



26 86 5 3

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
DETERGENTES ABRASIVAS", a favor de la firma española
COMERCIAL HENKEL, S.A., residente en Barcelona, calle de
Balnes, nº 105.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos agentes de
limpieza abrasivos, sensiblemente secos y bajo forma par-
ticular. Se refiere más particularmente a agentes de limpie-
za de este tipo que proveen propiedades de limpieza y de
bruñido de metales.

5.

Se utilizan corrientemente desde hace años agentes
de limpieza abrasivos domésticos para limpiar los objetos de
porcelana barnizada (recubiertos de barniz) y otras superfi-
cies vitrificadas. Estos mismos agentes de limpieza se han
utilizado en una cierta medida para limpiar y pulir objetos

10.



26 86 5 3

metálicos, tales como los fondos de la vajilla de cobre deslustrado. Sin embargo los agentes abrasivos de limpieza existentes hasta el presente no satisfacían más que relativamente para el bruñido de los metales por el hecho de que su eficacia de limpieza se apoya poco más o menos exclusivamente sobre su acción abrasiva.

5.

La presente invención tiene por objeto un agente de limpieza abrasivo que manifiesta no solamente mejores propiedades de limpieza de superficies cerámicas barnizadas sino también una aptitud para limpiar y bruñir rápida y fácilmente las superficies metálicas deslustradas.

10.

El agente abrasivo de limpieza esencialmente seco, según la invención bajo forma particular consiste esencialmente en una proporción principal de una materia abrasiva silicosa mineral insoluble dentro del agua, una N-cloro-imida heterociclica y un compuesto detergente orgánico estable en presencia de la citada imida.

15.

Los constituyentes abrasivos de los agentes de limpieza según la invención son bien conocidos y comprenden materias silicosas, tales como de sílice, feldespatos, piedra pómez, cenizas volcánicas, tierra de diatomeas, bentonita, talco, y mezclas de estas materias. Estos agentes abrasivos pueden variar de duración y de dimensión particular y la elección de una composición particular es mandada generalmente por el uso considerado para el producto. La dimensión de las partículas puede variar entre 420 y 30 micras. Así, una dimensión particular entre 420 y 180 micras puede convenir para la fabricación de un polvo para fregar las baldosas del suelo y de cerámica pero no es conveniente para los objetos de mármol fino o cristal que exigen un abrasivo suave que no

20.

25.

30.



26 86 5 3

raya de una dimensión particular aproximada a 75 micras. Para las aplicaciones generales, es preferible utilizar sílice o feldespatos de diverso grano de finura, siendo estas materias relativamente duras y dando un producto más blanco. En general estos abrasivos deben ser de una dimensión particular de 150 micras a lo sumo y de preferencia de 75 micras a lo sumo para la mayor parte de la composición.

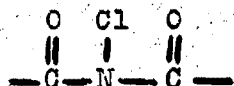
5.

La concentración del abrasivo es de por lo menos del 50% aproximadamente y de preferencia entre el 60 y 95% en peso del agente de limpieza.

10.

Las N-cloro-imidas heterocíclicas de la composición según la invención son imidas cíclicas que tienen de 4 a 6 anillos dentro de su base y se caracterizan por la estructura siguiente:

15.



dentro de la cual el nitrógeno que suministra el electrón, es activado doblemente a un estado fuertemente ácido por efecto de la proximidad de dos grupos carbonílicos electropositivos. Estas N-cloro-imidas son productos conocidos que se preparan habitualmente por paso de cloro gaseoso dentro de una solución acuosa alcalina de la imida madre. Compuestos apropiados para la aplicación dentro de las composiciones según la invención son los derivados clorados nitrogenados del ácido cianúrico (por ejemplo los ácidos mono-, di- y triclorocianúricos) y de la hidantoina, como la N-cloro-succinimida, la N-cloro-malonimida, la N-cloro-ftalimida y la N-cloro-naftalimida. En general es preferible utilizar las imidas que contienen varios átomos de nitrógeno que llevan

20.

25.

26 86 5 3



- cloro, tales como el ácido triclorocianúrico, el ácido diclorocianúrico y las N-cloro-hidantoinas. N-cloro-hidantoinas apropiadas son la 1.3- dicloro - 5.5 - dimetil - hidantoina, la N- mono-cloro-C.C - dimetil -hidantoina, el metileno - bis(- N-cloro- C.C-dimetil-hidantoina), la 1.3- dicloro - 5 - dimetil - 5 - etil - hidantoina, la 1.3 - dicloro - 5.5 - diisobutil - hidantoina, la 1.3- dicloro - 5 - metil - 5 - n - amilhidantoina, etc. Se da preferencia especialmente al ácido triclorocianúrico que, bajo una de sus formas taotómeras, se caracteriza por tres enlaces N-cloro - imida.
- 5.
- 10.

- Estas N- cloro-imidas, asociadas dentro de las presentes composiciones, producen composiciones abrasivas de limpieza nuevas, que se conservan largo tiempo y que, disueltas mediante agua para su empleo, poseen un poder detergente y bruñidor de los metales excepcionalmente elevados así como propiedades oxidantes, esterelizantes y germicidas.
- 15.

- Las N-cloro-imidas son muy eficaces en cantidades relativamente débiles, normalmente de 0,1 a 10 % y de preferencia entre 0,2 a 5% de la composición total.
- 20.

- El tercer ingrediente esencial de los agentes de limpieza abrasivos según la invención es un detergente orgánico estable en presencia de N-cloro-imidas, consideradas. Estos detergentes orgánicos pueden ser de caracter aniónico, catiónico o no iónico. Cuando estos detergentes aun líquidos en su forma normal, como ocurre en general en los agentes no iónicos se les puede preparar bajo una forma sólida particular tras adsorción bajo tierra de diatomeas u otros agentes similares según procedimientos conocidos.
- 25.

- Como ejemplos de compuestos detergentes aniónicos
- 30.



26 86 5 3

que entran dentro del ámbito de la invención se pueden mencionar los jabones, los detergentes sintéticos sulfatados y sulfonados, especialmente los detergentes aniónicos que tengan de 8 a 26 átomos de carbono dentro de la molécula y, preferentemente de 12 a 22.

5.

Los jabones son generalmente las sales solubles dentro del agua de los ácidos grasos superiores saturados y de mezclas de estos ácidos.

10.

Los compuestos detergentes sulfatados y sulfonados son igualmente bien conocidos y pueden prepararse a partir de materias orgánicas apropiadas aptas para la sulfonación (sulfonación verdadera y/o sulfatación). Entre el gran número de sulfatos y sulfonatos apropiados, se prefiere utilizar los sulfatos y sulfonatos que tienen alrededor de 8 a 22 átomos de carbono y los sulfonatos alquilo-aromáticos.

15.

Los sulfonatos alquiloaromáticos pueden tener una estructura mono o polinuclear. Más particularmente, la base aromática puede derivar del benceno, del tolueno, del xileno, del fenol, de cresoles, de éteres fenólicos, del naftaleno, de derivados de la base fenantrena, etc. Se ha probado igualmente que el grupo alquilo puede variar del mismo modo. Es así, por ejemplo, que el grupo alquilo puede ser a cadena recta o a cadena ramificada y puede consistir en radicales tales como dodecilo, pentadecilo, octilo, nonilo, decilo, cerilo, en radicales alquilo mixtos provenientes de materias grasas, de olefinas, de parafinas crujientes y de polímeros de monoolefinas inferiores. Aunque el número de grupos ácidos sulfónicos presentes sobre la base pueda variar, habrá usualmente uno para conservar en tanto que sea posible un

20.

25.

30.



26 86 5 3

equilibrio entre las partes hidrófilas e hidrófobas de la molécula.

5. Ejemplos más específicos de detergentes constituidos por sulfonatos aromáticos son los sulfonatos de naftaleno propilado, los fulfonatos de naftaleno para sustituyentes mixtos de butilo, los sulfonatos de tetrahidronaftaleno, los diversos butil-difenil-sulfonatos y los fenil-fenol-sulfonatos. Es sin embargo preferible utilizar los sulfonatos aromáticos para sustituyentes alquilo superiores en lugar de
10. detergentes para sustituyentes alquilo inferiores. Ejemplos tipo de esta clase preferida son los compuestos del tipo de los alquilo-bencenos dentro de los cuales el grupo alquilo contiene por lo menos 8 de preferencia alrededor de 10 a 16 átomos de carbono. La base bencénica puede poseer otros sustituyentes comprendiendo grupos alquilo e hidroxilo.
15. Otros agentes apropiados son los compuestos tensio-activos sulfatados o sulfonados alifáticos, que tienen de preferencia de 8 a 22 átomos de carbono. Entran dentro del ámbito de esta definición los ésteres sulfúricos de polialcoholes incompletamente esterificados por medio de ácidos
20. grasos superiores tales como el monosulfato de monoglicérido del aceite de coco, el monosulfato de diglicérido del sebo, los alquilo-sulfatos a cadena larga o en mezcla, como el sulfato de laurilo, el sulfato de cetilo, los ésteres de
25. ácidos grasos superiores hidroxil-sulfonados como los ésteres de ácidos grasos superiores de ácidos alquilol-sulfónicos de débil peso molecular, por ejemplo los ésteres de ácidos grasos del ácido isetiómico, los sulfatos de etanolamida de ácidos grasos, las amidas de ácidos grasos de ácidos amino-
30. alquil-sulfónicos, por ejemplo la amida laurica de la tau-



26 86 53

- rina, etc. Más particularmente es preferible utilizar los compuestos alifáticos sulfatados que contienen por lo menos alrededor de 8 átomos de carbono, y en particular los que tienen dentro de la molécula alrededor de 12 a 22 átomos de carbono.
5. Entre los detergentes catiónicos apropiados, se pueden observar los compuestos cuaternarios de amonio a larga cadena alquilica como las sales cetilicas cuaternarias de amonio. Entran dentro de este grupo las sales dentro
10. de las que el átomo de nitrógeno puede formar parte de una cadena abierta o de una estructura heterociclica como el cloruro de cetil-trimetil amonio y el cloruro de cetil-piridimb. Otro agente catiónico equivalente es la dietileno-amino-etil-oleil-amida.
15. Los agentes no iónicos son igualmente bien conocidos dentro de la industria y comprenden los éteres polioxietilénicos de compuestos alquilaromáticos hidroclilados (por ejemplo los alquil-polioxietilénicos de alcoholes alifáticos a cadena larga y los éteres polioxietilénicos de óxidos de
20. propileno polimeros hidrofobos.
- Los agentes tensio-activos aniónicos y catiónicos se utilizan comunmente bajo la forma de sus sales solubles dentro del agua. Para los compuestos aniónicos sintéticos, se da la preferencia a las sales de los metales alcalinos
25. - por ejemeplo sodio y potasio - y amonio, aunque otras sales son utilizables si se desea, tales como sales de aminas, del alquilol-aminas, de metales alcalino-terreos como el calcio y el magnesio. Para los agentes catiónicos se puede utilizar de manera satisfactoria los cloruros sulfatos
30. acetatos, etc.



26 86 53

La cantidad de detergentes orgánico a utilizar dentro de las presentes composiciones está comprendido entre 0,5 y 15% en peso y dempreferencia entre 2 y 10%. Estas composiciones deterativas del comercio dentro de las que estos detergentes orgánicos constituyen los ingredientes activos y son asociados con otros materiales que comprenden sulfato de sodio, los diversos fosfatos, etc., son aplicables con resultados satisfactorios.

- 5.
10. Se utilizan corrientemente diversas materias coadyuvantes dentro de las composiciones deterativas abrasivas. Estos productos adicionales pueden ser de naturaleza mineral u orgánica y pueden incluso estar dentro de las composiciones según la invención. Se puede añadir productos adicionales alcalinos solubles dentro del agua, tales como carbonatos, bicarbonatos, fosfatos (por ejemplo fosfato trisódico, pirofosfato tetrasódico, tripolifosfato sódico), silicatos y boratos de metales alcalinos, en cantidades cualesquiera apropiadas, habitualmente hasta el 25 % aproximadamente y de preferencia alrededor del 15%. Se puede asimismo utilizar proporciones relativamente débiles de pulpa de madera, serrin de madera, magnesita, blanco de España, carboximetilcelulosa sódica, agentes que impiden la aglomeración, agentes de blanqueo óptico, etc.
- 15.
- 20.

25. Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención, entendiéndose que no son limitativos.

Ejemplo. 1.- Se prepara una serie de agentes de limpieza abrasivos similares por incorporación de ácido triclorocianurico en una partida de sílice dentro de un agente de limpieza manifestado, formado de:



26 86 53

CONSTITUYENTES

PARTES EN PESO

Sílice.	89,5
Dodecil-benceno sulfonato de sodio.	3,5
5. Sales minerales (sulfato de sodio, tripolifosfato pentasódico y silicato de sodio.	7,0

Se preparan las diversas composiciones por mezcla en seco, después se les ensaya en cuanto a su aptitud para el bruñido de placas de cobre deslustradas por quince minutos de exposición en una estufa a 235° C. El ensayo se efectua aplicando una cantidad uniforme (6 gramos) de una mezcla de 33 partes del agente de limpieza abrasiva y 67 partes de agua (a la temperatura ambiente) sobre una esponja que se introduce dentro de un mecanismo que imprime un movimiento vaivén a la esponja sobre una carga fija, hacia la superficie de la placa deslustrada. Cada 100 pasadas, se para el mecanismo, se enjuaga la esponja con agua fresca y se la recarga por medio de pasta abrasiva, después se lava la placa y se la examina con la vista. El punto final se alcanza cuando la zona frotada parece al observador completamente bruñida (se desprecian las irregularidades de bruñido sobre los bordes de la zona bruñida y las estrias causadas por la irregularidad de la esponja o de la placa. El número de pasadas necesarias para alcanzar el punto final es reproducible dentro del ámbito de aumentos de 100 pasadas normalmente utilizadas. El aumento de poder reflectante de la placa de cobre al bruñido se determina mediante un aparato para ello. Los resultados de estos ensayos (valores medios obtenidos por tres lecturas del brillo sobre cada una de las tres placas de ensayo) se indican dentro de la tabla siguiente.



TABLA:

26 86 5 3

5.

Acido triclorocianúrico	Número de pasadas necesarias para el bruñido	Aumento de brillo (menos pulido no pulido) (1)
% en peso		%
0.	600	20
0,25	500	20
1,0.	300	25
3,0.	300	30
5,0.	200 +	40

(1) El brillo de un espejo en acero inoxidable pulido es de 100%

10.

15.

20.

25.

Una composición similar que contiene 5% en peso de perborato de sodio pero no de imida exige una media de 600 pasadas para pulir las placas de cobre deslustradas. El aumento de brillo es despreciable.

Ejemplo 2.- Se prepara una composición de limpieza abrasiva al mezclar en seco alrededor de 80 partes de sílice, 3, 5 partes de dodecil-benceno-sulfonato de sodio, 1, 01 partes de sales minerales y 6, 4 partes de 1,3 - dicloro-5,5 dimetil - hidantoina.

Esta composición, mezclada con agua, limpia baldosas de cerámica un 10% más aprisa que lo hace una composición manifestada idéntica, salvo que está exenta de hidantoina clorada. Igualmente el agente de limpieza que contiene hidantoina es considerablemente más eficaz en la limpieza y el bruñido de superficies metálicas que no lo es la ma-



26 86 5 3

nifestada.

Ejemplo 3.- Se prepara una composición de limpieza abrasiva satisfactoria al mezclar en seco:

	<u>Partes en peso</u>
Feldespató.	90,7
5. Fosfato trisódico	0,4
Cloruro de sodio.	0,1
Carbonato de sodio.	0,6
Jabón.	3,2
N-cloro-succinimida	5,0

10. Se puede reemplazar el feldespató por uno cualquiera de los abrasivos silicosos mencionados y el jabón por uno cualquiera de los detergentes igualmente mencionados.

15. Ejemplo,4.- Se prepara un agente de limpieza abrasivo quitando rápidamente la empañadura y las manchas de utensilios de cobre y otros metales con arreglo a la composición siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Silice.	88,92
20. Dodecil-benceno-sulfonato de sodio	3,55
Sales minerales (sulfato de sodio, tripolifosfato pentasódico y silicato de sodio)	7,00
Melamina.	0,20
25. Acido dicloro-cianúrico	0,25
Perfume.	0,08

Se entiende aquí por forma esencial de dentro de la definición de ingredientes presentes dentro de la pre-



26 86 53

5. sente composición la exclusión de toda otra materia en cantidades tales que dañarían sensiblemente las propiedades y características manifestadas por la composición indicada pero con la posibilidad de presencia de otras materias en cantidades tales que no afecten de manera perjudicial estas propiedades y características.

10. 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 ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

-13-



26 86 5 3

N O T A

Descrito el objeto de la invención, lo que se declara como no divulgado ni practicado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Perfeccionamientos en la obtención de composiciones detergentes abrasivas, que se caracterizan esencialmente por comprender un agente de limpieza abrasivo, sensiblemente seco bajo forma particular; el cual se forma esencialmente por a lo menos un 50% en peso de una materia abrasiva silicosa mineral, insoluble dentro del agua,
10. alrededor del 1 al 10% en peso de N-cloro-imida heterocíclica y de alrededor del 0,5 al 15% en peso de un compuesto detergente orgánico estable en presencia de la imida citada, conteniendo además el citado agente alrededor del 0,1 al 10% en peso de ácido tricloro o dicloro cianúrico,
15. alrededor del 0,1 al 10% en peso de 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

20. 2. Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, en los que el agente de limpieza está constituido por un 60 a un 95% en peso de sílice a título de materia abrasiva 0,2 a 5% de ácido diclorocianúrico a título de imida, 2 a 10% en peso de un alcool-benceno-sulfonado a título de detergente y de cargas minerales alcalinas sabu- bles dentro del agua en una proporción que pueda alcanzar el 25% en peso.

= 14 =

26 86 5 3



3. Perfeccionamientos en la obtención de composiciones detergentes abrasivas.

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

Madrid, a 27 de Junio 1961

COMERCIAL HENKEL, S.A.

p.a.

JG/vi.