

AÑO _____

Expediente núm. _____

23 8555

23 8555



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE _____ **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** _____ **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

Paul FOURNIER, _____, de nacionalidad
francesa _____ domiciliado en 1 boulevard des Chutes Levie,
~~Marsella~~ Marseille, Bouches du Rhône, Francia. _____ núm. _____

por:

• Procedimiento para la fabricación de productos de limpieza".

Nº 4371

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref. 3831/2 - JP

23 8 5 5 5
=====

23 8 5 5 5

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de productos de
"limpieza".

=====

SOLICITANTE: PAUL FOURNIER, de nacionalidad francesa, domiciliado en
1 Boulevard des Chutes Lavie, MARSEILLE, Bouches du
Rhône, FRANCIA.

=====

El interés creciente prestado durante estos últimos años a los detergentes de síntesis o agentes tenso-activos, distintos de los jabones (sales alcalinas de los ácidos grasos), ha incitado a numerosos investigadores a

5. estudiar su presentación en forma de barras o panes, destinados a la limpieza o al uso doméstico, o de tocador, cuando estos detergentes se obtienen, por lo general, industrialmente en forma líquida, pastosa o pulverulenta.

Estas investigaciones se han efectuado sobre

10. productos cuya materia activa estaba constituida únicamente



por unos detergentes de síntesis, con excepción de sales de sodio de ácidos grasos, es decir, sobre compuestos mixtos sales de ácidos grasos detergentes de síntesis, en los que estaban presentes estos últimos en proporción variable, pero por lo general preponderante.

5.

En el primer caso, se ha recurrido ,por lo general, para obtener la consistencia deseada, al empleo de cargas o de cuerpos no detergentes, que actúan como aglutinantes o aglomerantes; el aspecto, el comportamiento al desgaste y la naturaleza de la espuma eran muy diferentes a los del jabón de menaje o de los jabones de tocador de buena calidad; la acción de tales productos sobre la epidermis era con frecuencia perjudicial.

10.

En el segundo caso (producto mixto: jabón detergente de síntesis), se ha recurrido, por lo general, a detergentes de síntesis pulverulentos en su origen, de modo que conserven en el compuesto final una consistencia conveniente; con el mismo objeto, cierto número de aditivos o de cargas, que tengan poco o ningún valor detergente, se han preconizado algunas veces en proporciones muy importantes.

15.

20.

La presente invención se ha ideado principalmente para tratar de remediar estos inconvenientes.

Tiene por objeto dicha invención, de un modo más particular, la obtención de productos de limpieza, sobre todo para el tocador y el menaje, en los que el constituyente exclusivo o que representa por lo menos un 80% en peso del producto calculado en estado anhidro, es una mezcla de sales esencialmente sódicas de ácidos grasos con, por lo menos, un detergente no ionógeno de la categoría de

25.

30.



Los productos de fijación de óxidos de alcoholeno inferiores sobre compuestos de, por lo menos, un hidrógeno móvil, estando constituidos los ácidos grasos totales, en razón de, por lo menos, un 88% para los ácidos grasos saturados y

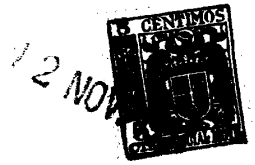
5. que comprenden para la mitad por lo menos de su peso, ácidos saturados que tengan de 12 a 14 átomos de carbono, mientras que el detergente o detergentes no ionógenos figuran en razón de 15 a 35% con relación a los ácidos grasos totales.

10. El calificativo "esencialmente sódicos" quiere dar a entender que las sales de ácidos grasos pueden estar en parte reducida en forma de sales de potasio, en la medida en que ello no resulte una blandura inaceptable para el producto.

15. Gracias a las particularidades de constitución que forman el objeto del presente invento, se pueden hacer entrar en la composición de los productos, detergentes no ionógenos, que considerados aisladamente se presentan, por lo general, en forma líquida o pastosa, a la vez que conservan para las barras o panes sólidos obtenidos, la firmeza, el aspecto y la resistencia al desgaste deseables.

20. Los detergentes particulares utilizados, es decir, los detergentes no ionógenos, ofrecen el particular interés de no ser perjudiciales para la piel de modo que, de un modo general, los productos que constituyen el objeto de la presente invención, ofrecen la ventaja de ejercer una acción menos desfavorable sobre la epidermis que los que contienen detergentes de otros tipos (por ejemplo, detergentes aniónicos) mezclados o no con el jabón.

25. La invención se relaciona más particularmente con los productos que responden a la definición anteriormente dada
- 30.



y en los que las sales sódicas de ácidos grasos son exclusivamente aquellas de los ácidos que tengan por lo menos 12 átomos de carbono; dicho de otro modo no existen sales de ácidos grasos de peso molecular relativamente bajo cuya acción agresiva respecto a la piel podría exacerbarse a consecuencia de la acción de penetración que causan los detergentes no ionógenos.

5. De un modo general, los productos que constituyen el objeto de la presente invención pueden obtenerse rigurosamente neutros o débilmente ácidos, gracias al poder dispersante elevado de los detergentes no ionógenos con respecto a los ácidos grasos libres; sus soluciones acuosas pueden, para proporciones convenientes de las bases utilizadas, tener una reacción neutra a la fenol-ftaleína;
10. gozan sin embargo, de un poder detergente y espumoso notable, y, por último, no forman precipitados grumosos de jabones de cal, cuando se empleen en agua muy caliza, aun a dosis reducidas (caso de los baños de aseo, por ejemplo).
15. Este último punto es particularmente importante para la higiene del cuerpo; la epidernis no queda sucia después de enjuagado, con jabones cálcicos o magnésicos; los aparatos sanitarios, bañeras o lavabos, permanecen perfectamente limpios después de haberse evacuado el agua jabonosa; por último, en el caso de ser utilizados para el lavado de la ropa, se evita la precipitación sobre las fibras de grumos voluminosos de jabones insolubles que, después de secado, tienen tendencia a provocar un color amarillento, un tacto áspero y polvoriento y husmo
20. de cuerpos grasos rancios.
- 25.
- 30.



La presente invención permite igualmente poner a disposición de los fabricantes de jabón, una materia prima de partida integral y homogénea, exenta de sales y de impurezas y que solo se precisa someterla a la acción de las bases saponificantes o neutralizantes que ellos emplean habitualmente para obtener, por procedimientos simples y eventualmente continuos, productos de elevada calidad que gozan de las propiedades particulares anteriormente expuestas.

5.

10.

La formación de los productos que constituyen el objeto del presente invento, puede efectuarse por cualesquiera de los métodos usualmente empleados por los fabricantes de jabones y de jabones de tocador y particularmente:

15.

a) - por colada en "mises" o en prensas refrigeradoras, cortado y formación (moldeado).

b) - por colocación en escamas, secado, trituración (con adiciones eventuales de perfumes, de colorantes, de suavizadores o de sinérgicos) - después rellenado y formación.

20.

c) - por cualesquiera métodos continuos de solidificación, secado y formación.

25.

Los ácidos grasos o los ésteres grasos de alcoholes o de polioles alifáticos utilizados para la constitución de los jabones esencialmente sódicos se elegirán de tal modo que la proporción de ácidos grasos a una o varias dobles uniones sea inferior a 12% de los ácidos grasos totales o que el índice de iodo no exceda de 10; la proporción de los ácidos grasos saturados será

30.

pues igual o superior a 88% de los ácidos grasos totales; la



suma de los pesos de ácido láurico (ácido saturado a 12 átomos de carbono) y mirístico (ácido saturado a 14 átomos de carbono) cuando los ácidos grasos provienen de grasas o de aceites naturales (es decir, que solo contienen ácidos en número par de átomos de carbono) representará como mínimo el 50% de los ácidos grasos totales, a fin de conferir a dichos compuestos un poder espumoso elevado y una solubilidad satisfactoria.

5. Se obtienen productos particularmente convenientes cuando la proporción mínima de ácidos grasos saturados es de 95% (en lugar de 88%).

10. Aun cuando es preferible y por lo general, más sencillo utilizar sales de ácidos grasos de origen natural, pueden también emplearse sales de ácidos grasos fabricados según los diversos métodos de síntesis bien conocidos.

15. Los detergentes de síntesis líquidos o pastosos que entran en la composición mixta, se eligen entre los cuerpos sin ion activo, obtenidos por la acción del óxido de etileno o del óxido de propileno sobre ácidos grasos ácidos resinosos o sus mezclas, alcohol-fenoles, mercaptanos, hidroxi-alcohol amidas o poliglicoles, pero más particularmente sobre alcoholes grasos que llevan por lo menos 8 átomos de carbono en su molécula. Están presentes en el producto en tal cantidad que representarán una proporción que variará de 15 a 35 partes en peso, expresadas en estado anhidro, por 100 partes de ácidos grasos presentes, salificados o libres. Los cuerpos sin ion activo, obtenidos a partir de alcoholes grasos que tengan de 10 a 20 átomos de carbono, son particularmente eficaces sin que su empleo excluya el de los cuerpos que se derivan de otros compuestos

20.

25.

30.



con hidrógeno móvil en el sentido indicado anteriormente, Estos cuerpos dan lugar, durante el empleo de los ácidos o ésteres grasos precitados como materias primas de la parte "jabón" a compuestos mixtos de buena consistencia,

5. dotados de un poder espumoso y dispersante para los jabones de cal muy satisfactorio. El número de las moléculas de óxido de etileno o de propileno a fijar durante la preparación del cuerpo no iónico sobre una molécula de cuerpo de hidrógeno móvil se elige, de preferencia, de tal modo que sea igual al mínimo de la mitad y, como máximo al doble del número de átomos de carbono presentes en la molécula de dicho cuerpo de hidrógeno móvil.
- 10.

Los productos que constituyen el objeto de la presente invención pueden, además de los jabones esencialmente sódicos y los detergentes no ionógenos, encerrar otros diversos ingredientes, conocidos, tales como suavizadores para la epidermis (por ejemplo, el alcohol estearílico) sinérgicos de espuma, ácidos orgánicos o grasos, monovalentes o polivalentes (por ejemplo, los ácidos cítrico, bórico, tártrico, láctico, láurico, mirístico, palmítico, estérico etc. libres o salificados, derivados solubles de la celulosa, (por ejemplo, la carboximetil celulosa) secuestrantes (por ejemplo, sales de ácido etileno-diamino-tetracético), jabones metálicos insolubles o poco solubles en agua (jabones de calcio, de cinc o de aluminio), antisépticos o desinfectantes; sin embargo, muchas veces estos ingredientes no son indispensables para el buen comportamiento general de los productos definitivos, de los que solo serán constituyentes menores y en proporción será inferior, en total, al 20% en peso del producto considerado en estado anhidro.

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Aparte de estos ingredientes eventualmente añadidos y el agua, que puede proceder de la humedad de ciertos constituyentes, a los productos que constituyen el objeto de la presente invención no es preciso añadirles cargas inertes.

5. La materia de partida integral y homogénea que permite preparar directamente el producto, por simple acción de bases saponificantes o neutralizantes, puede obtenerse ya sea por mezcla de diversos constituyentes, o ya sea por transformaciones químicas sucesivas, eventualmente en continuo, de cuerpos grasos naturales de partida, según resaltará del Ejemplo 1.

EJEMPLO 1 -

15. Se somete a una transesterificación alcalina, por los procedimientos conocidos, aceite de copra por una parte y aceite de palma por otra parte; se forma una mezcla de:

20. 1000 partes en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos totales de Copra, y
200 partes en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos de palma así obtenidos.

25. y se hidrogena a baja presión, en presencia de níquel reducido, hasta hacer descender el índice de yodo medio a 5: se rectifica en vacío el producto parcialmente hidrogenado para eliminar los ésteres que tienen menos de 12 átomos de carbono en su molécula. Se obtienen así 1050 partes de ésteres metílicos mixtos que tienen aproximadamente la composición centesimal siguiente:

30. Termina en C¹² 46,5 %
Termino en C¹⁴ 16 %



Termino en C ¹⁶	16,5 %
Termino en C ¹⁸	
Termino en C	21 %

El peso molecular medio de estos ésteres es de 246 y su índice de yodo medio de 5,7 alrededor.

5. Se les somete a una hidrogenolisis parcial en continuo, a una temperatura y a una presión respectivamente superiores a 200° y a 200 atm. y reguladas, lo mismo que la velocidad volumétrica de paso sobre un catalizador fijo cromo/cobre/carbón activo, de tal modo que 10% solamente de los ésteres, o sea 105 partes en peso se transforman en alcoholes grasos correspondientes.

La mezcla bruta que sale de la hidrogenolisis tiene la constitución siguiente:

- | | | |
|-----|-----------------------------------|---------------------|
| 15. | Esteres metílicos | 945 partes en peso. |
| | Alcoholes grasos correspondientes | 93 " " " |
| | Metanol liberado | 13,6 " (alrededor) |

Se expansiona esta mezcla por debajo de 10 atmósferas y se la refrigera a 170°; luego se elimina el metanol libre y después una adición bajo presión de 1 a 2 partes de sosa cáustica diluidas en 5 partes de alcohol láurico se fija sobre la masa, colocada en un reactor apropiado, 160 partes en peso de óxido de etileno.

El producto final tiene la composición aproximada siguiente:

- | | | |
|-----|--|---------------------|
| 25. | - Esteres metílicos (índice de saponificación 227,6) | 945 partes en peso. |
| | - Eteres poliglicolicos de alcoholes grasos (con alrededor de 8 moléculas de óxido de etileno) | 258 partes en peso |

30. Después que se ha neutralizado con ácido acético la sosa utilizada como catalizador durante la oxi-etilación el producto se presenta en forma de un líquido claro y



transparente en caliente o de un cuerpo untoso y pastoso en frío. Constituye una excelente materia de partida completa y homogénea para la preparación de productos según la presente invención.

5. EJEMPLO 2 -

Se introduce en un autoclave con doble envoltura de vapor provisto de un agitador eficaz:

10. 1000 partes en peso del producto obtenido según el ejemplo 1. Se le calienta a 60° después se inyecta por medio de una bomba y progresivamente, en la masa agitada:

415 partes en peso de lejía de sosa a 31% de NaOH mientras que se eleva progresivamente la temperatura.

15. La saponificación de los ésteres presentes es prácticamente total después de 3 horas a 105°; durante este tiempo se hace descender periódicamente la presión generada en el autoclave por el metanol liberado por la reacción y por un poco de vapor de agua; se condensan los vapores así expulsados con objeto de recuperar el metanol; eventualmente se efectúa un recalentamiento a presión superior a 20. 105° con objeto de conseguir la eliminación del metanol.

25. La mezcla de jabón y de compuesto tenso-activo que queda en el aparato puede colarse en moldes o enviarse a una prensa refrigeradora, y después cortarse y moldearse. Como es reducidamente alcalino a la fenolftaleína, se le puede también neutralizar o hacerle ácido, por ejemplo mediante adición de 50 kg. de ácido esteárico puesto a 100° con fuerte agitación, permaneciendo el jabón ácido homogéneo gracias a la presencia del compuesto tenso-activo.

EJEMPLO 3 -

30. Se pone a la temperatura de fusión y se agita una



mezcla de:

	400	partes	en	peso	de	ácido	láurico	técnico	a	90%	de	pureza
	300	"	"	"	"	"	mirístico	a	90%	de	pureza	
	50	"	"	"	"	"	palmítico	"	"	"	"	
5.	100	"	"	"	"	"	oleico	"	"	"	"	
	150	"	"	"	"	"	esteárico	"	"	"	"	
	40	"	"	"	"	"	dietanolamida	del	ácido	láurico		
	40	"	"	"	"	"	de	alcohol	estearílico	técnico		
10.	280	"	"	"	"	"	de	un	compuesto	tensio-activo	no	ionógeno.

Los ácidos grasos utilizados tienen un índice de éster inferior a 1 y un índice de ácido medio de 241,5.

El compuesto tensio-activo no ionógeno se ha obtenido por fijación del óxido de etileno en la proporción molecular de 11:1 sobre una mezcla equimolecular de alcohol láurico y de alcohol cetílico por partes moleculares iguales (pureza de los alcoholes técnicos 90%). La dietanolamida del ácido láurico se utiliza como estabilizante de la espuma y del poder detergente y el alcohol estearílico como suavizante para la epidermis y como sobregrasiento.

El producto obtenido es un líquido homogéneo y claro en caliente y una pasta untuosa en frío. Se puede envasar en recipientes o en cisternas calorifugadas o recalentadas con destino a las jabonerías; constituye una materia prima de elección para obtener productos según el presente invento por neutralización total o parcial por medio de sosa cáustica a la que eventualmente se añade un poco de potasa cáustica.

EJEMPLO 4 -

30. En un malaxador resistente a los ácidos grasos, calorifugado, equipado para la agitación de productos espesos y provisto de un serpentín o de una doble envoltura de calefacción y de refrigeración, se ponen 1000 partes en peso de la mezcla definida en el ejemplo 3 a 70°.

35. Se pone el malaxador en movimiento y se introducen



progresivamente 350 partes en peso de lejía de sosa a 31% de NaOH, no carbonatada y que se ha tenido cuidado de calentar previamente a 50 y 70°.

5. La velocidad a que se vá introduciendo la sosa y la temperatura se regulan de modo que la masa de reacción no alcance nunca los 100°.

10. Después de haberse introducido la totalidad de la sosa, la masa se agita aún a 5 a 10 minutos y puede, o bien colarse en "mises" o moldes, o dirigirse hacia unas prensas de refrigeración; el producto después de solidificación se corta y moldea.

15. La adición de sosa puede efectuarse igualmente en continuo, por medio de bombas dosificadoras o en una instalación continua o discontinua, mantenida a presión, lo cual permite exceder la temperatura de 100° y obtener así una masa de reacción más móvil.

20. De igual modo, la masa de reacción puede, en lugar de refrigerarse en moldes o en prensas, dirigirse a las instalaciones habitualmente utilizadas en la fábrica de hacer jabón modernas y que permiten sucesivamente reducir el grado de humedad del producto tratado, dividirlo en copes o fragmentos, después de haberle añadido eventualmente perfumes, colorantes o sobre-engrasadores y darle la forma de barras o panes; sin embargo, se puede emplear también para estos diversos tratamientos, los útiles clásicos y discontinuos de las fábricas de jabón.
- 25.

30. El compuesto mixto obtenido en el presente ejemplo, está exento de álcali libre (con este objeto se ha empleado deliberadamente una cantidad restringida de sosa); goza, sin embargo de un poder detergente muy



superior al de los jabones ordinarios, con un contenido igual en principios activos y no forma precipitados grumosos de jabones calcáreos cuando se consume en cantidades habituales para el lavado de la ropa o los lavados de aseo, en agua dura, por ejemplo a 30^o hidrotimétricos.

5.

La invención no se limita, como es natural, a los ejemplos anteriormente indicados, que están destinados únicamente a ilustrarla; por lo que afecta al ejemplo 1, deberá hacerse observar que, de un modo general, se efectuará la hidrogenación parcial de los ésteres resultantes de la transesterificación hasta el punto en que el índice de **iodo** no es superior a 10%.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 13 de Noviembre de 1956 n^o 725.627, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento para la fabricación de productos de limpieza"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

25.

1^o.- Procedimiento para la fabricación de productos de limpieza, más especialmente de productos de limpieza sólidos y compactos, en particular para el tocador y el menaje, caracterizándose por el hecho de que

30.



como constituyente exclusivo o que por lo menos representa el 80% en peso del producto calculado en estado anhidro, se utiliza una mezcla de sales esencialmente sódicas de ácidos grasos con, por lo menos, un detergente no ionógeno de la

5. categoría de los productos de fijación de óxidos de alcoholeno inferiores sobre compuestos de por lo menos un hidrógeno móvil, estando constituidos los ácidos grasos totales a razón de por lo menos 88%, por ácidos grasos saturados y que comprenden, para la mitad, por lo menos de su peso, ácidos saturados que tengan de 12 a 14 átomos de carbono, mientras que el detergente o detergentes no ionógenos figuran en razón de 15 a 35% con relación a los ácidos grasos totales.

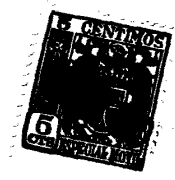
10. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que las sales esencialmente sódicas de ácidos grasos son las de los ácidos que tengan todas por lo menos 12 átomos de carbono en su molécula.

15. 3º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, o la reivindicación 2ª, caracterizándose por el hecho de que las sales esencialmente sódicas de ácidos grasos, son las de los ácidos que figuran en cuerpos grasos naturales, que pueden, si se precisa, hidrogenarse y llegado el caso, privarse de las fracciones a menos de 12 átomos de carbono.

20. 4º.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizándose por el hecho de que los detergentes no ionógenos tienen un número de radicales de óxido de alcoholeno que es por lo menos la mitad y a todo más el doble del número de átomos de carbono del radical del compuesto de hidrógeno móvil.

25. 5º.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizándose por

- 30.



el hecho de que los detergentes no ionógenos son productos de fijación de óxido de etileno o de óxido de propileno sobre alcoholes que posean por lo menos 8 átomos de carbono.

6º.- Procedimiento, según cualquiera de las

- 5. reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizándose por el hecho de que se somete una materia grasa natural a una transesterificación alcalina, se hace experimentar a la mezcla de ésteres obtenidos una hidrogenación parcial para hacer descender el índice de yodo a 10 o a un valor
- 10. menor y llegado el caso se destila para eliminar los ésteres que tengan menos de 12 átomos de carbono, se somete la mezcla así tratada a una hidrogenólisis parcial, a fin de transformar una parte de los ésteres en alcoholes grasos y se hace actuar al óxido de etileno o al óxido
- 15. de propileno con objeto de fijar el número deseado de moléculas sobre los alcoholes grasos.

7º.- Procedimiento para la fabricación de productos de limpieza; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

12 NOV. 1957

PAUL FOURNIER.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P.P