

175



309465

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V. ....

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, Holanda. ....

ENUNCIADO: "METODO DE PREPARACION DE UN INHIBIDOR  
DE DECOLORACION" .....

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....



3 0 9 4 6 5

1           Esta invención se relaciona con inhibidores de decoloración para superficies duras y con formulaciones detergentes sintéticas adecuadas para el lavado de platos y que contienen a los inhibidores de decoloración.

5           Actualmente se emplean con gran profusión composiciones detergentes que contienen compuestos clorantes para muchas aplicaciones de limpieza. Las superficies duras, tales como superficies metálicas, por ejemplo de oro, plata y platino, y superficies no metálicas, por ejemplo china, vidrio, porcelana y superficies plásticas, pueden ser incluidas en las máquinas lavaplatos automáticas. Cuando estas superficies entran en contacto con formulaciones detergentes que contengan agentes clorantes en presencia de ion-manganeso ( $Mn^{++}$ ) y particularmente a temperaturas elevadas, pueden resultar de coloradas. El ion manganeso se encuentra con frecuencia presente en concentraciones suficientemente elevadas para causar decoloración y la presente invención trata de evitar o disminuir esta decoloración.

15           Esta invención permite la preparación de composiciones lavaplatos que son adecuadas para el lavado de vajilla decorada con un metal precioso sin decoloración del metal.

20           La presente invención proporciona un método de preparación de un inhibidor de decoloración caracterizado porque se mezcla un pirofosfato soluble en agua con un compuesto que proporciona ion cerio en solución acuosa.

25           Los compuestos que proporcionan ion cerio en soluciones acuosas y por consiguiente pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención para evitar o inhibir la decoloración de superficies duras, incluyen nitrato de cerio, sulfato de cerio y haluros de cerio, tales como cloruro de cerio.

30



1 Los pirofosfatos que se combinan con los compuestos de cerio  
para producir los inhibidores de la invención incluyen a las  
sales metálicas alcalinas, tales como pirofosfato sódico y  
potásico. También pueden emplearse mezclas de estos compues  
3 tos con materiales tales como tripolifosfatos.

Las proporciones de inhibidor que pueden emplearse  
en esta invención dependen de una serie de variables, por -  
ejemplo la solubilidad del inhibidor en solución acuosa y el  
nivel de ion manganeso en la solución acuosa. La cantidad de  
10 inhibidor que debe añadirse a una composición es la suficien  
te para proporcionar la deseada inhibición cuando la composi  
ción se emplea en su forma normal, tal como para una formula  
ción lavaplatos.

La decoloración de superficies duras ocurre en -  
15 presencia de ion manganeso solo cuando se hallan presentes -  
compuestos clorantes. Los siguientes compuestos clorantes han  
demostrado producir decoloración: Dicloro-isocianurato de po  
tasio y sodio, ácido dicloroisocianúrico, ácido tricloroiso  
cianúrico, diclorodimetilhidantoina, N,N-dicloro-p-tolueno  
20 sulfonamida, clorito sódico y cloro. Estos compuestos causan  
decoloración cuando se emplean solos y cuando se incorporan  
en composiciones detergentes. En ausencia de ion manganeso  
o cuando estos materiales clorantes se separan de la solu  
ción acuosa, se observa que no ocurre decoloración.

25 Los compuestos clorantes de reacción alcalina, ta  
les como hipoclorito cálcico y sódico y fosfato trisódico clo  
rado, no producen decoloración cuando se añaden a soluciones  
acuosas que contengan ion manganeso, a menos que el pH sea  
inferior a 10 aproximadamente y/o se hallen presentes polifos  
30 fatos inorgánicos condensados, tales como tripdifosfato sódico

3 09465

- 4 -



1 co. Estos polifosfatos condensados no decoloran superficies  
duras en ausencia de agentes clorados, aun cuando se halle  
presente el ion manganeso en la solución. Aunque las formula  
ciones detergentes elevadamente alcalinas no causen ordinaria  
5 mente decoloración aun cuando se hallen presentes materiales  
clorantes, no ocurre asi si las composiciones contienen fos-  
fatos condensados. En este último caso, se ha visto la nece-  
sidad de añadir inhibidores.

10 Los inhibidores de la invención pueden mezclarse con  
los mencionados agentes clorantes y añadirse esta combinación  
a una solución acuosa que contenga ion manganeso para evitar  
la decoloración de superficies duras que entren en contacto  
con la solución. Como variante, los inhibidores pueden utili-  
zarse en varias formulaciones detergentes. Así, los inhibido  
15 res son particularmente útiles en composiciones detergentes  
sintéticas convencionales del tipo que contiene uno o mas po-  
lifosfatos condensados como acumuladores y uno o mas detergen-  
tes aniónicos y no iónicos sintéticos. La presencia de un pi-  
rofosfato es necesaria para realizar la acción inhibidora del  
20 compuesto de cerio.

Quando las fórmulas detergentes contienen pirofosfa-  
tos como componentes de las mismas, es solo necesario añadir  
la cantidad requerida de compuesto de cerio para obtener una  
protección contra la decoloración. La pequeña cantidad de pi-  
25 rofosfato presente en tripolifosfato comercial, por ejemplo  
el 5% aproximadamente o incluso menos, proporciona la cantidad  
necesaria de pirofosfato para favorecer la acción inhibidora  
del compuesto de cerio. Tan solo un 1% aproximadamente de un  
pirofosfato en la composición completa, o tan solo de 20 a  
30 ppm aproximadamente en una solución que contenga 5 ppm de



1 ion  $Mn^{++}$  aproximadamente, es eficaz.

Como otra variante, el inhibidor, solo o en mezcla con un relleno inerte tal como sulfato sódico, puede envasarse separadamente e introducirse en la solución detergente acuosa antes del uso de la misma. Como las condiciones locales determinan el grado de decoloración, esta versión ofrece una solución mas práctica al problema.

Ejemplos de detergentes que pueden hallarse presentes en formulaciones en las que los inhibidores de la invención son compatibles, incluyen a los sulfonatos alquil-arilos ácidos sulfónicos alquil-aromáticos, ésteres de ácidos sulfúricos con alcoholes alifáticos de 10 a 18 átomos de carbono aproximadamente, aceites grasos sulfonados, derivados alcoxi los sulfatados y sulfonados y ésteres ácidos sulfúricos de monoglicéridos y monoéteres de glicerilo. Las sales de estos materiales se emplean ordinariamente.

Los inhibidores son también útiles con detergentes no iónicos, por ejemplo: alquilolamidas de ácidos grasos, alcoholes y tioalcoholes etoxilados, y polímeros polioxipropilénicos que contengan cantidades variables de óxido etilénico presente como cadenas polioxi etilénicas.

Las composiciones detergentes pueden contener también acumuladores, rellenos, agentes suspensores de la suciedad y otros ingredientes detergentes convencionales. Las composiciones pueden prepararse también por métodos convencionales, tales como por mezcla de los ingredientes en solución acuosa o suspensión acuosa y ulterior secado por pulverización de la mezcla a elevadas temperaturas.

La invención no se relaciona con la preparación de composiciones detergentes y las particulares formulaciones de



1       tergentes a las que pueden añadirse los inhibidores de la in-  
vención no son críticas. Algunos surfactantes pueden hallarse  
sujetos a ataque por los agentes liberadores de cloro cuando  
se almacenan las composiciones. Sin embargo, los expertos en  
3       el arte pueden determinar fácilmente mediante simple ensayo  
si el detergente y el agente clorante son compatibles.

En los siguientes ejemplos se ha desarrollado un proce-  
dimiento de ensayo para facilitar el estudio de los inhibido-  
res de decoloración. Para acelerar la decoloración, la concen-  
10       tración de ion manganeso empleada en esos ensayos es conside-  
rablemente superior a las concentraciones normalmente presen-  
tes en el agua empleada por el ama de casa. Las concentracio-  
nes de detergente y agentes clorantes corresponden a las nor-  
malmente empleadas en las fórmulas comerciales convencionales.

15       En el procedimiento de ensayo, la muestra a ensayar fue  
pesada en un recipiente de pyrex de 250 ml marcado, se suspen-  
dió en aquel un tira de platino de 15 mm por 15 mm por 0,003  
pulgada (0,0762 mm) y se añadieron aproximadamente 200 ml de  
agua conteniendo ión manganeso y precalentada a 145°F (62,78°C).  
20       El recipiente que contenía la solución de ensayo y la ti-  
ra de platino se puso luego en un baño de agua mantenido a una  
temperatura aproximada de 143°F (61,67°C). Después de una vi-  
gorosa agitación inicial para disolver la muestra, se agitó  
la solución de ensayo a intervalos frecuentes. Se ensayaron  
25       simultáneamente varias muestras y un control y se observaron  
estrechamente las soluciones de ensayo y las tiras de platino  
para <sup>la</sup> determinación de la decoloración y otros cambios. Quince  
minutos después de la adición del agua que contenía ion manga-  
neso, se retiraron las tiras de platino de las soluciones y  
30       se examinaron. Las tiras fueron comparadas y graduadas contra



1 un control y se volvieron a introducir en las soluciones du-  
 rante un periodo adicional de 15 minutos. Después de un perio-  
 do total de exposición de unos 30 minutos, se retiraron de  
 nuevo las tiras de platino de la solución y se examinaron,  
 3 compararon y graduaron. En ciertos casos, se varió este proce-  
 dimiento para extender el periodo total de exposición de las  
 tiras a mas de 30 minutos.

#### EJEMPLO I

Se empleó en el ensayo anteriormente descrito la siguien-  
 10 te formulación lavaplatos de tipo convencional:

	%
Tripolifosfato sódico (conteniendo algún piro- fosfato tetrapotásico)	45,0
Metasilicato sódico (relación 1:1 entre Na <sub>2</sub> O y SiO <sub>2</sub> )	26,0
15 Ceniza de sosa densa	14,0
Bicarbonato sódico	6,5
Sulfonato alquildifenilóxido sódico (85% activo)	0,6
* Agente clorante para dar del 0,9 al 1% de cloro disponible, sobre la base del peso total de la fórmula	0,0
20 Sulfato sódico, resto hasta	100,0

\* Se emplearon los siguientes agentes: Diclorocianurato po-  
 tásico, ácido dicloroisocianúrico, diclorodimetilhidantoína,  
 clorito sódico, gas cloro burbujeado en la solución, dicloro-  
 isocianurato N,N-dicloro-p-toluenosulfonamida-sódico y ácido  
 25 tricloroisocianúrico.

La solución de ensayo consistió en 200 ml de agua conte-  
 niendo 5 ppm de Mn<sup>++</sup> (143-145°F) (61,67-62,78°C) y una canti-  
 dad suficiente del detergente anterior para formar una solu-  
 ción al 0,25%.

30 Los resultados se tabulan seguidamente:



1	% inhibidor (a base de peso en seco de la fórmula).	Decoloración del platino tras un periodo de contacto de:	
		15 minutos	30 minutos
	0,5 (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ce.6H <sub>2</sub> O	ligera / moderada	intensa
5	1,0 "	ligera	ligera / moderada
	2,0 "	prácticamente ninguna	ligera ±

± Ningún incremento apreciable en la decoloración después de un periodo de contacto de 1,5 horas.

10 Cuando el detergente activo de la fórmula anterior se substituyó por sulfato lauril-sódico y sulfonato lauril-hidroxietéreo, permaneció inalterado el efecto inhibidor de la sal de cerio y el pirofosfato.

#### EJEMPLO II

15 Se realizaron los ensayos anteriormente descritos con soluciones acuosas que contenían 5 ppm de Mn<sup>++</sup> y nitrato de cerio o cloruro de cerio, Se efectuó una completa inhibición de decoloración durante un periodo de contacto de 15 minutos a un nivel de nitrato de cerio del 2% aproximadamente. Sin embargo, este nivel no evitó por completo la decoloración con periodos de contacto superiores a 15 minutos.

20 Los anteriores datos demuestran que la combinación de una sal pirofosfato soluble y un compuesto de cerio es eficaz para retardar la decoloración de superficies duras que entran en contacto con soluciones acuosas que contienen ion manganeso y agentes clorantes. Como muchas composiciones detergentes contienen pirofosfatos como ingredientes activos, es evidente que la protección de superficies duras contra la decoloración puede conseguirse fácilmente mediante la adición de un compuesto de cerio a la fórmula detergente.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita



1 recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Método de preparación de un inhibidor de decoloración caracterizado porque se mezcla una sal pirofosfato soluble en agua con un compuesto que proporciona ion cerio en solución acuosa.

10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal pirofosfato es pirofosfato sódico y el compuesto que proporciona ion cerio es nitrato de cerio, cloruro de cerio o sulfato de cerio.

15 3. Método de preparación de una composición detergente que incluye una sustancia detergente y una sal pirofosfato soluble en agua, caracterizado porque se mezcla con aquellas un compuesto que proporciona ion cerio en solución acuosa.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "METODO DE PREPARACION DE UN INHIBIDOR DE DECOLORACION".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de febrero de 1.965

ALFONSO UNGRIA

p.p.

25

30