la que se revolvió durante dos horas a temperatura ordinaria.
Se introdujo despues en un recipiente dotado de agitador rápido, y que
contenía 250 g de ácido acético glacial, donde se agitó vigorosamente
cinco minutos. A continuación, se separó por aspiración la celulosa,
se comprimió, y se llevó al derivado de óxido de nonilfenoletileno.
Durante la agitación y el enfriamiento, se añadieron a 20-30 °C de tem-
peratura 130 g de ácido clorosulfónico, y se siguió agitando durante
quinze minutos. Despues se neutralizó a 20 °C con solución de hidróxi-
do sódico a 5 %. El producto líquido obtenido se empleó para preparar
un detergente de la misma composición indicada en el ejemplo 2, y, en
lugar de sulfonato de dodecilbenceno, se empleó el derivado de óxido
de nonilfenoletileno sulfatado y neutralizado. El efecto lavador con-
seguido con celulosa durante la sulfatación fue mucho mejor que sin ella;
el obtenido con sulfato de celulosa preparado aparte fue algo peor que
con el producido según el invento.

EJEMPLO 5
=====

En un matraz de vidrio provisto de agitador, termómetro, embudo
cuentagotas y refrigerador, se pesaron 200 g de una mezcla de alcoholes

339215



grasos (C_{12} - C_{14}) con peso molar medio de 200, obtenida mediante polimerización de etileno según Ziegler y oxidación consecutiva, y 40 g de celulosa de viscosa con R18 de 92,5 % y un grado medio de polimerización de 850 unidades de glucosa, activada hirviendo una hora en 500 lt de agua. Luego se exprimió el agua, y la celulosa se trató dos horas con una mezcla de 75 g de anhídrido acético y 75 g de ácido acético glacial exprimida más tarde. Se añadieron 400 g de ácido sulfúrico concentrado, a 20-30 °C, a la mezcla de alcoholes grasos y celulosa, en un lapso de tres horas. Al cabo de una hora de posreacción, agitando sin cesar, se neutralizó a 20-30 °C con solución de hidróxido sódico a 10 %. De la suspensión así obtenida se preparó un detergente con 10 % de sulfato de alcoholes grasos y sodio, 30 % de tripolifosfato sódico, 30 % de sulfato sódico, 10 % de carbonato sódico, 10 % de vidrio soluble, y el resto de agua. Se efectuaron pruebas de lavado con los mismos aparatos y en iguales condiciones que en el ejemplo 2, y revelaron una blancura mucho mayor, comparada con la obtenida empleando sulfato de alcoholes grasos y sodio preparado sin la presencia de celulosa al sulfatar. Agregando un sulfato de celulosa preparado aparte, el resultado fue algo peor que el conseguido con la composición preparada según el invento.

20

EJEMPLO 6.

=====

Se sulfonó un dodecibenceno de cadena recta con mezcla gaseosa de trióxido de azufre y aire, que contenía 2,5 % del trióxido, hasta un grado valorado de sulfonación de 95 % de la cantidad estequiométrica requerida del mismo. La reacción se efectuó en un recipiente de sulfonación continua del mismo tipo que el descrito con más detalle en el ejemplo 2. Del ácido así obtenido, se pesaron 343 g en un matraz de vidrio provisto de agitador, termómetro, refrigerador y embudo cuentagotas, y luego se añadieron agitando 21,6 g de celulosa de papel con R18 de 86 % y un grado medio de polimerización de 1250. La mezcla de ácido sulfó-

30



nico y celulosa se dejó despues dos días, y a continuación, se añadie-
ron a 18-20 °C, en tres horas, 195 g de ácido sulfúrico concentrado.
La mezcla sulfónica así obtenida se neutralizó con solución de trieta-
nolamina a 34 %. El detergente líquido resultante mostró, en pruebas
5 de lavado con 3 g/lit de sulfonato de trietanolamino-dodecilbenceno, un
efecto limpiador mejor que el de un detergente obtenido de igual mane-
ra, pero sin presencia de celulosa al sulfonar, ó agregando un sulfato
de celulosa preparado aparte. Se lavó por el método descrito más am-
pliamente en el ejemplo 2, pero a 40 °C. El producto sulfonado en pre-
10 sencia de celulosa, aún utilizado para limpiar las manos, mostró un
efecto detergente mejor, y a la vez una mayor suavidad para la piel,
que el obtenido sulfonando en ausencia de celulosa ó agregando un sul-
fato de celulosa preparado aparte; y también, del mismo modo, propieda-
des limpiadoras especialmente buenas al usarlo como detergente con va-
15 jilla, y al mismo tiempo, una síntesis más agradable para la piel.

EJEMPLO 7
=====

En 100 g de ácido sulfónico obtenido sulfonando dodecilbenceno
de cadena recta con mezcla gaseosa de trióxido de azufre, gas y aire
20 que contenía 5-7 % del primero, hasta un grado de sulfonación de 105 %
referido a la relación estequiométrica entre dodecilbenceno y trióxido
de azufre en reacción, se añadieron agitando 15,7 g de celulosa visco-
sa con RI8 de 94 % y un grado medio de polimerización de 850 unidades
de glucosa. La mezcla resultante se dejó 48 horas a temperatura ordi-
25 naria; se añadieron despues 150 g de dodecilbenceno de cadena recta, y
se introdujo en la mezcla, a 30-35 °C, una mixtura de SO₂ a 7 % con aire,
hasta que el número de ácido indicó que había reaccionado 117 % de tri-
óxido de azufre, referido a la cantidad estequiométrica necesaria. La
mezcla de ácido sulfónico resultante se neutralizó a 25-35 °C con solu-
30 ción de hidróxido sódico a 25 %. Con la suspensión así obtenida, se

339215



preparó una solución detergente de la misma composición que en el ejemplo 2. Su poder lavador resultó muy superior al de una suspensión preparada sulfonando y neutralizando el mismo tipo de dodecibenceno, pero sin incorporar celulosa al sulfonar. El lavado fué mejor que el obtenido con carboximetilcelulosa (CMC) añadida a razón de 2 g de CMC por 20 g de sulfonato de dodecibenceno y sodio. El poder lavador se probó por el método expuesto en el ejemplo 2. La blancura obtenida fue de 88,0 % con celulosa presente al sulfonar, de 84,08 % sin celulosa, de 86,7 % con CMC, y de 86,1 % con sulfato de celulosa preparado aparte.

10

EJEMPLO 8
 =====

Un recipiente de sulfonación continua del mismo tipo descrito con detalle en el ejemplo 2, se cargó simultáneamente con una olefina C₁₅-C₁₈ de la composición indicada más abajo y trióxido de azufre en estado gaseoso, diluido con aire seco hasta 2,5 % del trióxido. La temperatura de reacción se mantuvo a 30-35 %, y el grado de sulfonación de fijó a 110 % del teórico requerido de SO₃. La olefina se componía (% en peso) de

	Olefinas alfa	89
20	Olefinas internas	7
	Diolefinas	2
	Hidrocarburos saturados	2

El ácido sulfónico resultante, compuesto en sustancia de ácido alquilsulfónico y sulfonas, se hidrolizó añadiendo 5 % de agua y calentando hora y media el baño de agua, a fin de reducir las segundas a ácidos alquilsulfónicos.

El ácido alquilsulfónico se mezcló con celulosa, en cantidad de 5 % de su peso. La celulosa tenía 92 % de contenido seco, un RI8 de 94,0 %, y un grado medio de polimerización de 855 unidades de glucosa. La mezcla se agitó a 25 °C durante doce horas; luego se añadió, agitando

30



339215

vigorosamente, trióxido de azufre en forma de mezcla de SO_3 a 2 % en gas, hasta obtener un grado de sulfatación de 115 % de la cantidad de SO_3 teóricamente requerida. La mezcla resultante de ácido sulfónico se neutralizó añadiendo a 25-30 °C solución de hidróxido sódico a 15 %.

5 De la suspensión obtenida se preparó una composición detergente que contenía 20 % de sulfonato de alquilo con celulosa sulfatada incluida, 40 % de tripolifosfato de sodio, 7 % de silicato de sodio, 24 % de sulfato de sodio, y el resto de agua.

10 Como composición comparativa, se preparó un detergente similar, sin celulosa sulfatada.

15 En pruebas de lavado con 5 g/lit de agua, empleando las composiciones detergentes citadas, en Terg-O-tómetro a 85 °C, durante 30 minutos, con 15° dH de dureza de agua y 50 rpm, y con 12 trapos de muestra de tejido de algodón artificialmente manchado, se obtuvo un resultado mucho mejor al usar el producto que contenía la celulosa sulfatada que con el no sulfonado de nuevo en presencia de celulosa. Las determinaciones de blancura dieron 86 % y 83 %, respectivamente. Añadiendo en el segundo caso 1 % de carboximetilcelulosa a la composición detergente, la blancura fue de 85 %, lo mismo que al añadir sulfato de celulosa preparado aparte.

EJEMPLO 9

25 Se efectuaron pruebas comparativas de lavado, en el primer caso con un producto preparado de acuerdo con la invención, y en el segundo caso con un producto obtenido mezclando una celulosa activada de tipo conocido (sulfato de celulosa Eastman) y el mismo sulfonato de dodecibenceno del primer caso. Para comparar, también se efectuaron pruebas con CMC.

30 1) 100 g. de ácido sulfónico (106 % SO_3) se cargaron con 16 g. de celulosa (Modo Silva, una celulosa viscosa, esponjada, con un valor



339215

DP de 1250) (DP = grado de polimerización) y se homogeneizaron. La mezcla se dejó en reposo durante 74 horas y luego se agitó con 150 g. de dodecilbenceno lineal y en el producto resultante se introdujo SO₃ agitando y enfriando hasta un contenido total de 105 % en SO₃. La sulfonación/sulfatación duró 310 minutos. El ácido se dejó en reposo durante unas 12 horas antes de neutralizarlo con NaOH.

El producto se probó luego como detergente en un Terg-O-tómetro sobre un tejido ensuciado artificialmente, a 85 °C y con agua de 15° dH de dureza.

10		Resultado del lavado % de contenido en negro eliminado por el lavado
	Dodecilbenceno sulfonado neutralizado	80,9
	Dodecilbenceno sulfonado neutralizado + 5 % CMC	86,3
15	Dodecilbenceno sulfonado neutralizado + 5 % de sulfato de celulosa	86,5

2) Se neutralizó con NaOH dodecilbenceno sulfónico lineal (106 % SO₃). Se añadió 5 % de sulfato de celulosa (Eastman del tipo de baja viscosidad y de media viscosidad), calculado sobre el contenido en ácido, y el resultado se homogeneizó.

20		Resultado del lavado % de contenido en negro eliminado por el lavado
	Ácido dodecilbenceno sulfónico lineal neutralizado	77,5
	Ácido dodecilbenceno sulfónico lineal neutralizado + 5 % CMC	82,1
25	Ácido dodecilbenceno sulfónico lineal neutralizado + 5 % de sulfato de celulosa Eastman de baja viscosidad	82,5
	Ácido dodecilbenceno sulfónico lineal neutralizado + 5 % de sulfato de celulosa Eastman de viscosidad media	82,0

Según resulta de los dos ejemplos, empleando el producto preparado de acuerdo con la invención, el contenido de negro eliminado por



el lavado se incrementó de 80,9 a 86,5, es decir, en 5,6 %.

5 Empleado sulfato de celulosa Eastman, el contenido de negro eliminado por el lavado aumentó de 77,5 a 82,5 y a 82,0 respectivamente, es decir, en 5 y 4,5 % respectivamente. Por consiguiente, el producto preparado de acuerdo con la invención presenta un efecto de lavado mejor.

Como puede verse en la Tabla, el efecto de lavado con el producto de acuerdo con la invención es enteramente comparable al efecto de lavado que se obtiene con el CMC de precio mucho más elevado.

10

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente :

15 1. - Procedimiento para preparar una composición que comprende compuestos orgánicos detergentes activos y una sustancia suspensiva de impurezas; caracterizado porque se trata con sulfonantes y/ó sulfatan-
tes celulosa activada mezclada con compuestos orgánicos que, una vez sulfonados y/ó sulfatados, tienen propiedades detergentes activas, y la mezcla resultante se neutraliza luego.

20 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa es del tipo de celulosa activada con ácido alquilaril-sulfónico.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa es del tipo de celulosa activada con ácido acético.

25 4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la celulosa es del tipo de celulosa activada con isopropanol.

5. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la celulosa tiene un RI8 de 85 % ó mayor con preferencia de más de 90 %, y un grado medio de polimerización de
30 500-1600, con preferencia de 800-900.



339215

6. - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por-
que la celulosa es acetato de celulosa, viscosa, celulosa de papel, ó
de algodón ó borra de algodón.

5 7. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque la sulfonación y/ó la sulfatación se
efectúan con trióxido de azufre gaseoso diluido con agua u otro medio
inerte.

10 8. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque los compuestos orgánicos son : a) hi-
drocarburos alquilarílicos con 8-30 átomos de carbono, 15 por término
medio, especialmente 10-12, en la cadena alquílica, que puede ser recta
ó ramificada; b) olefinas con 18-22 átomos de carbono; c) alcoholes
alifáticos con 8-22 átomos de carbono en la cadena alquílica, que pue-
de ser recta ó ramificada; d) ácidos grasos con 8-20 átomos de carbo-
15 no, sulfonables en la posición alfa; ó e) productos de adición obteni-
dos agregando uno ó varios óxidos de alquileo con 1-4 átomos de carbo-
no a sustancias hidrófugas, como alquifenoles con 8-30 átomos de car-
bono, especialmente 8-18, en la porción alquílica, que puede ser recta
ó ramificada, ó a alcoholes alifáticos con 8-22 átomos de carbono, ó a
20 mezclas de dos ó más de las sustancias mencionadas en los apartados a)
a e).

9. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque el tratamiento con sulfonantes y/ó sul-
fatantes se lleva a cabo en proceso continuo.

25 10. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque la mezcla resultante de sulfonar y/ó sul-
fatar se somete a desecación para obtener un producto seco.

11. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado por incorporar también a la composición produc-
tos de adición tales como polifosfatos, carbonatos, sulfatos y silicatos
30

339215⁸



de metales alcalinos.

12. - Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por incorporar productos de adición a la mezcla resultante de la sulfonación y/o sulfatación, y secar luego la mezcla.

5 13. - Procedimiento para preparar una composición que comprende compuestos orgánicos detergentes activos y una sustancia suspensiva de impurezas.

Esta memoria consta de diecinueve páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

28 MAR. 1987

P. A.