

325696

19 APR



325696

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, HOLANDA

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA DISPERSAR UN GER
MICIDA FENOLICO HALOGENADO INSOLUBLE
EN AGUA EN UNA COMPOSICION DETERGENTE
ACUOSA

Prioridad: Patente estadounidense n.º 449.862 del 21-4-65

325696



1

El presente invento se refiere a un método para preparar una dispersión estable de un germicida fenólico halogenado insoluble en agua en una composición detergente acuosa con un valor pH entre 6 y 8.

5

Se han propuesto muchas composiciones detergentes líquidas para ser utilizadas en la limpieza de artículos domésticos, tales como vajillas, china fina, ropa blanca y similares. Estos detergentes líquidos son completamente populares y han tenido una amplia aceptación a causa de su conveniencia y ricas propiedades limpiadoras. No obstante, la formulación de composiciones detergentes líquidas presenta cierto número de problemas especiales.

10

15

En general, las formulaciones detergentes líquidas son soluciones altamente concentradas de uno o más detergentes y diversos adyuvantes de extracción de manchas, de coloración y de mejora de rendimiento. Las formulaciones deben ser estables en un amplio límite de condiciones ambientales. No deben estar sujetas a deterioro debido a la precipitación de material sólido o separación de fases líquidas cuando se exponen a severas condiciones de almacenamiento durante un período de tiempo prolongado. Se apreciará que la mezcla de un ingrediente adicional precisa un nuevo equilibrio de las formulaciones o el empleo de técnicas especiales a fin de mantener un grado de estabilidad y rendimiento equivalente al de las formulaciones originales.

20

25

30

Sabido es que los detergentes sintéticos del tipo generalmente empleado en formulaciones detergentes líquidas poseen cierto grado de carácter germicida. Por desgracia, no obstante, no son todos igualmente efectivos contra una amplia variedad de bacterias. Es por tanto deseable facilitar compo-

325696



1 siciones detergentes líquidas que posean una actividad germi-
cida contra un amplio espectro de bacterias. Esto puede con-
seguirse con la incorporación en las composiciones detergen-
tes de un agente germicida. Sin embargo, la simple adición
5 de un germicida fenólico halogenado insoluble en agua a for-
mulaciones detergentes con un valor pH comprendido entre 6 y
8 no ha demostrado ser un medio efectivo para proporcionar
productos homogéneos estables. Tales germicidas no se disuel-
ven fácilmente en estas composiciones. Por ejemplo, se compro-
10 bó que la 3,5,4'-tribomosalicilanilida es insoluble en sulfo-
nato de xileno amónico incluso a temperaturas hasta de 65°C.
Las tentativas para disolver previamente el germicida en so-
luciones acuosas de varios detergentes noniónicos fueron inú-
tiles, ya que, si bien se consiguió una solubilidad inicial
15 a elevadas temperaturas el germicida salió de la solución
cuando ésta fué bajada a temperatura ambiente.

Se ha descubierto que los compuestos germicidas
fenólicos halogenados insolubles en agua pueden disolverse
convenientemente en un disolvente a un valor pH al menos de
20 9,5 y la subsiguiente adición de la solución resultante a la
formulación detergente y, si es necesario, la restauración
del valor pH a entre 6 y 8, no causa la precipitación del ger-
micida. El disolvente puede a su vez ser un componente de la
composición detergente acuosa.

25 En la práctica de este invento, el germicida se
añade a y se disuelve en un disolvente que posea un valor pH
al menos de 9,5. Si el disolvente en sí no posee un valor pH
bastante alto, pueden utilizarse hidróxidos apropiados, tales
como hidróxido amónico, hidróxido sódico e hidróxido potási-
30 co para elevar el valor pH al nivel deseado.



325696 19

1
5
10
15
20
25
30

Los germicidas fenólicos halogenados para los cuales encuentra aplicación el proceso del invento son materiales bien conocidos. Los ejemplos ilustrativos de tales germicidas comprenden las formas normales y sales alcalino metálicas (por ejemplo, sodio y potasio) de 4'-monobromosalicilanilida, 5-monobromosalicilanilida, 5,4'-dibromosalicilanilida, 3,5-dibromosalicilanilida, 3,5,4'-tribromosalicilanilida, 3,5,3',4'-tetrabromosalicilanilida y hexaclorofeno. Los germicidas orgánicos halogenados preferidos son 3,5,4'-tribromosalicilanilida, 5,4'-dibromosalicilanilida, las sales de metal alcalino y mezclas correspondientes (polibromosalicilanilidas) que contengan al menos 50 por ciento en peso de la tribromosalicilanilida o una sal metálica alcalina correspondiente.

Estos germicidas se emplean en cantidades efectivas, esto es, en cantidades que sean suficientes para proporcionar el grado deseado de carácter germicida en el producto final. Así, generalmente de 2 a 15 partes en peso de la solución germicida se mezclan con 98 a 85 partes en peso respectivamente de los componentes detergentes acuosos.

Los disolventes apropiados comprenden materiales tales como alcanolamidas de ácidos grasos, alcoholes monohídricos alifáticos, alcanolaminas, glicoles, mezclas de agua de los disolventes orgánicos mencionados y soluciones acuosas activas de superficie.

Un grupo preferido de disolventes comprende las alcanolamidas de ácidos grasos que poseen de 6 a 18 átomos en la porción de ácido graso, como por ejemplo dietanolamida laúrica, isopropanolamida laúrica, monoetanolamida de aceite de coco, monoetanolamida cáprica, monoetanolamida caprí-



19

325696

1 lica o mezclas respectivas. La alcanolamida que contiene el
germicida disuelto se mezcla entonces con una solución acuosa
que contenga el resto de los componentes detergentes.

5 Se emplea una cantidad suficiente de alcanolami-
da para disolver por completo el germicida. Es obvio que la
cantidad de alcanolamida que se utilice debe hallarse dentro
de los límites permitidos por la formulación detergente lí-
quida a la cual se incorporará por último el germicida disuel-
to. En general, se ha comprobado que el germicida puede disol-
10 verse fácilmente en varias veces su propio peso de alcanolami-
da. Generalmente de 5 a 30 veces la cantidad de alcanolamida
basada en el peso del germicida, es la empleada. Si se comprue-
ba que la solución resultante es demasiado viscosa para un tra-
tamiento conveniente, puede utilizarse una cantidad menor de
15 un sulfonato alquilarilo de una cadena corta, tal como sulfo-
nato de xileno amónico, o un alcohol de cadena corta, tal como
etanol, para reducir la viscosidad de la solución germicida.
La disolución del germicida en la alcanolamida puede conseguir-
se con ayuda de agitación a temperatura ambiente. No obstante,
20 la disolución del germicida se facilita mediante el empleo de
temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo, de 30°C a 70°C.

Otro grupo de disolventes apropiados comprende
los alcoholes monohídricos de cadena corta: metanol, etanol,
n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol
25 y tert-butanol. Estos disolventes pueden ser utilizados indi-
vidualmente o mezclados con agua. En general las mezclas alcohol-
agua que comprenden de 2 a 88 por ciento de agua en peso han
demostrado proporcionar suficiente solubilidad para el germi-
cida halogenado que permite la incorporación de cantidades ac-
30 tivas del germicida en diversas formulaciones finales. Las mez-

325696 19



1 clas características de disolventes comprenden mezclas de
agua y n-propanol con un contenido de 2 a 73 por ciento de
agua en peso, mezclas de agua e iso-propanol con un conteni-
do de 5 a 78 por ciento de agua en peso, y mezclas de agua y
5 etanol con un contenido de 2 a 47 por ciento de agua en peso.
Las mezclas preferidas de agua y alcohol comprenden mezclas
que contienen de 60 a 70 por ciento de n-propanol en peso, de
50 a 60 por ciento de i-propanol en peso y de 70 a 80 por
ciento en peso de etanol, siendo el resto en cada caso agua.

10 Además de las alcanolamidas y alcoholes descri-
tos anteriormente, resultan adecuadas para la práctica de es-
te invento las mezclas de agua y glicoles que posean de 2 a
6 átomos de carbono, así como glicoles de polialquileno, ta-
les como glicol dietileno, glicol trietileno y glicol tetra-
15 etileno. Estas mezclas de disolventes se emplean preferente-
mente como mezclas que contienen de 5 a 60 por ciento en pe-
so de agua. Las mezclas características apropiadas de disol-
ventes comprenden mezclas de agua y glicol etilénico con un
contenido de 13 a 60 por ciento en peso de glicol etilénico
20 y mezclas de agua y glicol hexileno con un contenido de 5 a
50 por ciento en peso de glicol hexileno.

Otro grupo de materiales que pueden usarse como
disolventes seleccionados comprende alcanolaminas y preferen-
tenemente etanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina, dietano-
25 lamina y trietanolamina. Las alcanolaminas pueden emplearse
solas o utilizarse mezcladas con agua en cantidades que osci-
lan hasta 78 por ciento en peso de agua y, con preferencia,
50 por ciento en peso de agua.

30 Otro grupo de disolventes seleccionados compren-
de soluciones alcalinas de agentes activos de superficie mo-

325696



1 niónicos y aniónicos que contengan al menos 25 por ciento en
peso de agentes activos de superficie. Los agentes activos de
superficie noniónicos apropiados, esto es, los compuestos en
5 los cuales se ha reemplazado el pequeño grupo altamente ioni-
zado de los tipos iónicos por una larga cadena que contiene
una serie de grupos débilmente hidrofílicos tales como enla-
ces de éter o grupos hidroxilo, comprenden productos de con-
densación de alcohol de óxido graso de alquileo, productos
10 de condensación de óxido alquilfenol-etileno, productos de
comprensación de óxidos grasos-óxido alquileo y similares.
Los agentes activos de superficie aniónicos apropiados com-
prenden sulfatos de alquilo, sulfo-jabones alfa, monogliceri-
das sulfatadas y similares. La solución germicida-agente ac-
tivo de superficie puede añadirse a formulaciones detergentes
15 que contengan otros componentes de ordinario hallados en for-
mulaciones detergentes.

Las formulaciones detergentes líquidas apropiadas
que contienen componentes detergentes con los cuales pueden
mezclarse los germicidas disueltos son, por ejemplo, las que
20 comprenden soluciones acuosas de sulfonatos alquilarilo de
larga cadena, sulfonatos alquilarilo de corta cadena, fosfa-
tos de metal alcalino, alcoholes grasos, condensados de al-
cohol sulfatado-óxido de etileno, álcalis, tintes, abrillan-
tadores, perfumes y otros adyuvantes compatibles.

25

EJEMPLO I

Se prepararon las seis fórmulas siguientes disol-
viendo la 3,5,4'-tribromosalicilanilida en la dietalonamida
laúrica a una temperatura aproximada de 80°C, y mezclando a
continuación la solución enfriada resultante con el resto de
30 la solución acuosa de componentes detergentes en las cantida-

325696



1 des determinadas.

TABLA I

	<u>Componentes</u>	<u>Porcentaje en peso</u>					
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
5	Sulfonato dodecil-benceno potásico	-	-	-	-	-	15,0
	Sulfonato dodecil-benceno amónico (de polipropileno fenílico)	-	17,0	10,0	24,0	28,0	-
10	Sulfonato dodecil-benceno amónico (Ucano 12)	17,0	-	-	-	-	-
	Sal amónica de fenol dodecil sulfatado condensada con óxido de etileno en una proporción de mol de 1:6	-	11,5	-	-	7,0	2,0
15	Sal amónica de alcohol graso sulfatado (C ₁₂ y C ₁₄) condensada con óxido de etileno en una proporción de mol de 1:3,5	11,6	-	-	3,5	-	-
	Alcohol graso (C ₁₂ y C ₁₄)	0,5	-	-	-	-	-
20	Dietanolamina laúrica	6,0	6,0	10,0	2,0	2,0	14,0
	Sulfonato de xileno amónico	9,0	9,0	-	9,0	12,0	-
	Sulfonato de xileno sódico	-	-	-	-	-	8,0
25	3,5,4'-tribromosalicilanilida	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
	Alcohol etílico	-	2,0	12,0	1,0	3,0	-
	Nonilfenol condensado con óxido etileno en una proporción de mol de 1:9	-	-	-	2,0	2,0	-
	Pirofosfato potásico	-	-	-	-	-	5,0
30	Especificador latex polistireno	-	0,8	-	0,6	1,2	-

325696

19



1 Agua e impurezas inertes ----- a 100 % -----

EJEMPLO 2

5 Se disolvieron 12 gramos de una polibromosalicil-
lanilida que contenía aproximadamente 98% en peso de 3,54'-
tribromosalicililida en 60 gramos de trietanolamina a una
temperatura aproximada de 27°C y un valor pH aproximado de
9,5. Se incorporó la solución a una composición detergente
líquida a base de sulfonato dodecibenceno amónico, sal amó-
nica de un alcohol graso sulfatado condensada con óxido de
10 etileno, dietanolamida laúrica, sulfonato de xileno amónico,
perfume y agua. El valor pH de la composición final fué ajus-
tado después a 6,2 aproximadamente. La solución resultante
fué clara.

15 Experimentos similares, en los cuales se añadió
una solución del germicida en monoetanolamina a una formulación
de componentes detergentes y se redujo después el valor pH a
6,2 aproximadamente, demostraron proporcionar soluciones cla-
ras.

REIVINDICACIONES

20 En resumen, la Patente de Invención que se so-
licita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.- Un procedimiento para dispersar un germici-
da fenólico halogenado insoluble en agua en una composición
detergente acuosa con un valor pH entre 6 y 8, caracterizado
por el hecho de que el germicida se disuelve en un disolven-
te a un valor pH de al menos 9,5, se mezcla la solución re-
sultante con la composición determinada acuosa y, si es nece-
sario, se ajusta el valor pH de la composición entre 6 y 8,
con lo cual se produce una dispersión estable.

30 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación

325696 19



1 1ª, caracterizado por el hecho de que el germicida es 3,5,4'-
tribromosalicilanilida.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1ª o 2ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es
5 dietanolamida laúrica.

4ª.- Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA DISPERSAR UN GERMICIDA FENOLICO HALOGE
NADO INSOLUBLE EN AGUA EN UNA COMPOSICION DETERGENTE ACUOSA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria que consta de 10 páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de Abril 1.966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

Firmado: JUAN PEDRAZA

20

25

30