

AÑO 1959.

Expediente núm.



247547

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

247547

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

UNILEVER, N.V., de nacionalidad

holandesa domiciliado en ROTTERDAM (Holanda)

calle de Museumpark, núm. 1

por:

"MÉTODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DETERGENTES"

Nº 12183

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



247547

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "METODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DETERGENTES"
a favor de la firma holandesa UNILEVER, N.V., domiciliada en
ROTTERDAM (Holanda), Museumpark, 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a composiciones detergentes
que contienen inhibidores de corrosión.

5. Ciertos metales y aleaciones, notablemente el zinc,
aluminio y hierro galvanizado, tienden a quedar fuertemente
corroídos cuando se encuentran en contacto con soluciones acu-
sas de ciertas substancias. La corrosión de tales metales y
aleaciones es particularmente marcada cuando se utiliza solu-
ciones acuosas que contienen fosfatos condensados y per-com-
puestos acuosolubles, tales como por ejemplo, perborates de
10. metales alcalinos. Tales soluciones pueden contener detergen-



247547

- tes sintéticos y otros ingredientes añadidos usualmente a composiciones detergentes. La corrosión también puede ser causada por otras soluciones detergentes acuosas, tales como aquellas que contienen sales de ácidos sulfónicos orgánicos o de ácidos alquil-sulfúricos que tienen propiedades detergentes y per-compuestos, incluso si no están presentes fosfatos condensados. Esta es una seria desventaja ya que tales metales y aleaciones son empleados frecuentemente en la construcción de máquinas y utensilios lavadores en los que se utiliza tales soluciones. Las partes metálicas de estas máquinas y utensilios frecuentemente pierden de 3 a 10 g por metro cuadrado durante el uso normal con una solución que contiene la cantidad usual de una composición detergente que contiene perboratos, quedando las máquinas y utensilios gravemente gastados en 1/2 y 1 año de uso regular.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ahora se ha encontrado que esta tendencia a corroer los metales y aleaciones puede ser reducida incorporando ciertos compuestos de metales del grupo IVb del Sistema Periódico de los Elementos, por ejemplo aquellos del titanio, zirconio y torio. Más particularmente, se ha encontrado que las sales de estos metales reducen grandemente la tendencia de las composiciones de lavado que contienen per-compuestos tales como el perborato sódico a corroer los metales como el zinc, aluminio y hierro galvanizado.
- 20.

- La presente invención proporciona, por tanto, una composición substancialmente exenta de jabón y sólida que contiene un per-compuesto tal como perborato sódico y, como inhibidor de corrosión, un compuesto de un metal del Grupo IVb del Sistema Periódico de Elementos, en particular una sal de titanio, zirconio o torio. La expresión "Grupo IVb del Sistema Periódico
- 25.
- 30.



247547

de Elementos", se refiere a aquel grupo de elementos, a veces conocido como el sub-grupo del grupo IV del Sistema Periódico, que incluye el titanio, zirconio, hafnio y torio.

Los compuestos que han resultado ser útiles incluyen:

5. a) compuestos inorgánicos simples y complejos, por ejemplo halogenuros de titanio, sulfato de titanio, hidróxido de titanio, fluoruro de potasio-titanio, nitrato de zirconio, sulfato de zirconio, oxiclорuro de zirconio, sulfato/silicatos de sodio-zirconio, fluoruro de amonio-zirconio y nitrato de torio, y
10. b) compuestos orgánicos, por ejemplo oxalato de potasio-titanio.

- Por razones prácticas se prefiere utilizar los compuestos más fácilmente obtenibles tales como, por ejemplo, el fluoruro de potasio-titanio y el nitrato de zirconio.
- 15.

- Se supone que los compuestos de la invención ejercen su efecto anticorrosivo formando una capa de cubrición que consiste esencialmente en hidróxido de metal parcialmente deshidratado sobre el metal a proteger. La mayoría de los compuestos metálicos a utilizar son estables únicamente bajo condiciones ligeramente ácidas, y forman hidróxidos de metal coloidales bajo condiciones alcalinas. Bajo las condiciones que predominan en las soluciones de las composiciones detergentes durante el uso, esto es a un pH relativamente alto de, digamos, 9
- 20.
 - 25.
 - 30.
- a 11, y a temperaturas relativamente elevadas de, por ejemplo, 70 a 110°C, los hidróxidos de metal disueltos coloidalmente se vuelven insolubles por deshidratación parcial y se adhieren apretadamente al metal a proteger. Se ha encontrado que bajo tales condiciones el hidróxido de metal parcialmente deshidratado se forma de preferencia sobre la superficie del metal a



247547

proteger y, según se supone, esto es debido al elevado pH que predomina en esta superficie a causa de la reacción catódica: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4 OH^-$. Por tanto, se considera importante

5. el cuidar que el compuesto metálico no forme el hidróxido de metal parcialmente deshidratado e insoluble en un grado substancial antes de ponerse en contacto con el metal a proteger. Como que las composiciones detergentes a menudo son preparadas por secado mediante atomización de una lechada en un gas caliente no es recomendable, por tanto por regla general, añadir el compuesto de metal anticorrosivo a la lechada demasiado tiempo antes del secado por atomización, ya que entonces se puede producir una descomposición en un grado demasiado grande.
- 10.

El compuesto de metal anticorrosivo puede ser añadido con éxito a la solución detergente a punto de ser utilizada y la invención, por consiguiente, también comprende el lavado de textiles con una solución que contiene un per-compuesto y un compuesto de un metal del Grupo IVb del Sistema Periódico de los Elementos, tal como titanio, zirconio o torio, y la preparación de tales soluciones.

- 15.
20. El compuesto metálico anticorrosivo también puede ser añadido con éxito a la composición detergente después de que ésta ha sido secada por atomización o preparada por cualquier otra manera conocida. También se ha encontrado que el compuesto metálico anticorrosivo puede ser disuelto o suspendido con éxito, por ejemplo con ayuda de carboximetilcelulosa-sodio o un agente de suspensión similar, en un medio acuoso a temperatura normal o ligeramente incrementada, y mezclado con una lechada de los otros ingredientes de la composición justamente antes del secado por atomización; bajo estas circunstancias la
- 25.
30. descomposición del compuesto metálico anticorrosivo es despre-



247547

ciable.

Entre las composiciones detergentes más importantes de uso general, se encuentra aquellas que contienen fosfatos condensados y acuosolubles. Tales fosfatos condensados pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de fosfatos condensados son los tripolifosfatos $Me_5P_3O_{10}$, en la cual Me significa un metal alcalino o amonio, incluyendo los tripolifosfatos pentasódico, pentapotásico y penta-amónico; los pirofosfatos $Me_4P_2O_7$, tales como pirofosfatos tetrasódico, tetrapotásico y tetra-amónico; y los metafosfatos $(MePO_3)_n$, tales como los hexametafosfatos sódico, potásico y amónico.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención contienen detergentes exentos de jabón, orgánicos y sintéticos, con o sin fosfatos condensados acuosolubles. En muchos casos, los compuestos de acuerdo con la presente invención presentan una incrementada acción inhibidora de la corrosión en presencia del fosfato condensado y del detergente. Los detergentes exentos de jabón, orgánicos y sintéticos pueden incluir detergentes aniónicos tales como las sales acuosolubles de los ácidos sulfónicos orgánicos y de los ácidos alquil-sulfúricos que tengan propiedades detergentes. Ejemplos de tales detergentes aniónicos son los sulfonatos de alquilarilo tales como los sulfonatos de dodecibenceno, los sulfonatos de amidoalcano tales como la metil-taurida sodio-palmitica, sulfonatos alifáticos, sales de ésteres del ácido sulfúrico con alcoholes alifáticos que contienen 10 a 18 átomos de carbono, sales de ésteres y éteres del ácido isetiónico, y sales de ésteres sulfúricos de los monoglicéridos de los ácidos grasos. También se puede emplear detergentes no-iónicos tales como los productos de con-



247547

densación del óxido de etileno y del óxido de propileno con alquil-fenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos o mercaptanes, o las mono- y dialcanolamidas de ácidos grasos y mezclas de éstos con detergentes aniónicos. Se puede utilizar también

5. jabones. Los per-compuestos que pueden ser utilizados incluyen peróxidos, perboratos, percarbonatos, persulfatos, perfosfatos y perpirofosfatos, particularmente las sales de metales alcalinos.

10. Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen fosfatos condensados acuosolubles, detergentes exentos de jabón, orgánicos y sintéticos, y per-compuestos, pueden contener de 5 a 50% en peso de la composición, de fosfato condensado acuosoluble, de 5 a 40%, en peso de la composición, de detergente exento de jabón, orgánico y sintético, y de 1 a 25%,
15. en peso de la composición, de per-compuesto, siendo el resto otros rellenos y materiales inertes.

20. Adiciones que pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención como rellenos o extensores, son, por ejemplo, los sulfatos, cloruros, silicatos, boratos, carbonatos y ortofosfatos de metales alcalinos, y materiales orgánicos tales como almidón, sales de carboximetilcelulosa, agentes blanqueadores ópticos fluorescentes, y estabilizantes para los per-compuestos tales como silicatos de magnesio, hidroxiquinolina, sales del ácido nitrilotriacético y del ácido etilendiamintetra-acético, orto-tolilbiguanida, etc.
25.

30. La cantidad de compuesto a utilizar de acuerdo con la invención debe ser suficiente para proporcionar la inhibición de la corrosión cuando la composición es utilizada en su manera normal, por ejemplo a las concentraciones de lavado convencionales. Se puede utilizar una cantidad del compuesto corres-



247547

pondiente a 0.02 a 3%, preferiblemente alrededor de 0.5%, del metal del Grupo IVb del Sistema Periódico, en peso de la composición detergente.

El siguiente ejemplo ilustra la invención:

5. EJEMPLO 1.

Se prepara varias soluciones cada una de las cuales tiene 4.3 g de una composición detergente que contiene:

	silicato alcalino de sodio (100%)	6%
	sulfonato de dodecibencen-sodio (100%)	21%
10.	sulfato sódico anhidro	25%
	perborato sódico tetrahidratado	9.5%
	una mezcla de pirofosfato sódico anhidro y tripolifosfato sódico	38.5%

15. junto con una cantidad de compuesto metálico tal como se indica en la Tabla I, disuelta en 1 litro de agua destilada. En cada solución se coloca un trozo plano de hierro galvanizado con una superficie de 9 x 10 cm y galvanizado para poseer una capa de zinc de 300 a 700 g/m². La solución es calentada a 98-100°C durante 1 hora, mantenida durante 15 minutos a esta temperatura y luego enfriada lentamente a 45°C durante 2 horas.
20. El trozo de hierro galvanizado es sacado entonces, frotado con un paño blando para eliminar los productos de corrosión adherentes, secado y pesado. El experimento es repetido 10 veces con cada solución y se calcula la pérdida promedio de zinc por experimento, en g/m². Los resultados obtenidos con diferentes
25. compuestos metálicos están relacionados en la Tabla I.



247547

T A B L A I

<u>mg/l de metal</u>	<u>añadido como</u>	<u>pérdida de peso en g/m² por experimento</u>
0	--	6.5
4.5	K_2TiF_6	3.2
9	K_2TiF_6	3.0
6	$K_2TiO(C_2O_4)_2$	3.6
12.5	$Zr(SO_4)_2$	4.5
25	$Zr(SO_4)_2$	3.0
25	$ZrO Cl_2$	3.0
25	$Zr(NO_3)_4$	3.0
5	$Th(NO_3)_4$	4.0
25	$Th(NO_3)_4$	1.7

E J E M P L O 2.

- a) Se obtiene un polvo detergente A preparando una lechada de
- | | |
|--|--------|
| silicato sódico alcalino (100%) | 60 g. |
| 5. sulfonato de dodecibencen-sodio (100%) | 210 g. |
| sulfato sódico anhidro | 250 g. |
| perborato sódico tetrahidratado | 95 g. |
| una mezcla de pirofosfato sódico anhidro y tripolifosfato sódico | 385 g. |
| 10. fluoruro de potasio-titanio | 2 g. |

y se seca subsiguientemente por atomización la lechada así obtenida.

- b) Se obtiene un polvo detergente B preparando una lechada de



247547

- silicato sódico alcalino (100%) 60 g.
- sulfonato de dodecibencen-sodio (100%) 210 g.
- sulfato sódico anhidro 250 g.
- perborato sódico tetrahidratado 95 g.
- 5. una mezcla de pirofosfato sódico anhidro y tripolifosfato sódico 385 g.

mezclando en esta lechada una papilla que contiene 2 g de fluoruro de potasio-titanio y secando por atomización inmediatamente después de dicho mezclado la papilla así obtenida.

- 10. De ambos polvos detergentes se disuelve 4.3 g, cada uno de ellos, en 1 litro de agua destilada.

El ensayo con trozos de hierro galvanizado según se ha descrito en el Ejemplo 1, es llevado a cabo de una manera idéntica. Los resultados obtenidos con los polvos detergentes preparados de modo distinto están indicados en la Tabla II.

T A B L A II

<u>Polvo detergente</u>	<u>mg/l de metal</u>	<u>pérdida de peso en g/m² por experimento</u>
A	9	4.5
B	9	3.1

- 15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo
- 20. ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



247547

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad inglesa número 4512/58 del 11 de Febrero de 1958.

5. 1. Método para la preparación de composiciones detergente substancialmente exentas de jabón y sólidas, que contienen un per-compuesto, c a r a c t e r i z a d o porque se incorpora en la composición una pequeña cantidad, usualmente de 0.02 a 3%, preferiblemente alrededor de 0.5% en peso, calculado sobre la composición detergente seca, de un metal del
10. Grupo IVb del Sistema Periódico en forma de una sal o una sal compleja, por mezclado del compuesto metálico con una lechada de los otros ingredientes de la composición, seguida inmediatamente por secado mediante atomización de la lechada así formada.
15. 2. Método según la reivindicación 1, para la preparación de composiciones detergentes substancialmente exentas de jabón, sólidas, semi-sólidas o líquidas, que contienen un per-compuesto y, en caso deseado, fosfatos condensados, caracterizado porque se añade una pequeña cantidad, usualmente de 0.2
20. a 3%, preferiblemente 0.5% en peso, calculado sobre la composición detergente seca, de un metal del grupo IVb del Sistema Periódico en forma de una sal o sal compleja, a la composición detergente dispuesta para el uso.
25. 3. Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto metálico es fluoruro de potasio-titanio.

247547



4. Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto metálico es nitrato de zirconio o de torio.

5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada contiene un fosfato condensado.

6. Método para la preparación de composiciones detergentes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 11 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Barna. para Madrid, a 10 de Febrero de 1959

U N I L E V E R N.V.

P.a.

JOSÉ ISIDRO MARILLAS
P. S.