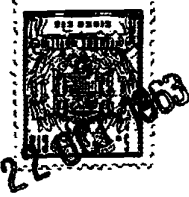


22 OCT. 1963



290994  
290994

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 22 de agosto de 1963, con el núm. 290.994

en

E S P A Ñ A

por VEINTE , años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., E.U.A., por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LIMPIADORES LIQUIDOS POR FROTE".

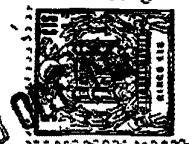
=====

La presente invención se refiere a un limpiador líquido por frote, ácido, estable, que actúa quitando rápidamente manchas orgánicas que pueden estar adheridas a superficies duras, por ejemplo, fregaderos de porcelana.

5

Según la presente invención, tal limpiador líquido por frote, estable y eficaz, para quitar manchas de superficies duras, comprende aproximadamente 0,2 a 5% de ácido oxálico, 30 a 75% de pedernal finamente dividido, 1 a 7% de un detergente orgánico sintético, iónico, que

290994



5 tiene un grupo que es un radical alcohílico superior de  
12 a 18 átomos de carbono, o una cadena polimérica de  
óxido de alcoholeno inferior que contiene de 12 a 18  
átomos de carbono, 0,5 a 10% de un agente espesante no  
10 iónico que tiene propiedades tensoactivas y emulsifican-  
tes, y 15 a 60% de agua. Se prefiere que esté presente  
un oxalato soluble en agua, y si está presente, la re-  
lación de ácido oxálico a oxalato debe estar compren-  
dida en el intervalo de 1:1 a 100:1. El pH del producto  
15 resultante debe estar comprendido entre 1 y 3,8. Tal  
limpiador líquido por frote tiene las ventajas de que  
no sedimenta, tiene viscosidad regulable, acción blan-  
queante estable y eficaz, a pesar de períodos de alma-  
cenamiento relativamente largos, y de ser sorprendente-  
mente rápido en su acción limpiadora y blanqueante sobre  
manchas persistentes que no se quitan con facilidad me-  
diante otros limpiadores por frote o blanqueadores usua-  
les.

20 El ácido oxálico empleado es preferiblemente  
material químicamente puro, pero es también aceptable  
el ácido oxálico técnico. De preferencia, está presente  
junto con un oxalato soluble en agua, particularmente un  
oxalato de metal alcalino, tal como oxalato sódico o po-  
tásico, en tales proporciones que forme una composición  
25 blanqueante tamponizada que tenga un pH comprendido entre  
1 y 3,8.

30 El dióxido de silicio muy finamente dividido,  
que es el principal material abrasivo activo de las pre-  
sentes composiciones, debe tener un tamaño de partícula  
que proporcionará acción limpiadora eficaz, pero que no



arañará de forma recusable ~~Las superficies~~ <sup>200004</sup> que han de limpiarse y blanquearse con los presentes productos. Se prefiere emplear pedernal del que al menos un 99,9% pasa a través de un tamiz de malla 60 (Serie Normalizada de Tamices U.S.), y en el que menos de un 1% en peso de las partículas no pueden pasar a través de un tamiz de malla 100, pasando de 85 a 93% a través de un tamiz de malla 200. Esencialmente, tal pedernal tiene un tamaño de partícula 99,9% menor que 250 micras, 99,0% menor que 150 micras, y de 83 a 93% menor que 75 micras. Para limpiar de forma más suave, aproximadamente el 99% de las partículas, en peso, puede ser menor de 75 micras, no teniendo ninguna un diámetro mayor de 150 micras. Desde luego, si el limpiador por frote no se destina a empleo sobre superficies pulidas o delicadas, y no importa que éstas arañen, pueden estar presentes otros tamaños de partícula ligeramente mayores, por ejemplo, más partículas de hasta 250 micras, con tal de que la mayoría de las partículas sea lo suficientemente pequeña como para que se pueda obtener con ellas, de forma eficaz, una suspensión en limpiadores abrasivos líquidos de blanqueo.

El detergente orgánico sintético e iónico es, preferiblemente, un detergente aniónico, si bien en algunos casos pueden emplearse también detergentes catiónicos. Los detergentes catiónicos no deben estar presentes, normalmente, junto con materiales aniónicos, con los que a menudo tienden a reaccionar. Entre los detergentes aniónicos se prefiere emplear los alcohol-aril-sulfonatos superiores, solubles en agua, en los que el grupo alcohol contiene de 12 a 18 átomos de carbono, preferiblemente

290994



tridecil benceno sulfonato sódico, en el que el grupo  
alcohilo es de preferencia una mezcla de tetrámero y pen-  
támero de propileno. Tal detergente proporciona un pro-  
ducto de excepcional estabilidad. Otros detergentes anió-  
5 nicos sintéticos adecuados incluyen las sales detergentes  
sulfatadas y sulfonadas, solubles en agua, que contienen  
un grupo alcohilo hidrófobo de 12 a 18 átomos de carbono,  
tal como sulfato de alcohilo superior, por ejemplo, sul-  
fato de laurilo sodio; sulfatos de monoglicérido de áci-  
10 dos grasos superiores, por ejemplo, sulfato de sodio y  
monoglicérido de los ácidos grasos de aceite de coco;  
amida de ácido graso superior de los ácidos amino-alcohi-  
leno inferior-sulfónicos, por ejemplo, sal potásica de  
la amida de ácido oleico de la N-metil-aurina; sulfona-  
15 tos de alcohilo superior; mono- y di-sales de ácidos alfa  
sulfo grasos; alcoholes etoxilados sulfatados y ésteres  
etoxilados sulfatados de ácidos grasos superiores; y otros  
materiales detergentes de acciones equivalentes. En lugar  
de detergentes producto de reacción sulfúrica, son útiles  
20 también aquellos derivados de ácido fosfórico, entre los  
cuales están los ésteres solubles en agua de ácido orto-  
fosfórico con alcohol fenoles polioxialcoholados supe-  
riores, por ejemplo, sal disódica de monoéster de ácido  
fosfórico con monil fenol polioxietileno etanol, y la  
25 sal monosódica del diéster de ácido fosfórico y monil  
fenol polioxietileno etanol, teniendo la cadena de óxido  
de alcoholeno una longitud de aproximadamente 6 óxidos  
de etileno. Si bien no son constituyentes preferidos de  
los presentes limpiadores, pueden emplearse también de-  
30 tergentes catiónicos, tales como cloruro o bromuro de

290994



di-alcoholil di-metil amonio, en los que los grupos alcohilos se derivan de ácidos grasos de sebo hidrogenados. También son útiles otros detergentes catiónicos equivalentes pero, como se ha mencionado anteriormente, es mucho más conveniente emplear los detergentes aniónicos, en vez de aquellos.

El agente espesante no iónico que tiene propiedades emulsificantes es, preferiblemente, una alcohololamida etóxilada. Tal compuesto es el producto de condensación de una monoetanolamida superior con óxido de etileno. Entre los materiales preferidos de este tipo están aquellos en los que el ácido graso superior tiene de 12 a 18 átomos de carbono, derivados preferiblemente del aceite de coco, y el óxido de alcoholileno inferior es óxido de etileno, y están presentes de aproximadamente 2 a 6 grupos de óxido de etileno en una cadena condensada con la alcohololamida. También son útiles las alcohololamidas de ácido graso superior, en las que el grupo alcoholilol es etanol, el ácido graso superior es de 12 a 18 átomos de carbono, preferiblemente ácidos grasos de aceite de coco, y otros compuestos útiles son monoetanolamidas. De estos dos tipos de espesantes tensoactivos y emulsificantes, los compuestos etoxilados poseen una estabilidad mayor, durante almacenamiento en medio ácido, y, por tanto, son mucho más preferidos que las alcohololamidas ordinarias. Otros agentes espesantes no iónicos pueden resultar también útiles para los presentes productos.

Si bien se prefiere emplear agua desionizada o destilada, se ha hallado que es posible hacer limpiado-

290994 18



res líquidos por frote estables que tienen propiedades de blanqueo con aguas del grifo de las durezas y contenidos en impurezas normales, debido a esta compatible combinación de ingredientes concreta.

5            Además del ácido oxálico y oxalato soluble en agua, pueden emplearse otros compuestos de blanqueo y agentes de quelación compatibles, por ejemplo, ácido etilén diamino tetraacético en forma de su sal tetrasódica, y otros ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos  
10 tartáricos y tartratos. Otros agentes de blanqueo, tales como los materiales clorados, tienden a presentar estabilidad pobre en medio ácido, y normalmente no deben incluirse en las composiciones inventadas. Se prefiere emplear sílice como único material abrasivo, pero  
15 pueden incluirse también junto con ella otros abrasivos tales como feldespatos, talco, etc. Pueden emplearse mezclas de los detergentes sintéticos mencionados y, en algunas circunstancias, se hallará que es preferible mezclar conjuntamente diferentes espesantes emulsificantes  
20 no iónicos.

Las proporciones de los constituyentes expuestos deben regularse cuidadosamente para obtener un producto de la estabilidad y eficacia más conveniente. Se ha hallado que en estas composiciones menos de 0,2%  
25 de ácido oxálico no es suficientemente eficaz como agente de quelación para blanqueo, y más de 5% del mismo hace que el producto sea demasiado fuerte para uso general. Dentro del intervalo mencionado, se prefiere regular el contenido en ácido oxálico de forma que esté comprendido entre aproximadamente 0,6 y 2%. El oxalato so-  
30

290994

18 OCT



luble en agua, presente con el ácido oxálico para mante-  
nerlo a un pH útil de trabajo, está presente, de forma  
más conveniente, en una proporción comprendida entre 0,2  
y 1%, y la relación de ácido oxálico a oxalato soluble  
5 en agua está comprendida preferiblemente entre 1:1,5 y  
10:1, dando como resultado un pH comprendido entre 1 y  
3,8, más preferiblemente alrededor de 1,35.

La proporción de detergente orgánico sintético  
presente es de 1 a 7% en peso del producto acabado y,  
10 preferiblemente, de 2 a 5%. El útil de 0,5 a 10% de emul-  
sificante espesante no iónico, y es más satisfactorio de  
1 a 3%. El contenido en humedad del producto acabado está  
comprendido entre 15 y 60%, preferiblemente de 20 a 45%,  
y el contenido en pedernal es preferiblemente de 40 a  
15 65%.

Las composiciones preparadas según la presente  
invención, con los constituyentes descritos en las pro-  
porciones dadas, tienen características de almacenamiento  
desusadamente estables, y presentan excelentes potencial  
20 de quelación y blanqueo. Son especialmente útiles para  
limpiar fregaderos de porcelana o cerámica y para limpiar  
manchas orgánicas que tienden a adherirse a ellos, mante-  
nidas sobre la porcelana mediante un agente de enlace me-  
tálico, tal como hierro y cobre. El constituyente abrasi-  
25 vo elimina de la superficie manchada cualquier recubri-  
miento que pueda inhibir el contacto íntimo del producto  
para blanqueo por quelación con la mancha. En el bajo in-  
tervalo de pH, el sistema ácido oxálico en oxalato solu-  
ble en agua actúa atacando tanto la porción orgánica como  
30 el enlace metálico de la mancha, la función de quelación

290994



hace que el enlace metálico se rompa, y la acción re-  
ductora del ácido oxálico destruye de modo eficaz el  
colorante de la mancha. Tal actividad eficaz para qui-  
tar manchas por doble acción se ha observado incluso en  
5 el empleo de composiciones que han sido almacenadas du-  
rante periodos superiores a un año. Esto se considera  
desusado, puesto que la mayoría de los agentes de blan-  
queo pierden algo de su actividad en medios muy ácidos  
durante el almacenamiento. También se obtiene estabilidad  
10 física del limpiador líquido preparado, puesto que el  
pedernal permanece esencialmente en suspensión, o puede  
volverse a dispersar con eficacia por agitación sencilla,  
en el caso de que fuese necesaria alguna agitación. El  
empleo de mezclas de otros detergentes, emulsificantes  
15 no iónicos y agentes de blanqueo, en lugar de los de la  
presente invención, ha llevado a la producción de lim-  
piadores no satisfactorios, en los que sus componentes  
tienden a deteriorarse durante el almacenamiento.

Además de los materiales descritos que están  
20 en los presentes limpiadores líquidos por frote, pueden  
añadirse otros materiales auxiliares que son inocuos  
para los compuestos de la composición inventada, y que  
contribuyen con propiedades convenientes para el pro-  
ducto. Así, pueden añadirse perfumes, tintes, materiales  
25 fluorescentes, disolventes, impulsores (para hacer com-  
posiciones a presión), y materiales auxiliares compati-  
bles para reforzar la acción de cualquiera de los cons-  
tituyentes requeridos, con tal de que presenten una es-  
tabilidad satisfactoria en las proporciones relativa-  
30 mente pequeñas en que deben emplearse.

290994



Los siguientes ejemplos ilustran composiciones hechas según la presente invención. Son ilustrativos, y no han de considerarse como limitación del ámbito de las reivindicaciones.

EJEMPLO I

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Acido oxálico	1,63
10	Oxalato sódico	0,34
	(-) Pedernal	57,63
	(--)	
	Suspensión de tridecil benceno sulfonato sódico	7,11
	Dietoxi monoetanolamida de ácidos grasos del aceite de coco	1,63
15	Agua	31,44
	Pigmento y perfume	<u>0,22</u>
		100,00
	(-) 99,9% + pasa a través de un tamiz de malla 60	
20	99,0% + pasa a través de un tamiz de malla 100	
	90% + pasa a través de un tamiz de malla 200	
	(--)	
	47% de tridecil benceno sulfonato sódico	
	7% de sulfato sódico	
25	46% de agua	

Se hizo un excelente limpiador líquido por frote, de la composición anterior, añadiendo el ácido oxálico, oxalato sódico, perfume y colorante al agua a temperatura ambiente, y añadiendo a continuación, uno detrás

290994



de otro, con agitación, el pedernal, suspensión detergente y dietoxi monoetanolamida de ácidos grasos del aceite de coco. Se mantuvo agitación con corte hasta que se obtuvo una viscosidad de 15.000 centipoises, medida con un viscosímetro Brookfield. Esta viscosidad está comprendida en el intervalo deseable de aproximadamente 7.000 a 25.000 centipoises, posible con las presentes composiciones. El producto obtenido fué una suspensión estable que podía ser vertida, que mantiene su estabilidad y poder de blanqueo y eliminador durante más de un año de almacenamiento a temperaturas ambiente normales. A  $65,6^{\circ}\text{C}$  es estable durante 50 días, permaneciendo en dispersión homogénea sin descomposición o separación de fases durante ese período de tiempo.

El producto se empleó con éxito en diversas operaciones domésticas de blanqueo y frote, y quitó manchas inorgánicas (hierro, cobre) y manchas orgánicas (té, zumo de uvas) con facilidad. En un ensayo para quitar manchas de té (sobre porcelana) adoptado como ensayo normal del poder para quitar manchas orgánicas de la composición de frote, la presente composición quitó el 95% de la mancha normal, en comparación con la menor proporción quitada por un polvo de frote comercial bien conocido, que desprende cloro, y con un limpiador líquido que no quitó nada, el cual no incluía el presente sistema tamponizado de oxalato.

290994



EJEMPLO II

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Acido oxálico	1,22
	Oxalato sódico	0,76
	(-) Pedernal	57,47
	(--) Suspensión de tridecil benceno sulfonato sódico	7,10
10	Polietoxi monoetanolamida laúrica	1,83
	Agua	31,40
	Tinte y perfume	0,22
		<hr/> 100,00

Este producto se hizo según el método del  
Ejemplo I. Fué un excelente limpiador líquido para quitar  
manchas, de una viscosidad de 11.000 centipoises y  
un pH de 2,0, estable durante 50 días a 60°C, e indefi-  
nidamente a temperatura ambiente. En el ensayo normal  
para quitar manchas de té, mencionado en el Ejemplo I,  
se eliminó el 100% de la mancha en 30 segundos. Después  
de su empleo, este limpiador se pudo quitar fácilmente  
de la superficie limpiada, aclarando ligeramente con  
agua.

290994

EJEMPLO III

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Oxalato sódico	0,54
	(-) Federnal	60,57
	(--)	
	Suspensión de tridecil benceno	
	sulfonato sódico	2,14
	Dietoxi cocomonocetanolamida	2,35
10	Acido alcohol benceno sulfonato (de- tergente ácido para formar ácido oxá- lico con el oxalato)	1,07
	Agua	33,11
	Tinte y perfume	0,22
		<u>100,00</u>
15		

Este producto, hecho como en el Ejemplo I, tenía una viscosidad de 19.000 centipoises, y un pH de 2,8. Era bueno para quitar manchas de té de una superficie dura. Era estable indefinidamente a temperatura ambiente, y durante más de 90 días a 60°C.

290994



EJEMPLO IV

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Oxalato sódico	2,09
(-)	Pedernal	59,07
(--)	Alcohol superior benceno sulfo-	
	nato sódico	3,13
	Dietoxi cocomonocetanolamida	1,67
10	Acido tridecil benceno sulfónico	1,56
	Agua	32,26
	Tinte, perfume	<u>0,22</u>
		100,00

Este producto se hizo por el método descrito anteriormente. Tenía un pH de 3,7, viscosidad de 8.500 centipoises, era estable indefinidamente a temperatura ambiente, y durante más de 80 días a 60°C. Era un limpiador eficaz con propiedades útiles de blanqueo y eliminación de manchas por quelación.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 4 de Septiembre de 1962, con el núm. 221.349, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

296594



NOTA

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

10 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de un limpiador líquido por frote, estable y eficaz, para quitar manchas de superficies duras, caracterizadas, porque dicho limpiador comprende aproximadamente 0,2 a 5% de ácido oxálico, 30 a 75% de pedernal finamente dividido, 1 a 7% de un detergente orgánico sintético iónico que tiene un grupo que es un radical alcohol superior de 12 a 18 átomos de carbono o una cadena polímera de óxido de alcoholeno inferior que contiene de 15 12 a 18 átomos de carbono, 0,5 a 10% de un agente espesante no iónico que tiene propiedades tensioactivas y emulsificantes, y 15 a 60% de agua.

20 2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dicho limpiador contiene un detergente de alcohol superior benceno sulfonato soluble en agua y una alcohololamida de ácido graso superior polialcoxilada en la que el grupo polialcoxi tiene de 2 a 6 radicales alcoxi inferiores.

25 3.- Mejoras de acuerdo con el punto 2, caracterizadas porque dicho limpiador contiene de 0,2 a 5% de ácido oxálico, 0,2 a 1% de un oxalato soluble en agua, 30 a 75% de pedernal finamente dividido en partículas de tamaño menor de 250 micras, 1 a 7% de detergente de al-

296994 22



cohilo superior bencenosulfonato, 0,5 a 10% de una mo-  
noetanolamida polietoxilada de un ácido graso de 12 a 18  
átomos de carbono que tiene de 2 a 6 grupos de óxido de  
etileno en la porción polietoxi, y 15 a 60% de agua, de  
5 viscosidad entre 7.000 y 25.000 centipoises aproximada-  
mente y pH de 1 a 3,8.

4.- Mejoras de acuerdo con el punto 3, caracte-  
rizadas porque dicho limpiador comprende de 0,6 a 2%  
de ácido oxálico, 0,2 a 1% de oxalato sódico, 40 a 65%  
10 de pedernal finamente dividido, 2 a 5% de alcohol benceno sulfonato sódico, 1 a 3% de polietoxietanolamida  
de ácidos grasos de aceite de coco, en que la cadena polietoxi tiene de 2 a 6 grupos de óxido de etileno y 20 a  
45% de agua, con una viscosidad del producto entre aproxi-  
15 madamente 7.000 y 25.000 centipoises y un pH de 1 a 3,8.

5.- Mejoras introducidas en la fabricación  
de limpiadores líquidos por frote.

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

20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1963.

P.A.  
Alfonso d. Elizaburu  
Per. Fed.