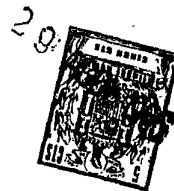


Span 1952



324866

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DETERGENTES LIQUIDOS", a favor de la firma alemana, HENKEL & CIE. G.m.b.H., residente en Henkelstr. 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen (Alemania) .

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a detergentes líquidos con comportamiento de sedimentación mejorado, que contienen suspendidas sales de éter de celulosa/ácido carboxílico, y en particular sales de ce-

32486



lulosa/ácido glicólico, y especialmente a suspensiones aptas como detergentes para el lavado en ebullición.

5. Los detergentes líquidos para lavado fino se conocen desde hace mucho tiempo y se hallan también en el comercio. Sin embargo, ha resultado difícil hasta ahora preparar detergentes aptos para el lavado en ebullición y provistos de sales de celulosa/ácido glicólico en los que puedan impedirse
10. la sedimentación de las sales de celulosa/ácido glicólico incorporadas. Las recetas propuestas para resolver este problema han tenido que considerarse demasiado dispendiosas en el aspecto técnico y el propio problema como no resuelto satisfactoriamente.
15. Así, por ejemplo, según la patente alemana 1.152.779 se emplea una combinación de sales de éter de celulosa/ácido carboxílico y aceite de ricino hidrogenado, con el fin de evitar la separación de las fases. Según la patente alemana 1.156.927, se utiliza para el mismo objeto una mezcla de sales de
20. éter de celulosa/ácido carboxílico y alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona, y según la patente alemana 1.054.638, dos tipos distintos de derivados de celulosa. También se ha considerado ya, según la
25. patente alemana 1.152.779, la introducción de bentonita y urea para tales detergentes provistos de sales

324866



de éter de celulosa/ácido carboxílico.

- Ahora se ha hecho, en los detergentes líquidos constituido por una suspensión de sales no disueltas de celulosa/ácido glicólico en soluciones acuosas usuales de substancias detersorias orgánicas capilaractivas y demás componentes de los detergentes, la sorprendente comprobación de que la estabilidad de la suspensión de las sales de celulosa/ácido glicólico mejora por la presencia de una mezcla de sulfobetainas capilaractivas y sulfatos de alcoholes grasos de  $C_{16}$  a  $C_{24}$ , cuando el contenido de sulfobetainas de esta mezcla es del 40 a 60% en peso. Los detergentes líquidos en cuestión contienen además aminoóxidos capilaractivos y/o sulfato etéreos capilaractivos, en cantidad del 5 % en peso por lo menos, y de 10 a 16 % en peso preferentemente, de los componentes disueltos y suspendidos.

- Los aminoóxidos capilaractivos son productos de oxidación de aminas terciarias que contienen junto al átomo de nitrógeno un radical alquílico superior con 8 a 22, y preferentemente 10 a 18, átomos de carbono, pudiendo estar incluidos entre el átomo de nitrógeno y el radical alquílico también radicales oxipropilénicos. Los dos otros radicales alifáticos situados junto al átomo de nitrógeno contienen a lo sumo 5 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a

324866



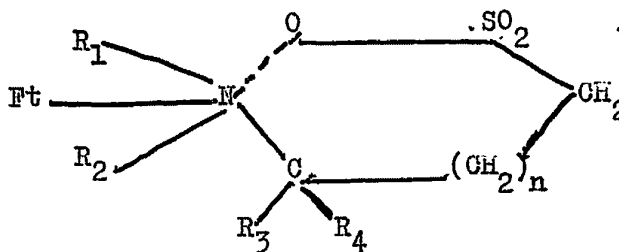
3.

En concepto de sulfatos etéreos capilarac-  
 tivos cabe considerar los productos de sulfatación de  
 alcoholes grasos otocilados o alquilfenoles con 1 a  
 15, y preferentemente 2 a 12, radicales etilenglicóli-  
 cos o de al\_cohol graso en los sulfatos etéreos puede  
 ser la misma que en los aminoóxidos. La cantidad de  
 los aminoóxidos o los sulfatos etéreos capilaracti-  
 vos es, de preferencia, igual por lo menos a la can-  
 tidad del sulfato de alcohol graso de C<sub>16</sub> a C<sub>24</sub> exis-  
 tente en el estabilizador de suspensión.

10.

La introducción de sulfobetainas capila-  
 ractivas en los agentes de lavado, limpieza, humec-  
 tación y espumación es ya conocida: véanse la paten-  
 te alemana 1.135.606 (D 1691) y la patente alemana  
 1.162.966 (D 1873). Estas sulfobetainas capilaracti-  
 vas son los compuestos de la fórmula general

15.



en la que

Ft representa un radical hidrófobo, es

324866



5.

decir, un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático, de cadena recta o ramificada, con 8 a 20, y preferentemente 12 a 18, átomos de carbono, el cual puede ser de naturaleza tanto saturada como insaturada,

$R_1$  y  $R_2$  significan radicales alifáticos con 5 átomos de carbono a lo sumo,

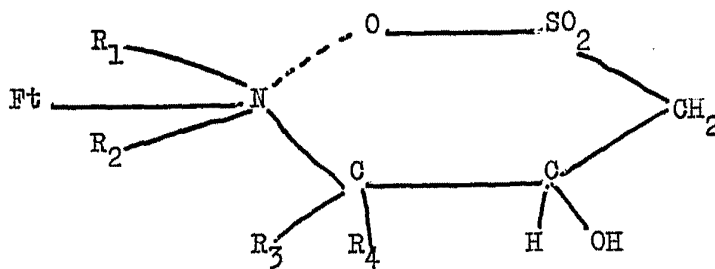
10.

$R_3$  y  $R_4$  significan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburos alifáticos con 3 átomos de carbono a lo sumo y

$n$  significa uno de los números enteros 1 ó 2,

15.

o sulfobetainas capilaractivas de la fórmula presunta



en la que

$Ft$

representa un radical hidrófobo, es decir, un radical hidrocarburo alifático o

324866 2



5. cicloalifático, de cadena recta ó ramificada, con 8 a 20, y preferentemente 12 a 18, átomos de carbono, el cual puede ser de naturaleza tanto saturada como insaturada.

$R_1$  y  $R_2$

significan radicales alifáticas con 5 átomos de carbono a lo sumo y

$R_3$  y  $R_4$

significan átomos de hidrógeno ó radicales hidrocarburos alifáticos con 3 átomos de carbono a lo sumo.

10.

Las dos patentes mencionadas tratan principalmente de detergentes de consistencia pulverulenta; los detergentes líquidos sólo se citan de paso, sin que se profundice más en el problema de la estabilización de las suspensiones. Por lo tanto, el invento no podía inspirarse en dichas dos patentes.

15.

La composición de los detergentes líquidos de este invento puede, por lo demás, corresponder ampliamente a la de los productos conocidos.

20.

En calidad de sustancias detersorias pueden emplearse las conocidas sustancias aniónicas o no iónicas de base natural o sintética, o sus combinaciones, que contienen un radical hidrófobo, en particular un radical hidrocarburo alifático con 8 a 24, y preferentemente 10 a 18 o más particularmente 10 a 16,

25.

324866



átomos de carbono. A estas sustancias pertenecen, por ejemplo, los jabones, los sulfonatos de alquilbenzeno, los sulfatos de alcoholes grasos, los sulfatos de monoglicérido y ácido graso, los sulfatos de alcohol graso y éter monoglicérico u otros sulfatos de ésteres parciales de ácidos grasos superiores con alcoholes polivalentes. Asimismo son utilizables los ésteres de ácido graso o los éteres de alcohol graso de los ácidos oxialquilsulfónicos, como por ejemplo el éster de ácido graso del ácido oxipropansulfónico o di-  
10. xipropansulfónico, o de los ácidos oxialquilcarboxílicos, o las amidas de ácido graso de los ácidos amino-sulfónicos o de los ácidos aminocarboxílicos. A las sustancias detersorias no iónicas utilizables según  
15. este invento pertenecen en particular los productos de adición de óxido de etileno a alcoholes grasos, ácidos grasos o sus éteres parciales o ésteres parciales con alcoholes polivalentes; los productos de adición de  
20. óxido de etileno a amidas de ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos de peso molecular elevado; etc. También son utilizables los productos de adición de óxido de etileno a polipropilenglicoles de peso molecular elevado.

Los detergentes de este invento pueden con-  
25. tener, además de los sulfatos de alcoholes grasos de  $C_{16}$  a  $C_{24}$  que sirven de componentes del estabilizador

324866



5. de la suspensión, otros sulfatos de alcohol graso con menos de 16 átomos de carbono, de preferencia los de 10 a 14 átomos de carbono y en particular los de 12 a 24. Aquí son particularmente aptos los sulfatos de las fracciones de  $C_{12}$  a  $C_{14}$  de los alcoholes grasos, como los que se preparan a partir de los ácidos grasos de la grasa de coco o de palmiche.

10. Los detergentes líquidos de este invento pueden contener también materias hidrótopas conocidas, como por ejemplo sulfonatos de alquilo inferior y alquilarilo inferior. A estas materias pertenecen, entre otros, los sulfonatos alcalinos de benceno, del tolueno, del xileno, de la naftalina, etc.

15. Las substancias detersorias pueden combinarse con estabilizadores de la espuma. A estos pertenecen, por ejemplo, las amidas de ácido carboxílico o sulfónico de peso molecular elevado, en las cuales el amidonitrógeno puede estar o no substituido.

20. En concepto de substituyentes se consideran en primer término los radicales alquilólicos o los radicales poliglicólicos. Junto a las amidas no substituidas, han resultado útiles las monoetanlamidas y los productos de la reacción de las amidas no substituidas con 1 a 5 moles de óxido de etileno. Estas substancias pueden derivarse de amidas de ácidos grasos,

25. de amidas de ácidos alquilsulfónicos o de amidas de



324866

ácidos alquilbencensulfónicos.

Los concentrados de detergentes líquidos se preparan hoy con predilección para actuar en las máquinas lavadoras en que no se desea gran poder de espumación o gran estabilidad de la espuma. Para lograr esto en los detergentes líquidos del invento, se añaden preferentemente sustancias detersorias de escaso poder espumante u otras materias que reducen el poder de espumación. Se recomienda, por lo tanto, emplear combinaciones de diversos tipos de sustancias detersorias que se estorben recíprocamente en la producción de la espuma. Combinaciones de esta índole son, por ejemplo, los jabones y los sintéticos del tipo de los sulfatos o sulfonatos; el poder espumante de esta combinación doble puede reducirse todavía más por la adición de sustancias capilaractivas no iónicas. Si la sustancia detersoria está constituida primordialmente por éteres polietilenglicólicos capilaractivos, se ha demostrado que tiene buena utilidad como represora de la espuma la adición de productos de adición, solubles en agua a la temperatura ambiente, de óxido de propileno a éteres polietilenglicólicos capilaractivos.

Las sustancias detersorias aniónicas se emplean ventajosamente en forma de sus sales de fácil solubilidad, como por ejemplo las del sodio, o

324866



5. de bases orgánicas de fácil solubilidad, como por ejemplo en forma de las sales de la monoetanolamina, la dietanolamina o la trietanolamina. Se comprende lógicamente que también es posible emplean diversos cationes en mezcla entre sí, por ejemplo, las sales sódicas en mezcla con las sales etanolamínicas y/o potásicas.

10. Los pirofosfatos o tripolifosfatos introducidos como álcalis deterrosos pueden hallarse en forma de sales fácilmente solubles del sodio, del potasio o de las aminas, en particular de las quilo-  
15. laminas, y en tal caso puede tratarse de soluciones límpidas, suspensiones o pastas. Si los álcalis deterrosos, y en particular los fosfatos, se introducen en forma de sus sales potásicas fácilmente solubres, hay que tener en cuenta que las sales potásicas de muchas substancias deterrosas orgánicas son de más difícil solubilidad que las sales sódicas. Por lo tanto, en la preparación de concentra-  
20. dos en los que los álcalis deterrosos y las substancias deterrosas tengan que estar disueltos por completo, las concentraciones de estos preparados y las cantidades de los iones sódicos y potásicos  
25. existentes en ellos deben ajustarse de modo que no se produzca ninguna precipitación indeseable de las sales de difícil solubilidad. Como se comprende,

324866



todas las substancias existentes en el concentrado alcalino pueden hallarse en forma de sus sales con bases orgánicas fácilmente solubles, como la monoetanolamina, la dietanolamina o la trietanolamina.

5. Los pirofosfatos, los tripolifosfatos y los polifosfatos superiores pueden estar reemplazado total o parcialmente por formadores de quelato orgánicos, solubles, como por ejemplo las sales nitrilotriacéticas o etilendiaminotetraacéticas.

10. Los preparados de este invento son por lo tanto suspensiones, preferentemente acuosas, con un contenido de 30 a 60 %, y preferentemente 40 a 50 %, en peso de materia disuelta o suspendida, en las que la materia disuelta y la materia suspendida presenta la composición siguiente:

15. a) aminoóxidos capilaractivos y/o sulfatos etéreos capilaractivos (los productos con un contenido de aminoóxidos capilaractivos presentan, a tenor de los conocimientos que se tienen en la actualidad, la mayor importancia práctica), en cantidades totales de: 5 a 20 % en peso, y preferentemente 10 a 16 % en peso, pero a ser posible tanto, por lo menos, como exista de sulfato de alcohol graso de  $C_{16}$  a  $C_{24}$ ;

20.

25.

324866

29



5. b) formadores inorgánicos u orgánicos de complejos, como por ejemplo pirofosfatos y polifosfatos de los álcalis o de las sales aminopolicarboxílicas: 20 a 50 % en peso, y preferentemente 30 a 40 % en peso;
10. c) sales de éter de celulosa/ácido carboxílico, y en particular sales de celulosa/ácido glicólico: 1 a 5 % en peso, y preferentemente 1 a 2 % en peso;
- d) estabilizador de la sedimentación según el invento: 0,5 a 25 % en peso, y preferentemente 6 a 22 % en peso;
15. e) otros componentes usuales de los detergentes líquidos (silicato soluble, solubilizantes como por ejemplo el sulfonato de tolueno, el sulfonato de xileno, etc.): 0 a 40 % en peso, y preferentemente 20 a 30 % en peso;
20. y eventualmente
- f) sustancia deterdorsoria orgánica aniónica, en particular sulfatos y/o sulfonatos deterdorsorios (con excepción de los citados en a): 0 a 30 % en peso, y preferentemente 15 a 25 % en peso.
- 25.

324866



5. En calidad de disolvente para las materias disueltas y suspendidas sirve de preferencia el agua; se la puede reemplazar en parte por disolventes orgánicos solubles en agua, como por ejemplo alcoholes inferiores o alcoholes etéreos con 1 a 4 átomos de carbono, en cuyo caso la proporción de disolventes orgánicos solubles en agua no es por lo general mayor del 20 %, y puede ser de preferencia del 10 % a lo sumo y en particular de 1 a 8 % del peso del disolvente.

EJEMPLOS

15. Para la preparación de las muestras de detergentes que aquí se describen se mezclaron los componentes del detergente en la cantidad que se indica, se combinó la mezcla con agua y se la calentó en baño maría hasta que todo estuvo disuelto. Luego se dispersaron la solución obtenida las sales de celulosa/ácido glicólico, con ayuda de un agitador rápido.

20. En calidad de sulfobetainas se utilizaron productos de la reacción de dimetilaminas grasas con propansultona, tales como los que se describen en la patente alemana 1.135.606 (D 1691) citada al principio. Estos productos se designan en lo que sigue como "sulfobetainas". Se emplearon además

25.

324866



5. sulfobetainas provistas de grupos oxi, como las que se describen en la patente alemana 1.162.966 (D.1873) y como las que se obtienen por reacción de dimetilaminas grasas con epíclorohidrina y tratamiento consecutivo de las sales amónicas cuaternarias así formadas, que contienen un grupo de clorohidrina, con sales del ácido sulfuroso. Estas sulfobetainas se designan en lo que sigue como "oxisulfobetainas". En ambos casos se indica el número de los átomos
10. de carbono existentes en el radical graso; este radical graso procedía de ácidos grasos naturales y era por lo tanto de cadena recta.

Ejemplo 1

15. Se prepararon diversos detergentes líquidos de la composición general siguiente:
- 8,0 % en peso de óxido de alquildimetilamina (radical alquílico derivado de ácido de grasa de coco con C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>)
  - 20. 3,0 % en peso de sulfato de alcohol de grasa de sebo
  - 8,0 % en peso de sulfonato de tolueno
  - 5,0 % en peso de silicato soluble
  - 20,0 % en peso de pirofosfato potásico
  - 25. 0,6 % en peso de sal de celulosa/ácido glicólico

324866



el resto, sulfobetaina y agua.

Las muestras de detergente líquido contenían cada una las siguientes cantidades de sulfobetaina, referidas al peso total del detergente líquido:

- 5. 3,0 % en peso de sulfobetaina de C<sub>12</sub>
- 3,6 % en peso de sulfobetaina de C<sub>12</sub>
- 3,2 % en peso de sulfobetaina de C<sub>14</sub>
- 3,1 % en peso de oxisulfobetaina de C<sub>12</sub>
- 10. 3,7 % en peso de oxisulfobetaina de C<sub>12</sub>
- 3,3 % en peso de oxisulfobetaina de C<sub>14</sub>
- 3,9 % en peso de oxisulfobetaina de C<sub>14</sub>
- 3,8 % en peso de oxisulfobetaina de C<sub>18</sub>.

15. Los detergentes constituyeron suspensiones de blancura lechosa y buena capacidad de derrame, en las que al cabo de 3 semanas de almacenamiento no podía reconocerse todavía ningún fenómeno de descomposición de la mezcla.

20. Los detergentes líquidos de composición correspondiente hechos sin sulfobetaina presentaron mucho menor estabilidad de la suspensión; al cabo de 3 semanas, las sales de celulosa/ácido glicólico se habían, por lo general, sedimentado.

25. Igual se comportaron los productos en los que el sulfato de alcohol de grasa de sebo se reemplazó por la cantidad correspondiente de sulfato de alcohol de

<sup>-16</sup>  
324866



grasa de coco.

Ejemplo 2

5. La receta del detergente líquido que se describe en este ejemplo se diferencia de la del Ejemplo 1 por un menor contenido de aminoóxido y un mayor contenido de sulfato de alcohol de grasa de sebo; ambos se hallan en cantidad de 5,5 % en peso del detergente. Se incorporaron las siguientes cantidades de sulfobetaina, referidas a 1 peso total del detergente líquido:

3,7 % en peso de sulfobetaina de C<sub>14</sub>.

5,9 % en peso de sulfobetaina de C<sub>14</sub>.

10. Tampoco en este caso se pudieron reconocer señales de sedimentación al cabo de 3 semanas de reposo; en cambio, cuando se omitió la sulfobetaina o se reemplazó el sulfato de alcohol de grasa de sebo por la cantidad correspondiente de sulfato de alcohol de grasa de coco, las sales de celulosa/ácido glicólico aparecieron sedimentadas al cabo de

15. breve tiempo.

20.

= . =



324866

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana núm. H 55 644 IVa/23, depositada el 30 de Marzo de 1.965.

5. 1. Procedimiento para la obtención de detergentes líquidos, que contienen, además de otros componentes usuales, sales suspendidas de éter de celulosa y ácido carboxílico, caracterizado en que:
    - a) los detergentes contienen, como estabilizadores de la suspensión, mezclas de sulfobetainas capilaractivas y sulfatos de alcoholes grasos de  $C_{16}$  a  $C_{24}$ , siendo el contenido de sulfobetaina de esta mezcla de 40 a 60 % en peso.
    - b) existen además aminoóxidos capilaractivos y/o sulfatos de éter capilaractivos en cantidad de 5 %, por lo menos, del peso de los componentes disueltos y suspendidos,
    - c) el agua que sirve de disolvente puede estar reemplazada en parte por disolventes orgánicos solubles en agua.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

324866



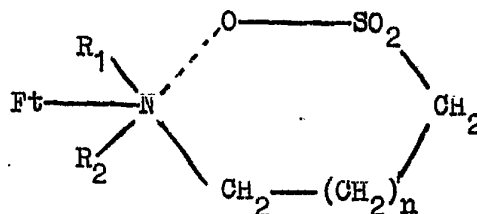
terizados en que la cantidad del estabilizador de la suspensión es de 0,5 a 25 % en peso, y preferentemente de 6 a 22 % en peso, de la porción disuelta y suspendida que existe en el detergente.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los disolventes orgánicos solubles en agua se hallan en cantidad de 20 % a lo sumo, preferentemente 10 % a lo sumo y en particular de 1 a 8 % respecto al peso de la mezcla de agua y disolvente.

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que en concepto de disolventes orgánicos solubles en agua se hallan alcoholes inferiores o alcoholes etéreos con 1 a 4 átomos de carbono.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que en concepto de sulfobetainas capilares contienen compuestos de la fórmula general

20.



25.

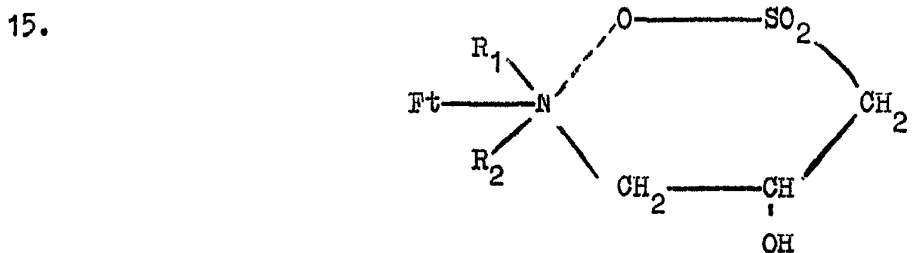
en la que



324866

5. Ft representa un radical hidrocarburo hidrófobo, es decir, alifático o cicloalifático de cadena recta o ramificada, con 8 a 20, y preferentemente 12 a 18, átomos de carbono, que puede ser de naturaleza tanto saturada como insaturada, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan radicales alifáticos con 5 átomos de carbono a lo sumo y n significa uno de los números enteros 1 ó 2.

10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por contener, en concepto de sulfobetainas capilaractivas, compuestos de la fórmula presunta



20. en la que
25. Ft representa un radical hidrocarburo hidrófobo, es decir, alifático o cicloalifático de cadena recta o ramificada, con 8 a 20, y preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, que puede ser de naturaleza tanto saturada como insaturada, y



324866

$R_1$  y  $R_2$  significan radicales alifáticos con 5 átomos de carbono a lo sumo.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que las materias disueltas y suspendidas presentan la composición siguiente:
5. a) aminoóxidos capilaractivos y/o sulfatos de éter capilaractivos en cantidad total de 5 a 20 % en peso, y preferentemente de 10 a 16 % en peso, pero de preferencia tanta cantidad, por lo menos, como existe de sulfato de alcohol graso de  $C_{16}$  a  $C_{24}$ ,
  10. b) formadores de complejos, orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo pirofosfatos y polifosfatos de los álcalis o sales de ácido aminopolicarboxílico, en cantidad de 20 a 50% en peso, y preferentemente de 30 a 40 % en peso,
  15. c) sales de éter de celulosa y ácido carboxílico, en particular sales de celulosa y ácido glicólico, en cantidad de 1 a 5 % en peso, y preferentemente de 1 a 2 % en peso,
  20. d) estabilizador de la sedimentación según el invento, en cantidad de 0,5 a 25 % en peso, y preferentemente de 6 a 22 % en peso,
  25. e) otros componentes habituales de los detergentes líquidos (vidrio soluble, solubilizantes, como por ejemplo sulfonato de tolueno, sulfonato de xileno, etc) en cantidad de 0 a 40 % en peso, y preferentemente de 20 a 30 % en peso, y eventualmente

324866

29



5. f) substancia orgánica aniónica de actividad detergente, en particular sulfatos y/o sulfonatos de actividad detergente, con excepción de la citada en a), en cantidad de 0 a 30 % en peso, y preferentemente de 15 a 25 % en peso.

8. Procedimiento para la obtención de detergentes líquidos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 MAR 1966

HENKEL & CIE. GmbH.

p. a. JAME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ