



311293

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN PREPARADOS DE POLIÉTERES TENSIÓ-
ACTIVOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH
residente en Henkelstr. 67 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Combinaciones de sustancias detergentes líquidas para baños de tratamiento, se emplean no solo en la preparación de productos sólidos de diversas clases, sino también en la obtención de agentes líquidos para lavado,
5. limpieza y aclarado. Estos baños de tratamiento son propios para uso doméstico, por ejemplo, en la colada en caliente y en el lavado de prendas finas, para aclarar vajilla, en la limpieza de superficies pulimentadas o barnizadas, para fregar suelos, revestimientos de pared,
10. etc. Empero, instalaciones técnicas, como por ejemplo,



lavanderias, talleres industriales, etc., pueden también utilizar, tanto dichos líquidos concentrados para la limpieza, como materiales sólidos para otra clase de tratamientos de las superficies. Estos productos concentrados, líquidos, además de las sustancias activas detergentes y de las que proceden de su obtención, como el sulfato sódico, pueden contener también otras adiciones usuales.

5. En todos estos casos, conviene que los concentrados de sustancias detergentes tengan una viscosidad lo más reducida posible, ya que esta aún aumenta a menudo, al incorporar los productos acompañantes; también es mejor una viscosidad no muy elevada, en interés de un manejo más fácil, por ejemplo, para una más rápida medición y dilución en agua de los concentrados.

10. En la fabricación industrial de agentes de lavado y limpieza, sólidos y de fácil vertido, se desean asimismo concentrados de baja viscosidad y, por tanto de fácil trasiego, ante todo, cuando después de elaborarlos con las sustancias adicionales corrientes, deben ser pulverizados en caliente o desecados por otros sistemas. Todos estos sistemas elevan la viscosidad de las sustancias detergentes al trabajarlas, dependiendo el valor de este aumento de viscosidad de la constitución y de la cantidad de sustancia detergente.

15. Se ha encontrado pues, que es posible fluidificar la viscosidad de soluciones acuosas, respectivamente, pastas de poliéteres tensio-activos no iónicos derivados de alcoholes superiores, por incorporación de sales de ácidos grasos alfa-sulfonados, con 10 a 12 átomos de carbo-



- no en el radical de ácido graso. La incorporación de estas sales puede hacerse de modo usual; la viscosidad reducida de los preparados con un contenido en sales de ácidos grasos sulfonados, en comparación con la de los preparados sin esta adición, es independiente de la manera de efectuar la incorporación y sobre todo, no depende del orden en que se añaden los elementos componentes al preparar las soluciones o, respectivamente las pastas. Estas soluciones, respectivamente, pastas, pueden contener también,
5. sales de ésteres de sulfoácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono, con preferencia 12 a 18 átomos de carbono en el radical de ácido grasos.
- 10.

- La disminución de viscosidad conseguida según la invención, se ha de considerar en una amplia zona de viscosidades. Las soluciones o pastas a fluidificar, con un contenido de sustancias tensioactivas no ionógenas, pueden tener por lo menos, una viscosidad de 10 cP., aunque la invención tiene importancia, ante todo, para la fluidificación de pastas de alta viscosidad, por ejemplo,
15. para aquellas que tienen una viscosidad desde 50 hasta 20.000 o con preferencia, de 50 a 10.000cP.
- 20.

- Pero la viscosidad puede ascender aún de tal modo por encima de los límites citados, que con los viscosímetros usuales en los laboratorios ya no sea posible obtener mediciones correctas. La demostración del efecto técnico logrado según la invención, por reducción de la viscosidad, medida con el viscosímetro, se ha elegido únicamente, porque es relativamente fácil de ejecutar según
- 25.



técnica de laboratorio. La viscosidad es aquí, ante todo, en las zonas conmensurables más elevadas, como valoración de las propiedades reológicas técnicamente interesantes, como por ejemplo, para examinar la consistencia, el comportamiento de fluencia, la velocidad de derrame y salida de depósitos, la capacidad de bombeado, etc.

5.

A continuación, para simplificar, se denominan como "no-iónicos", los poli-éteres hidrosolubles, tensio-activos, no-iónicos, derivados de alcoholes superiores; como "disales", las sales de ácidos grasos sulfonados; y como "estersales", las sales de ésteres de ácidos grasos sulfonados de presencia eventual. Con la expresión "MAS-total" se comprende la suma de no-iónicos, disales, estersales y otras sustancias detergentes eventuales.

10.

15.

De estos alcoholes, los poli-éteres hidrosolubles, por ejemplo, por adición de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o de glicida, en proporción tal, que garantice la solubilidad en agua del producto. Sin embargo, pueden obtenerse también los poliéteres hidrosolubles, a emplear según la invención, esterificando los alcoholes con polialcoholes o poliglicerinas.

20.

La cantidad necesaria de radicales etilenglicólicos para conseguir la solubilidad en agua varía con la dimensión del radical hidrófobo y del número de cadenas de etilenglicol en la molécula; en algunos casos, dos radicales de etilenglicol por molécula provocan ya una solubilidad en agua suficiente; a menudo se necesitan de 4 a 16 radi-

25.

- 5 311293



cales glicol-etilénicos por molécula. La cantidad de radicales, sin embargo, puede elevarse también, por encima de 20, por ejemplo, hasta 10 radicales por molécula.

- Las disales a emplear según la invención, con 10
5. átomos de carbono en la molécula, pueden presentarse en mezcla con homólogos superiores o también, eventualmente, con homólogos inferiores, con tal que las propiedades de esta mezcla correspondan, en esencia, a la porción C_{10} y respectivamente C_{12} . Este es, pues, el caso para
 10. un contenido en disales de C_{10} , y/o respectivamente C_{12} , de 50 a 65% en peso (referido a la totalidad de disales presentes), cuando la cantidad restante de disales se distribuye, por lo menos, en dos o mejor en tres miembros distintos con relación a la longitud de cadenas y/o
 15. respectivamente, a la estructura de los radicales de ácido graso sulfonado. Si el contenido en disales de C_{10} y/o respectivamente C_{12} es mayor de 65% en peso (referido al total de disales presentes), entonces las propiedades de esta mezcla vienen determinadas también, esencialmente,
 20. por la porción en C_{10} , respectivamente C_{12} , cuando el radical corresponde solamente a un miembro. Las disales de estos tipos de composición se obtienen con preferencia, partiendo de los ácidos grasos endurecidos del aceite de coco o del de palmiste y, respectivamente, de la frac-
 25. ción $C_{12}-C_{18}$ de tales grasas. Sin embargo, pueden emplearse también disales obtenidas a partir de ácidos grasos sintéticos; estos pueden ser, también, de cadena ramificada.

Los ácidos grasos, o respectivamente sus mezclas,



1965

de los que se derivan las estersales, pueden contener de 10 a 24, o con preferencia, de 12 a 18 átomos de carbono.

5. En lugar de las disales o respectivamente estersales, procedentes de ácidos grasos naturales o de mezclas de los mismos, se pueden emplear productos análogos procedentes de ácidos grasos o mezclas de ellos de origen sintético, siempre que la distribución de las longitudes de cadenas corresponden a las exigencias indicadas más arriba.

10. Los radicales hidrófobos, en general saturados, contenidos en las disales y, respectivamente étersales de los ácidos grasos sulfonados, pueden ser de cadena normal o ramificada; el grupo sulfónico se encuentra en posición, a diferencia de lo que ocurre al sulfonar ácidos grasos no saturados y/o respectivamente conteniendo grupos hidroxílicos o sus derivados, en los cuales se trata de un semiéster del ácido sulfúrico. Los radicales de ácido graso presentes en las disales y estersales pueden ser iguales o diferentes.

20. Los radicales alcohólicos existentes en las estersales pueden ser mono-alcoholes con 1 a 12, o mejor 1 a 4 átomos de carbono, o bien poli-alcoholes, especialmente alcoholes di- o tetravalentes con 2 a 6 átomos de carbono como son, por ejemplo, los que derivan del glicol o de la glicerina.

25. En el caso de las estersales, el radical alcohólico tiene también una influencia sobre la disminución de la



MAR. 1965

viscosidad de los concentrados y sobre la mejora de la solubilidad de la sustancia detergente. Si, por ejemplo, empleando el éster metílico de un ácido graso sulfonado no se obtiene el efecto deseado, se recomienda sustituirlo por

5. el éster etílico, propílico, isopropílico, butílico o isobutílico.

Los alcoholes alifáticos mono- o polivalentes antes citados, pueden ser total o parcialmente sustituidos por éter-óxidos monovalentes de hasta 12 átomos de carbono,

10. que contienen los radicales de los alcoholes mono o polivalentes descritos más arriba. Los mismos éter-óxidos pueden ser asimismo mono- o polivalentes. Pueden derivarse

de mono-alcoholes sin grupos éter, con uno a cuatro átomos de carbono en la molécula o bien de los éteres de dichos

15. poli-alcoholes, especialmente de los correspondientes poliglicoles o poliglicerinas, o bien de los éter-óxidos resultantes de la adición de óxido de etileno o de óxido de

propileno o alcoholes mono- o polivalentes. Como ejemplos de tales éter-alcoholes, se pueden citar los monometil-,

20. monoetil-, monopropil-, monoisopropil- o monobutil-éter del etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, di- o tri-etilenglicol.

La concentración de la "WAS-total" de las pastas, respectivamente soluciones según la invención, puede estar

25. comprendida entre 5 y 55 o con preferencia, entre 10 y 45% en peso, referido al peso de total la solución, o respectivamente de toda la pasta.

La acción aminorante de la viscosidad que ejercen



las disales, se aprecia ya, claramente, con bajos contenidos, como por ejemplo, de un 7% en peso. Empero, pueden estar presentes cantidades esencialmente mayores de disales, por ejemplo, hasta un 40%. Ventajosamente, el contenido en disales está entre el 10 y el 30% en peso.

Este porcentaje en peso se refiere a la mezcla de disales y esencialmente, estersales y no-iónicos. La disminución de viscosidad se produce también en presencia de otros detergentes distintos a los no-iónicos y las estersales, pero la cantidad de aquellos no puede ser mayor que la de los no-iónicos, ya que el contenido de la mezcla en no-iónicos, debe llegar por lo menos al 25 o mejor al 50% en peso del MAS-total. En presencia de otros detergentes, la cantidad de disales conviene que sea por lo menos, del 3% en peso del MAS-total.

Los datos de cantidades para las disales se refieren al componente de C_{10} a C_{12} de las mismas; si existen disales homólogos superiores o inferiores, se incluyen como detergentes en el cálculo.

En presencia de estersales la proporción de disales y estersales puede variar entre amplios límites, por ejemplo, en la zona de 4: 1 hasta la de 1: 4 y ventajosamente 2: 1 hasta 1: 2.

Como que las sales de ácidos grasos sulfonados son muy difícilmente solubles, su capacidad para fluidificar los no-iónicos presentes en pastas o soluciones, debe ser considerada como sorprendente. Además de las estersa-



les y de las disales, otros componentes disueltos en la pasta tienen también influencia, sin duda, en su viscosidad. A estos pertenecen, especialmente las sales inorgánicas. La reducción de viscosidad de estas pastas o soluciones por adición de disales, se verifican también con preparados salinos.

Las combinaciones según la invención, de sustancias detergentes de acuerdo con su concentración y las sustancias disueltas en ellas, se presentan usualmente como pastas intrasparentes, como soluciones más o menos turbias o también como soluciones claras. A menudo se forman enturbiamientos, solo tras largo reposo. Para el empleo de las pastas o respectivamente soluciones, este hecho es de poca importancia pues ellas, al ser empleadas como detergentes pueden contener sustancias en suspensión o disueltas determinantes de enturbiamientos ulteriores..

Las combinaciones según la invención, de sustancias detergentes pueden contener también los ya conocidos coadyuvantes para la disolución. Como tales sirven, ante todo, los disolventes orgánicos hidrosolubles como por ejemplo, mono- o polialcoholes, éteres de alcoholes iguales o distintos. A ellos pertenecen también, por ejemplo, los alcoholes alifáticos monovalentes con 1 a 5 átomos de C, di- o trietilenglicol, glicerina, poliglicerina, así como éteres parciales de todos estos alcoholes polivalentes, con alcoholes alifáticos monovalentes de 1 a 4 átomos de carbono en la molécula.



Debido a su disminuida viscosidad, estas combinaciones de sustancias detergentes son especialmente apropiadas para elaborar otras sustancias cooperantes para el lavado, la limpieza y el aclarado. A ellas pertenecen los

- 5. carbonatos, ortofosfatos, fosfatos anhidros (pirofosfatos, polifosfatos y polimetafosfatos) y los silicatos alcalinos, así como otros agentes de lavado alcalinos. También pueden ser incluidos entre los preparados según la invención, los conocidos formadores orgánicos de quelatos. Finalmente,
- 10. se pueden añadir sustancias coloidales, orgánicas, inorgánicas, productos hidrosolubles de elevado peso molecular, etc., que sirven por ejemplo como dispersantes de impurezas en el proceso de lavado. Se incluyen en esta relación las sales hidrosolubles del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, derivados solubles en agua de la celulosa o del almidón como la carboximetilcelulosa y los éteres de la celulosa con los ácidos oxialquilsulfónicos, así como los sulfatos de celulosa.
- 15.

Los agentes de lavado, limpieza y aclarado a base de combinaciones, según la invención, de sustancias detergentes, con un contenido de productos adicionales no tensioactivos, pueden tener la composición siguiente:

- 20. 5 a 35, o mejor 7 a 25% en peso de combinación de sustancias tensioactivas,
- 25. 5 a 45, o mejor 10 a 30% en peso de sustancias adicionales no tensioactivas, como por ejemplo:
 - 0 a 45, o mejor 5 a 30% en peso de fosfatos anhidros o de formadores orgánicos de quelatos, con



- preferencia, pirofosfatos o polifosfatos,
0 a 6, o mejor 2 a 5% en peso de silicatos alcali-
nos,
0 a 5, o mejor 0,5 a 2% en peso de estabilizadores
5. de espuma, por ejemplo, amidas de ácido graso o al-
quilolamidas de ácido graso,
0 a 10% en peso de sales inorgánicas de reacción
neutra, como por ejemplo, SO_4Na_2 respectivamente o
 ClNa y/o respectivamente NO_3Na
10. El resto, agua.
- Por variación de la fórmula dentro de los lí-
mites indicados, y, respectivamente, por selección de los
cationes o combinación de cationes, se pueden elaborar agentes
líquidos de lavado de limpieza y de aclarado, en los que
15. la totalidad de las sustancias contenidas están en solu-
ción o en suspensión estable al sedimentado.

E J E M P L O

- Para preparar los concentrados de sustancias deter-
gentes, líquidos o respectivamente en pasta, descritos
20. en el ejemplo, se mezclan cada uno de sus componentes en
forma de sus productos en bruto y con su porcentaje en pe-
so; luego se lleva con agua a la concentración deseada y
se disuelven por completo, calentando. Con estas solucio-
nes límpidas se llenaron recipientes cerrados, que se
25. almacenaron durante tres o cuatro semanas, con objeto de
evitar datos irreproducibles por posibles alteraciones



eventuales de la viscosidad, como se ha observado a menudo en pastas WAS recién preparadas.

- Los valores absolutos de las viscosidades de los detergentes concentrados dependen en mayor o menor grado de la estructura y composición de las primeras materias empleadas en su preparación; así por ejemplo, tiene influencia el contenido en sal común de las sustancias detergentes técnicas. Basado en ello, una comparación exacta de viscosidades solo es posible con productos preparados con idénticas materias (esto es, por ejemplo, con la misma carga de un no-iónico, de una disal o una estersal) y tratados del mismo modo.
- 5.
- 10.

- En los sulfonatos citados en este ejemplo, se trata de sales sódicas. La fracción $C_{12}-C_{18}$ de las disales y estersales, tenía la siguiente composición:
- 15.

Acido láurico	aproximadamente	58%	en peso
" mirístico	"	20%	" "
" palmítico	"	9%	" "
" esteárico	"	13%	" "

20. Este porcentaje de ácidos grasos corresponde, aproximadamente, al de las fracciones de C_{12} a C_{18} del ácido graso hidrogenado de coco o de palmiste o de mezclas de estas fracciones.

- La viscosidad de los concentrados descritos se ha de determinar a 20° C. con el viscosímetro de Höppler.
- 25.

Viscosidades de diversas soluciones acuosas de sustancias detergentes.

a) 25% en peso de un producto de adición de 10 moles



de óxido de etileno a 1 molde de alcohol olei-
lico técnico (nº de I = 50)

- 5% en peso de NO_3Na 116 cP
5. b) 25% " " de un producto de adición de 10 mo-
les de óxido de etileno a 1 mol de
alcohol oleílico técnico (Nº I = 50)
5% " " de NO_3Na
5% " " de sulfonato del éster metílico de
un ácido graso C_{12} - C_{18} . 164 cp
10. c) 25% " " de un producto de adición de 10 mo-
les de óxido de etileno a 1 mol de
alcohol oleílico técnico (Nº I = 50)
5% " " de NO_3Na
2,9% " " de disal de un ácido graso sul-
fonado de C_{12}
15. 2,1% " " de disal de un ácido graso sulfo-
nado de C_{14} - C_{18} 47 cP
20. d) 25% " " de un producto de adición de 10
moles de óxido de etileno a 1 mol
de alcohol oleílico técnico
(Nº I = 50)
5% " " de NO_3Na
2,5% " " de sulfonato del éster metílico
de un ácido graso C_{12} - C_{18}
25. 1,45% " " de disal de un ácido graso sulfo-
nado de C_{12}



- 1,05% en peso de disal de un ácido graso sulfonado de $C_{14} - C_{18}$ 26cP
- e) 30% " " de un producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleílico técnico (Nº I = 50)
5. 5% " " de NO_2Na 945 cP

- . . -



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente alemana H 52 213 IVa/23 del 1º de Abril de 1964.

5. 1. Perfeccionamientos en preparados de poli-éteres tensioactivos, no iónico, de alcoholes superiores alifáticos (= no iónicos) y eventualmente sales de ésteres de ácidos grasos sulfonados (= estersales) conteniendo combinaciones de sustancias detergentes líquidas o en pasta, con un contenido total en sustancias activas desde 5 hasta 55,5 en peso, caracterizados por un contenido en ácidos grasos alfa-sulfonados con 10 a 12 átomos de carbono en el radical de ácido graso (= disales) en cantidad de 4 hasta 60,5 en peso, referido a la mezcla de no-iónicos, disales y, eventualmente, estersales, con lo cual, en caso de presencia de otras disales (esto es, de aquellas que tienen un número de átomos de carbono, diferente de 10 o 12), la porción de disales con C_{10} y/o respectivamente C_{12} , suma más del 50% del peso total de disales y las otras disales, según la anterior definición, con tal que en conjunto sumen 35 a 50% de todas las disales, estén presentes como mezcla de, por lo menos, dos distintos componentes refe-



ridos al radical de ácido graso sulfonado.

2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la cantidad de disales de C_{10} hasta C_{12} varía desde 4 hasta 40% en peso y, con preferencia de 10 a 30% en peso, referido a la mezcla de no-iónicos, disales de C_{10} hasta C_{12} y, eventualmente, estersales.

3. Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque la cantidad de estersales, disales con menos de 10 o más de 12 átomos de carbono y otras sustancias detergentes eventuales no es mayor, en total, que la cantidad de no-iónicos y, de preferencia, menor que dicha cantidad.

4. Perfeccionamientos, según la reivindicación 3, caracterizados porque la cantidad de disales con C_{10} y/o, respectivamente C_{12} , en presencia de disales con menos de 10 y/o, respectivamente, más de 12 átomos de carbono y/o, respectivamente estersales y/o respectivamente otras sustancias detergentes, suman por lo menos un 5% en peso, referido a la totalidad de las sustancias detergentes.

5. Perfeccionamientos en preparados de poli-éteres tensioactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 MAR 1965
p.a.