

13 NOV 1951

271949  
P - 21.787

P 492 Sp

271949



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN COMPOSICIONES DETERGENTES".

5 La presente invención se refiere a composiciones detergentes que contienen sulfonatos de alcohol-arilo y condensados no iónicos de un óxido de alcoholeno y un fenol, alcohol o mercaptano. De acuerdo con la invención, las composiciones  
5 contienen dos sulfonatos diferentes, uno de los cuales puede ser un sulfonato de arilo sin ningún substituyente alcoholo, y dos compuestos diferentes no iónicos, estando las proporciones de estos ingredientes dentro de ciertos márgenes. La  
composición detergente de acuerdo con la presente invención,  
10 comprende una mayor proporción en peso de un sulfonato de mo-

271949



no-alcohol-arilo en el cual el grupo alcohol contiene, por lo menos, 8 átomos de carbono o un sulfonato de di-alcohol-arilo en el cual uno de los grupos alcohol es metilo y el otro grupo alcohol contiene por lo menos 8 átomos de carbono: Este ingrediente será denominado más adelante como el sulfonato de cadena larga. Además, la composición de acuerdo con la invención, comprende una menor proporción en peso de

- 1) un sulfonato de arilo o un sulfonato de alcohol-arilo, en el cual el grupo alcohol, o cada uno de los grupos alcohol, contiene menos de 8 átomos de carbono (y preferiblemente en el que la suma de átomos de carbono en los grupos alcohol sea menor de 8),
- 2) un condensado de un condensado de óxido de alcoholeno con un mercaptano o, preferiblemente, con un alcohol o fenol, que tenga un promedio de no más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula y
- 3) un condensado del mismo tipo mencionado en el apartado 2), pero que tenga un promedio de más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula.

El ingrediente adicional mencionado en el apartado 1) será denominado más adelante el sulfonato de cadena corta.

Se ha encontrado que cuando se disuelven en agua las composiciones detergentes de la invención, poseen un elevado grado de espumabilidad, buena estabilidad a temperaturas bajas, y poseen viscosidades que no dependen apreciablemente de la concentración.

El sulfonato de cadena larga es, preferiblemente, una sal de un ácido sulfónico derivado de un benceno o tolueno alcoholado, aunque se pueden usar también los derivados del naftaleno. Las sales pueden ser, por ejemplo, sales de metal

271949



alcalino tal como de sodio o potasio, o pueden ser sales de amonio o de alcanolamina. Ejemplos de sulfonatos de cadena larga adecuados, son las sales de metal alcalino de los ácidos sulfónicos derivados del benceno o tolueno, con un substituyente alcoholo que tenga, preferiblemente, entre 8 y 16 átomos de carbono inclusive por molécula. Agentes de alcoholación adecuados para introducir un substituyente semejante, son por ejemplo olefinas, polímeros de olefinas o halogenuros de alcoholo. El hidrocarburo alcohol-aromático así formado, es convertido en el correspondiente ácido mono-sulfónico que puede entonces ser fácilmente neutralizado, añadiendo por ejemplo hidróxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino, para formar las correspondientes sales. De esta manera pueden ser fácilmente obtenidos los sulfonatos de mono- ó di-alcoholo primario-arilo, sulfonatos de alcoholo secundario-arilo, o sulfonatos de alcohol-arilo del tipo conocido en la técnica como sulfonatos de keril benceno. Se prefieren ácidos sulfónicos o sus sales, en los que el grupo alcoholo contenga entre 8 y 16 átomos de carbono inclusive. Pueden también utilizarse mezclas de tales sulfonatos y, particularmente preferida, es la mezcla de benceno sulfonatos de sodio mono-alcoholo ( $C_8$  a  $C_{13}$ ), especialmente los sulfonatos de mono-alcoholo ( $C_8$  a  $C_{13}$ ) de cadena recta.

Cadena recta significa, en la memoria y en las reivindicaciones, que el grupo alcoholo se deriva de alfa-olefina o de mezclas de alfa-olefinas, utilizadas como agentes de alcoholación.

Aquellos sulfonatos de cadena corta en los que hay uno o, posiblemente, más substituyentes de grupo alcoholo, pueden prepararse de la misma manera que los sulfonatos de cadena

271949



larga. Los grupos alcohilo adecuados incluyen los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, incluyendo el hexilo derivado del dímero de propileno, o grupos heptilo. Se prefieren generalmente sulfonatos de mono-alcohol-arilo, pero pueden emplearse también sulfonatos de polialcohol-arilo, por ejemplo sulfonatos de xileno y di-propil-benceno. También incluyen como sulfonatos adecuados, los naftaleno sulfonatos propilados ó sulfonatos de difenilo butilado. Las sales de metal alcalino o de amonio de los ácidos sulfónicos derivados del benceno metil-substituído, son particularmente preferidas, por ejemplo los xileno sulfonatos de potasio o tolueno sulfonatos de sodio.

Los sulfonatos de arilo que pueden también ser utilizados como sulfonatos de cadena corta, pueden ser obtenidos por sulfonación de un hidrocarburo de arilo, por ejemplo benceno o naftaleno, y subsiguiente neutralización de los ácidos sulfónicos así formados, para formar las sales correspondientes, por ejemplo sales de metal alcalino, amonio o alcanolamina. Ejemplos de tales sales son los benceno sulfonatos de potasio o -sodio.

Si se desea, en vez de mezclar juntos los sulfonatos de cadena corta y de cadena larga y los otros componentes de la composición detergente de la invención, puede prepararse la mezcla deseada de sulfonato, sulfonando directamente una mezcla de los correspondientes hidrocarburos de alcohol-arilo de cadena corta y cadena larga. Así, una mezcla de hidrocarburo mono-alcohilo ( $C_8$  a  $C_{13}$ ) de cadena recta y xileno ó tolueno, puede ser sulfonada utilizando por ejemplo  $SO_3$  en una relación molar de  $SO_3$ /alcoholato de aproximadamente 3 : 1.

Los condensados de óxido de alcoholeno/fenol, óxido de

271949



alcoholeno/alcohol u óxido de alcoholeno/mercaptano, utilizados en las composiciones de la presente invención, pueden ser derivados de cualquier óxido de alcoholeno, pero preferiblemente de óxidos de alcoholeno que contengan entre 2 y 4 átomos de carbono en la molécula inclusive. Los óxidos de alcoholeno preferidos son el óxido de etileno o el óxido de 1,2-propileno. Otros óxidos de alcoholeno adecuados son los óxidos de 1,2- y 2,3-butileno, y el óxido de iso-butileno. Puede utilizarse cualquier método adecuado para la preparación de estos condensados, incluyendo el método que se describe en la memoria de la patente francesa número 1.217.335, el cual comprende tratar entre otros un fenol o alcohol, con uno o más óxidos de alcoholeno en presencia de un catalizador alcalino, tratar con un ácido y, subsiguientemente, tratar con un alcohol alifático inferior o glicol, y separar el material sólido suspendido y el alcohol o el glicol, del compuesto de polioxialcoholeno.

También pueden prepararse condensados de óxidos de alcoholeno/fenol y óxido de alcoholeno/alcohol, utilizando mezclas de óxidos de alcoholeno. Así, por ejemplo, si se emplea una mezcla de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno, se forma un compuesto de polioxialcoholeno en el cual las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno están distribuidas al azar por todo el compuesto de polioxialcoholeno, en las mismas proporciones substancialmente en que están presentes los óxidos de alcoholeno en la mezcla empleada. Alternativamente, se pueden usar de manera alterna dos óxidos de alcoholeno diferentes, o se pueden usar sucesivamente varios óxidos de alcoholeno diferentes, para obtener los así denominados copolímeros de bloque. Un método conocido para preparar estos copolímeros de bloque, es por condensación de un compuesto orgá-



049

nico que contenga por lo menos un grupo hidroxilo, por ejemplo un fenol o un alcohol, a una elevada temperatura y en presencia de un catalizador de condensación, con uno o más equivalentes de un óxido de alcoholeno, a continuación con uno o más equivalentes de un óxido de alcoholeno diferente del primer óxido de alcoholeno, y, seguidamente, con uno o más equivalentes de un óxido de alcoholeno diferente del segundo óxido de alcoholeno. Catalizadores de condensación adecuados son las bases fuertes, por ejemplo una base de amonio cuaternario o hidróxido sódico, o compuestos tales como trifluoruro de boro, ácidos fosfórico o sulfúrico. De manera similar, pueden prepararse condensados de óxido de alcoholeno/mercaptano de este tipo, por condensación primeramente del mercaptano con un óxido de alcoholeno y, a continuación, por reacción subsiguiente del mercapto-alcohol así formado, con otro óxido de alcoholeno.

Si se preparan estos condensados de óxido de alcoholeno, controlando las proporciones de los reactivos, puede controlarse el número de unidades de óxido de alcoholeno por unidad de fenol, alcohol o mercaptano. Así, pueden ser preparados fácilmente los condensados que contienen un promedio, o no más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula, y los condensados que contienen un promedio de más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula. Condensados particularmente preferidos son, respectivamente, aquéllos que contienen un promedio de entre 7 y 10 moles de óxido de alcoholeno por mol de fenol, alcohol o mercaptano, por ejemplo un promedio de 8,5 moles de óxido de alcoholeno por mol de fenol, alcohol o mercaptano, y aquéllos que contienen un promedio de entre 11 y 18 moles de óxido de alcoholeno por mol de fenol, alcohol o mercaptano, por ejemplo un promedio de 15 moles de óxido

27549



de alcoholeno por mol de fenol, alcohol o mercaptano.

Los fenoles a partir de los cuales derivan condensados de óxido de alcoholeno/fenol, incluyen el fenol mismo, los cresoles, resorcinol y los fenoles alcoholados y dialcoholados. Fenoles preferidos son los fenoles alcoholados, y éstos son, generalmente, preparados por alcoholación del fenol con una olefina que contenga el número de átomos de carbono deseados. Fenoles alcoholados preferidos son aquéllos en los que el grupo alcoholeno contiene entre 4 y 10 átomos de carbono inclusive, y un fenol alcoholado particularmente preferido es el octil-fenol. Otro fenol adecuado es el dodecil-fenol.

Los alcoholes a partir de los cuales se derivan los condensados de óxido de alcoholeno/alcohol, incluyen alcoholes monovalentes primarios secundarios o terciarios, preferiblemente aquéllos que tengan entre 6 y 20 átomos de carbono inclusive en la molécula y, más preferiblemente, entre 12 y 18 átomos de carbono inclusive en la molécula. Se emplean preferiblemente alcoholes alifáticos, por ejemplo, el alcohol laurílico, el alcohol cetílico, alcohol oleílico y 2-etil-hexanol, pero pueden ser empleados alcoholes arilalcohólicos, por ejemplo, el alcohol bencílico o los alcoholes alcohol-bencílicos.

De manera similar, pueden derivarse los condensados de mercaptano/óxido de alcoholeno, de mercaptanos primarios, secundarios o, especialmente, terciarios. El mercaptano tiene preferiblemente entre 6 y 20 átomos de carbono inclusive por molécula, especialmente entre 12 y 18 átomos de carbono inclusive por molécula. El mercaptano puede ser un aralcohol-mercaptano, pero se prefieren los mercaptanos alifáticos. Ejemplos de mercaptanos adecuados son los dodecil- u octadecil- mercaptanos primarios, secundarios, o terciarios.

271249



5 Se prefieren condensados de fenol, particularmente, condensados de alcohol-fenol, a los condensados de alcohol o mercaptano y, los condensados particularmente preferidos, son respectivamente un condensado de octil-fenol y óxido de etileno que contenga un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula y un condensado de octil-fenol y óxido de etileno que contenga un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula.

10 La proporción en peso de sulfonato de cadena larga puede variar con tal que sea superior al 50%. Sin embargo, la proporción preferida en peso está entre 55% y 80%, especialmente, entre 60% y 70%, por ejemplo, aproximadamente 65%.

15 De manera similar, pueden variar las proporciones de los otros componentes, siempre que constituyan juntos menos del 50% en peso de la composición de la invención. Así, una proporción en peso de entre 10% y 30%, especialmente entre 15% y 25%, por ejemplo aproximadamente 20%, se prefiere para el condensado de óxido de alcoholeno-mercaptano o -alcohol,-fenol, que tenga un promedio de no más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula. La proporción en peso de cada uno de los otros dos componentes (es decir, el sulfonato de alcoholeno de cadena corta y el condensado de óxido de alcoholeno-mercaptano,-alcohol o-fenol que tenga un promedio de más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula) está preferiblemente entre 1% y 17,5%, particularmente, entre 5% y 12,5%, por ejemplo aproximadamente el 8,5%.

25 Con el fin de reducir el punto de transparencia de la mezcla resultante, se pueden añadir a la mezcla aditivos bien conocidos para este fin, por ejemplo urea. Usualmente, solo necesitan ser añadidos no más del 10% en peso, por ejemplo aproxi-

30

271949



madamente el 5% en peso, de la materia activa.

Las composiciones detergentes de la invención son más convenientemente vendidas en solución acuosa. Así, una solución acuosa adecuada, contiene preferiblemente entre 20% y 60% en peso de la composición detergente, por ejemplo, aproximadamente el 40% en peso.

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden incluir los formadores adecuados, siempre que el uso de tales materiales no afecte adversamente las propiedades deseadas. Estos formadores incluyen por ejemplo los fosfatos de metal alcalino solubles en agua, las sales de polifosfato, silicato sódico, y carboximetil-celulosa de sodio. Los formadores pueden ser añadidos bien antes o después de la dilución de la composición detergente, pero preferiblemente después de la dilución.

#### EJEMPLO I

Se preparó una composición detergente mezclando 23.8% en peso de sulfonatos de monoalcohol ( $C_8$  a  $C_{13}$ )-benceno y sodio, 3.4% en peso de xileno sulfonato de potasio, 7.1% en peso de condensado de óxido de etileno octil-fenol conteniendo un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula y 3.1% en peso de condensado de óxido de etileno octilfenol, que contenía un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula, consistiendo el resto en agua.

Esta composición se encontró que tenía buena estabilidad de espuma, determinada en un ensayo de lavado de vajilla. Mostró también buenas características de viscosidad/dilución, y buena estabilidad al almacenaje a temperaturas bajas.

#### EJEMPLO II

Se sulfonaron con óleum benceno-monoalcoholado ( $C_8$  a  $C_{13}$ )



271949

de cadena recta utilizando una relación molar de  $\text{SO}_3$ /alcoholato de 3,5:1, y un tiempo de permanencia de 2 minutos. Los ácidos sulfónicos fueron neutralizados a continuación con hidróxido sódico acuoso y la solución resultante de sulfonatos de sodio fué desalinificada de manera que los alcohol-benceno-sulfonatos de sodio finales, tuvieran un contenido en sal inorgánica de aproximadamente 2,0% en peso sobre la materia activa.

A continuación, se mezclaron 70 partes en peso de los alcohol ( $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{13}$ ) benceno-sulfonato de sodio así preparados, con 9 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula, y 21 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil fenol, que tenía un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula.

Se añadieron a continuación a la mezcla de tres componentes así obtenida, 10 partes en peso de sulfonato de alcohol-arilo de cadena corta. La mezcla de cuatro componentes fué diluida, a continuación, hasta concentraciones diferentes de materia activa, y se determinaron la viscosidad y los puntos de transparencia. Se obtuvieron cifras comparativas, utilizando cuatro diferentes sulfonatos de alcohol-arilo de cadena corta.

Materia activa detergente % en peso	Viscosidad cS a 20°C				Punto transparente °C			
	Na/T	Na/X	K/T	K/X	Na/T	Na/X	K/T	K/X
34	247	256	208	249	2	-4	14	7
30	230	222	196	235	1	-5	12	3
25	215	182	190	225	-3	-	10	2
20	171	103	193	165	-	-	7	-
15	60	29	166	55	-	-	4.5	-



271949

En éste y los ejemplos siguientes Na/T : tolueno sulfonato de sodio, Na/X : xileno sulfonato de sodio, K/T : tolueno sulfonato de potasio y K/X : xileno sulfonato de potasio. También en éste y los siguientes ejemplos, el término "materia activa detergente" no incluye el sulfonato de alcohol-arilo de cadena corta.

EJEMPLO III

Se llevó a cabo exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo II, excepto que la relación molar de SO<sub>3</sub>/alcoholato fué de 2,8 : 1, y el tiempo de permanencia fué de 30 minutos.

Las cifras para las viscosidades y punto de transparencia fueron como sigue:

Materia activa detergente % en peso	Viscosidad cS a 20°C				Punto transparente °C			
	Na/T	Na/X	K/T	K/X	Na/T	Na/X	K/T	K/X
34	275	295	210	269	5	-4	16	7
30	244	243	209	250	0	-	13	4
25	220	184	191	228	-2	-	11	3
20	177	111	190	183	-	-	7	1
15	66	31	136	61	-	-	4	-2

EJEMPLO IV

Se prepararon materiales de alimentación mixtos de bencenos monoalcoholados (C<sub>8</sub> a C<sub>13</sub>) de cadena recta, con tolueno o xileno, los cuales proporcionarían el 10% de tolueno-sulfonato de sodio o de xileno-sulfonato de sodio sobre la materia activa total, en la mezcla final con los no iónicos. Estas mezclas fueron sulfonadas a continuación, utilizando una relación molar de SO<sub>3</sub>/alcoholato de aproximadamente 3:1 y un tiempo de perma-



271949

nencia de 25 minutos. Las mezclas de reacción fueron a continuación desacidificadas, neutralizadas, desalinificadas y desaceitadas.

5 Se añadieron a 80 partes en peso de cada una de estas mezclas, 9 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula, y 21 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula.

10 Las mezclas acabadas fueron diluidas con agua, a continuación, hasta concentraciones de materia activa diferentes, y se determinaron las viscosidades y los puntos de transparencia. Los resultados fueron como sigue:

15

Análisis	Materia activa detergente en peso.	Mezcla conteniendo tolueno sulfonato de sodio.	Mezcla conteniendo xileno sulfonato de sodio.
Viscosidad cs a 20°C	34	291	258
	30	229	241
	25	227	224
	20	232	184
	15	117	68
Punto de transparencia, °C	34	17.0	2.0
	30	9.5	-1.0
	25	4.0	-
	20	-	-
	15	-	-

20

25



271949

ENSAYO COMPARATIVO.

A título de comparación, se diluyeron las mezclas de los Ejemplos II, III y IV hasta concentraciones en materia activa equivalentes, pero omitiendo el cuarto componente, es decir, el Na/T, Na/X, K/T o L/X, y se determinaron las viscosidades y puntos de transparencia.

Las mezclas comparativas equivalentes a las de los Ejemplos II, III y IV, se designan por A, B y C.

Mezclas	Materia activa detergente, % en peso	Viscosidad cS a 20°C	Punto de transparencia.
A	34	-	34
	30	316	10
	25	362	-1
	20	284	-
	15	52	-
B	34	338	18
	30	337	7
	25	380	-
	20	260	-
	15	26.6	-
C	34	-	-
	30	298	13.5
	25	341	3.0
	20	341	-
	15	61	-

Así, a concentraciones de materia activa por debajo del 20% en peso, por ejemplo a 15 o 17% en peso, las composiciones de la



271333

invención, especialmente aquéllas que contienen tolueno sulfonato de potasio, poseen usualmente viscosidades más elevadas que las de las mezclas A, B o C anteriores. Además, las viscosidades de las composiciones de la invención a concentraciones más elevadas, no son tan altas como las de las mezclas A, B y C.

EJEMPLO V

Se añadieron 8, 10 o 12 partes en peso de tolueno sulfonato de sodio, a mezclas de 70 partes en peso de sulfonatos de benceno-monoalcohol ( $C_8$  a  $C_{13}$ ) sodio, con 9 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula y 21 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula.

Las viscosidades y puntos de transparencia de las mezclas resultantes, diluidas a diferentes concentraciones acuosas, fueron como sigue:

Análisis	Materia activa detergente % en peso.	Tolueno sulfonato de sodio % en peso sobre materia activa detergente.		
		8	10	12
Viscosidad cS a 20°C	34	263	256	248
	30	238	227	217
	25	224	208	197
	20	215	195	179
Punto de transparencia, °C	34	11	8	6
	30	7	4	3



27193

EJEMPLO VI

5 Se preparó una mezcla de 70 partes en peso de benceno sulfonatos de monoalcoholo ( $C_8$  a  $C_{13}$ )-sodio, 27 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 8,5 unidades de óxido de etileno por molécula, 3 partes en peso de condensado de óxido de etileno/octil-fenol que tenía un promedio de 15 unidades de óxido de etileno por molécula, y 10 partes en peso de xileno sulfonato de potasio.

10 Esta mezcla fué diluída con agua hasta varias concentraciones, y se determinaron las viscosidades. También se añadió el 5 y 10% en peso de urea, basado sobre la materia activa, determinándose las correspondientes viscosidades a diferentes diluciones. Los puntos de transparencia a diluciones del 35% de materia activa detergente, fueron también determinados. Los resultados fueron como sigue:

Viscosidad cS a 20°C	Urea ausente	Urea presente	
		5%	10%
20 35% de materia activa detergente	211	240	260
30% " " "	193	220	233
25% " " "	185	204	208
20% " " "	182	184	173
15% " " "	122	101	86
25 10% " " "	11	10	9
<u>Punto de transparencia 20°C a</u>			
35% de materia activa detergente	13	6	0



71049

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 15 de Noviembre de 1960, bajo el Núm. 39.185/60, provisional, y 27 de Septiembre de 1961, completa, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - Mejoras introducidas en composiciones detergentes que contienen por lo menos un sulfonato de alcohol-arilo en combinación con compuestos no iónicos, caracterizadas porque la parte del material con propiedades tensio-activas consiste en una mayor proporción en peso de un sulfonato de mono-alcohol-arilo, en el que el grupo alcohol contiene por lo menos 8 átomos de carbono, o un sulfonato de dialcohol-arilo en el cual uno de los grupos alcohol es metilo y el otro grupo alcohol contiene por lo menos 8 átomos de carbono, y una menor proporción en peso de

1) un sulfonato de arilo o un sulfonato de alcohol-arilo en el que el grupo alcohol o cada uno de los grupos alcohol contiene menos de 8 átomos de carbono,

2) un condensado de un óxido de alcoholeno con un mercaptano, o, preferiblemente, un alcohol o fenol, que tenga un promedio de no más de 11 unidades de óxido de alcoholeno por molécula, y

3) un condensado del mismo tipo mencionado en el apartado 2 pero que tenga un promedio de más de 11 unidades de óxido



271049

de alcoholeno por molécula.

5 2º. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el ingrediente secundario mencionado en el apartado 1 es un sulfonato de alcohol-arilo en el que la suma de átomos de carbono en los grupos alcohol es menor de 8.

3º. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el ingrediente principal es una sal de un ácido sulfónico derivado de un benceno o tolueno alcoholado.

10 4º. - Mejoras de acuerdo con el punto 2, caracterizadas porque el ingrediente principal es una sal de un ácido sulfónico derivado de un benceno alcoholado.

15 5º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el grupo alcohol que contiene por lo menos 8 átomos de carbono en el sulfonato, el cual es el ingrediente principal, contiene como máximo 16 átomos de carbono.

6º. - Mejoras de acuerdo con el punto 5, caracterizadas porque el sulfonato es una mezcla de benceno sulfonatos de monoalcohol ( $C_8$  a  $C_{13}$ ).

20 7º. - Mejoras de acuerdo con el punto 6, caracterizadas porque los benceno sulfonatos de monoalcohol ( $C_8$  a  $C_{13}$ ) son benceno sulfonatos de alcohol de cadena recta.

25 8º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el sulfonato, que es el ingrediente principal es una sal de metal alcalino.

9º. - Mejoras de acuerdo con el punto 8, caracterizadas porque la sal es una sal de sodio.

30 10º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el ingrediente secundario mencionado en el apartado 1) del punto 1, es un sulfonato de

alcohol-arilo derivado de un benceno metil-substituido.

11º. - Mejoras de acuerdo con el punto 10, caracterizadas porque el sulfonato de alcohol-arilo es derivado del xileno.

5 12º. - Mejoras de acuerdo con el punto 10, caracterizadas porque el sulfonato de alcohol-arilo es derivado del tolueno.

10 13º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizadas porque el ingrediente secundario mencionado en el apartado 1) del punto 1, es un sulfonato de arilo derivado del benceno o naftaleno.

15 14º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el sulfonato mencionado como ingrediente secundario en el apartado 1) del punto 1, es una sal de metal alcalino, amonio o alcanol-amina.

15º. - Mejoras de acuerdo con el punto 14, caracterizadas porque el sulfonato es una sal de sodio o potasio.

16º. - Mejoras de acuerdo con el punto 15, caracterizadas porque el sulfonato es xileno sulfonato de potasio.

20 17º. - Mejoras de acuerdo con el punto 15, caracterizadas porque el sulfonato es tolueno sulfonato de sodio.

18º. - Mejoras de acuerdo con el punto 15, caracterizadas porque el sulfonato es benceno sulfonato de potasio o sodio.

25 19º. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque bien uno o ambos de los condensados de óxido de alcoholeno, derivan de óxidos de alcoholeno que contienen entre 2 y 4 átomos de carbono en la molécula.

30 20º. - Mejoras de acuerdo con el punto 19, caracterizadas



271949

porque uno o ambos de los condensados derivan del óxido de etileno o del óxido de 1,2-propileno.

5 21<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el condensado de óxido de alcoholeno mencionado en el apartado 2) del punto 1, contiene un promedio de entre 7 y 10 moles de óxido de alcoholeno por molécula.

10 22<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 21, caracterizadas porque el número medio de moles de óxido de alcoholeno por molécula es 8,5.

15 23<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el condensado de óxido de alcoholeno mencionado en el apartado 3) del punto 1, contiene un promedio de entre 11 y 18 moles de un óxido de alcoholeno por molécula.

24<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 23, caracterizadas porque el número medio de moles de óxido de alcoholeno por molécula es 15.

20 25<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque uno o ambos de los condensados de óxido de alcoholeno derivan de un alcohol-fenol.

26<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 25, caracterizadas porque el o los grupos alcoholilo del o de los alcohol-fenoles contienen entre 4 y 10 átomos de carbono inclusive.

25 27<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 26, caracterizadas porque ambos condensados derivan del octil-fenol.

30 28<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 26, caracterizadas porque bien uno o ambos de los condensados de óxido de alcoholeno, derivan de un alcohol alifático.



271949<sup>13</sup>

29<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 28, caracterizadas porque el o los alcoholes alifáticos contienen entre 6 y 20 átomos de carbono inclusive en la molécula.

5 30<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 29, caracterizadas porque el o los alcoholes contienen entre 12 y 18 átomos de carbono inclusive en la molécula.

10 31<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 26 y 28 a 30, caracterizadas porque uno o ambos de los condensados de óxido de alcoholeno derivan de un mercaptano terciario.

32<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el o los mercaptanos son alifáticos.

15 33<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 32, caracterizadas porque el o los mercaptanos contienen entre 6 y 20 átomos de carbono inclusive por molécula.

20 34<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque la proporción en peso del sulfonato que es el ingrediente principal, está entre 55% y 80%.

35<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 34, caracterizadas porque la proporción en peso está entre 60% y 70%.

25 36<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque la proporción en peso del condensado de óxido de alcoholeno mencionado en el apartado 2) del punto 1, está entre 10% y 30%.

37<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con el punto 36, caracterizadas porque la proporción en peso está entre 15% y 25%.

30 38<sup>o</sup>. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque la proporción en peso del

271949



condensado de óxido de alcohileno mencionada en el apartado 3) del punto 1 está entre 1% y 17,5%.

39º. - Mejoras de acuerdo con el punto 38, caracterizadas porque la proporción en peso está entre 5% y 12,5%.

5            40º. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque la proporción en peso del sulfonato mencionado en el apartado 1) del punto 1, está entre 1% y 17,5%.

10           41º. - Mejoras de acuerdo con el punto 40, caracterizadas porque la proporción en peso está entre 5% y 12,5%.

42º. \* Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque comprende también urea.

15           43º. - Mejoras de acuerdo con el punto 42, caracterizadas porque la proporción en peso de urea no es mayor del 10% con respecto al material tensio-activo.

44º. - Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque es una solución acuosa que contiene entre 20% y 60% de material tensio-activo.

20           45º. - Mejoras introducidas en composiciones detergentes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas, escritas por una sola cara.

Madrid,

E. A.