

D 3157

333834



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DETERGENTES", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH, residente en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN, Henkelstr. 67. (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a detergentes, limpiadores y enjuagadores líquidos que contienen desinfectantes y que son estables en el color. Tales detergentes líquidos (como se llamará en lo que sigue a los preparados de este invento, para simplificar) constituyen soluciones acuosas de tensiuros aniónicos y/o no iónicos. Se los emplea principalmente para el lavado de géneros textiles y para la limpieza de las superficies de otros materiales sólidos, como por ejemplo superficies de vidrios o materiales cerámicos, plásticos y superficies laqueadas y pulimentadas, que también pueden ser de naturaleza
- 5.
- 10.



- metálicas. Un campo de aplicación preferido es el enjuague de la vajilla y de otros utensilios que se utilizan en la cocina. Siempre que estas operaciones de limpieza se efectúan a mano, se realizan a temperaturas poco elevadas, a los cuales no se produce todavía la destrucción de los microorganismos nocivos, en particular de los microbios patógenos. Por lo tanto, se ha propuesto la adición a los detergentes y los limpiadores de bactericidas corrientes.
- 5.
10. Ahora bien, el peticionario ha observado que los preparados líquidos que contienen desinfectantes y tensiuros aniónicos y/o no iónicos se decoloran por la acción de la luz solar, y se ha planteado la tarea de buscar remedio para ello. Como solución de este problema, se ha descubierto que dichos inconvenientes se pueden eliminar incorporando a los preparados agentes de reducción solubles en agua. En consecuencia, el invento se refiere a detergentes, limpiadores y enjuagadores líquidos compuestos de la manera ordinaria, que contienen desinfectantes y son estables en el color, con un contenido de tensiuros aniónicos y/o no iónicos en cantidad de 5 a 40% en peso, desinfectantes orgánicos en cantidad de 0,1 a 5% en peso y agentes de reducción solubles en agua en cantidad, respecto a la mezcla de tensiuros y bactericidas, de 0,01 a 5% en peso.
- 15.
- 20.
- 25.

Sobre la causa de la decoloración no se sabe



nada; posiblemente se trata de una acción recíproca entre los tensiuros y los desinfectantes. Por este motivo no era previsible la posibilidad de impedir por medio de agentes reductores esta alteración indeseable del color.

5.

Los tensiuros presentes en los productos de este invento contienen en la molécula por lo menos un radical hidrófobo con 8 a 24 átomos de carbono y un grupo hidrosolubilizante aniónico o no iónico. El

10.

radical hidrófobo puede ser de naturaleza alifática o alicíclica, saturado o insaturado, y estar unido con el grupo hidrosolubilizante directamente o por medio de miembros intermediarios. En calidad de miembros intermediarios entran en consideración, por ejemplo,

15.

los anillos bencénicos, los grupos de éster de ácido carboxílico o de amida carboxílica y los radicales de etilenglicol o propilenglicol.

De preferencia, el radical hidrófobo es de naturaleza alifática y contiene por lo general unos 10 a 18 átomos de carbono, pero según la naturaleza del respectivo tensiuro son posibles discrepancias respecto a esta gama preferida del número de carbonos.

20.

En calidad de sustancias deterSORIAS aniónicas son utilizables los jabones que se derivan de ácidos grasos naturales o sintéticos, y en ocasiones también de ácidos resínicos o nafténicos.

25.

A los tensiuros aniónicos sintéticos más co-



- nocidos pertenecen los sulfonatos; por ejemplo, los sulfonatos de alquilarilo, y particularmente los sulfonatos de alquilbenceno con 9 a 15 átomos de carbono en el radical alquílico. Tienen interés predominante
5. los tensiuros alifáticos, como los que son asequibles, por ejemplo, a partir de hidrocarburos, de preferencia saturados, que contienen de 9 a 15 átomos de carbono en la molécula, por sulfocloración con dióxido de azufre y cloro o sulfoxidación con dióxido de azufre y oxígeno
10. y transformación de los productos intermediarios así obtenidos en los sulfonatos. En los sulfonatos así preparados, el grupo de sulfonato se halla casi exclusivamente en los átomos de carbono secundarios; pero también son utilizables los sulfonatos alifáticos
15. eos, asequibles por procedimientos conocidos, cuyo grupo de sulfonato se halla junto a un átomo de carbono primario. En calidad de sulfonatos alifáticos son utilizables además los productos obtenibles por sulfonación con trióxido de azufre de olefinas de C_9-C_{15}
20. terminales o no terminales. A los sulfonatos que cabe emplear conforme al invento pertenecen también los ésteres de ácidos alfa-sulfosébáceos con alcoholes monovalentes o polivalentes que contengan de 1 a 4, y preferentemente de 1 a 2, átomos de carbono.
25. En concepto de tensiuros del tipo de sulfato caba mencionar los sulfatos de alcohol graso, las alquilolamidas sulfatadas de ácido graso, los monoglicé-



- ridos sulfatados de ácido graso y los productos de sulfatación de alcoholes grasos etoxilados y, respectivamente, propoxilados, de alquilfenoles con 8 a 15 átomos de carbono en el radical alquílico, de amidas de ácido graso, de alquilolamidas de ácido graso, etc., en cuyo caso pueden hallarse en una molécula de 1 a 8, y preferentemente 2 a 4, grupos de éter glicólico. También a partir de olefinas de C_9-C_{15} , terminales o centrales, pueden prepararse productos de sulfonación del tipo de sulfato utilizables conforme a este invento.
- 5.
- 10.

- En calidad de tensiuros no iónicos entran preferentemente en consideración los productos de adición de óxido de etileno y/o los productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles, amidas de ácido graso, alquilolamidas de ácido graso y compuestos semejantes con átomo de hidrógeno reactivo. El número de los radicales etilenglicólicos presentes en la molécula puede oscilar entre 4 y 20, y preferentemente entre 5 y 15, y debería bastar para conferir a los productos puntos de turbidez de 20° C, por los menos. Con los tensiuros no iónicos se encuentran también aquí los aminoóxidos.
- 15.
- 20.

- El poder espumante de los preparados de este invento puede aumentarse o reducirse por medio de combinaciones apropiadas de diversas sustancias de actividad detergente; y asimismo pueden añadirse estabilizadores de la espuma o inhibidores de la espuma. Al buen poder
- 25.

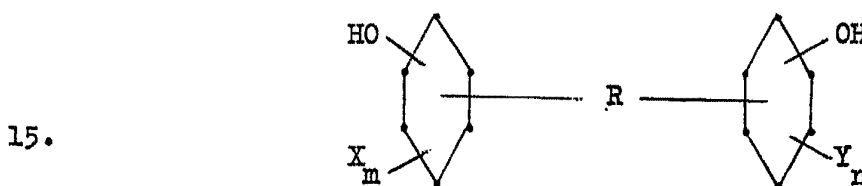


- espumante se da valor, generalmente, en los agentes de enjuague utilizados en las tareas domésticas; para los agentes de enjuague destinados a fines profesionales o industriales o para máquinas lavadoras, incluso las que se emplean en los hogares, se desea por lo general escaso desarrollo de espuma. Como estabilizadores de la espuma son aptos en particular las conocidas alquilolamidadas de ácido graso y, sobre todo, las monoetanolamidadas de ácido graso. Como inhibidores de la espuma son utilizables, entre otros, los productos de adición de óxido de propileno a los éteres polietilenglicólicos no iónicos que se han citado antes.
- 5.
- 10.
- Siempre que los tensiuros aniónicos o no iónicos se deriven de ácidos grasos o de alcoholes grasos, éstos pueden contener preferentemente de 12 a 14 átomos de carbono por radical de ácido graso o de alcohol graso.
- 15.
- A los agentes desinfectantes utilizables según este invento pertenecen preferentemente los tipos de los fenoles halogenados, de las diarilureas halogenadas y de las N-aril-salicilamidas halogenadas; pero estos compuestos deben carecer de toda propiedad oxidante, es decir, los átomos de halógeno han de estar unidos a carbono.
- 20.
- 25.
- Al tipo de los fenoles halogenados pertenecen, por ejemplo, los productos de cloración y bromación del



- fenol, como el pentaclorofenol; y además los cresoles halogenados, los xilenoles (como, por ejemplo, el 4-bromo-3,5-xilenol) o los ciclohexil-, metilciclohexil- o bencil-fenoles halogenados.

- También son utilizables los compuestos del tipo de los bisfenoles halogenados. Estos pueden tener, por ejemplo, la fórmula siguiente:



- en la que
20. X e Y representan átomos de halógeno (como, por ejemplo, cloro o bromo);
- m y n representan números por valor de 1 a 3; y
- R representa un radical bivalente, como por ejemplo radicales alquilénicos o alquili-dénicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de azufre.

25. A los bisfenoles halogenados utilizables según este invento pertenecen, por ejemplo;

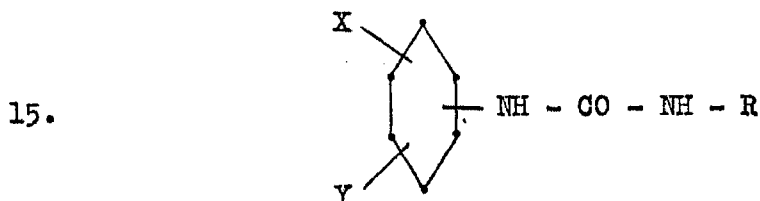
el bis-(2-hidroxi-3,5,6-triclorofenil)-metano,

el bis-(2-hidroxi-3,5-diclorofenil)-metano,



5. el bis-(2-hidroxi-4,5-diclorofenil)-metano,
el bis-(2-hidroxi-3,4-diclorofenil)-metano,
el bis-(2-hidroxi-5-clorofenil)-metano,
el bis-(2-hidroxi-5-bromofenil)-metano,
el bis-(2-hidroxi-3,5-diclorofenil)-sulfuro,
el bis-(2-hidroxi-5-clorofenil)-sulfuro,
etc.

10. Pertenece además a los bactericidas utilizables según este invento las carbanilidas halogenadas de la fórmula general:



20. donde R representa un radical hidrocarburo aromático halogenado y, preferentemente, un radical fenílico halogenado, mientras que

X e Y representan átomos de halógeno, preferentemente cloro o bromo.

25. En lugar de R. pueden hallarse los radicales siguientes, por ejemplo:

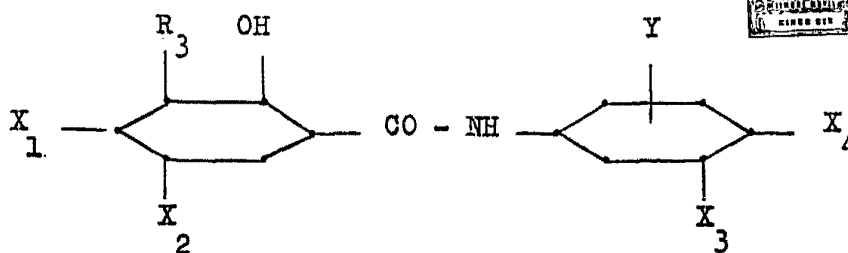
2-clorofenilo,



- 3-clorofenilo,
- 4-clorofenilo,
- 3-bromofenilo,
- 4-bromofenilo,
- 5. 2,4-diclorofenilo,
- 2,3-diclorofenilo,
- 3,4-diclorofenilo,
- 3,4,5-triclorofenilo,
- 3,4,5-tribromofenilo,
- 10. 3-cloro-4-metilfenilo,
- 4-cloro-3-metilfenilo,
- 4-cloro-2-metilfenilo,
- 2,5-dicloro-4-metilfenilo,
- 4-cloro-3,5-dimetilfenilo,
- 15. 4-cloro-4-etilfenilo,
- 3-cloro-4-isopropilfenilo,
- 3-cloro-4-n.butilfenilo,
- 3-cloro-4-tercibutilfenilo,
- clorobifenilo,
- 20. etc.

De preferencia entran en consideración la 3,3',4'-triclolorocarbánilida o la 4,3',4'-triclolorocarbánilida y respectivamente los compuestos en los cuales los átomos de cloro están reemplazados total o parcialmente por átomos de bromo.

25. Por último, entran en cuenta como agentes desinfectantes las salicilanilidas halogenadas de la fórmula



5.

donde

- R₃ significa hidrógeno, cloro o bromo;
- X o X₁ significa hidrógeno, cloro, bromo, yodo y/o CH₃;
- 10. X₃ significa hidrógeno, cloro, bromo o trifluorometilo; y
- X₄ significa hidrógeno, cloro o bromo, al paso que tres, por los menos, de los radicales
- 15. R están substituídos por átomos de halógeno.

Utilizables según este invento son, por ejemplo:

- la 3,4-dicloroanilida de ácido 5-clorosalicílico,
- la 3,4-dicloroanilida de ácido 4,5-diclorosalicílico,
- la 2,3-tricloroanilida de ácido 4,5-diclorosalicílico,
- 20. la 2',3',4'-tricloroanilida de ácido 5-clorosalicílico,
- la 2,3,4-tricloroanilida de ácido 5-clorosalicílico y
- la 2,3,4-tricloroanilida de ácido 3,5-diclorosalicílico.

En los compuestos que acaban de citarse, los átomos de cloro pueden estar reemplazados total o parcialmente por átomos de bromo; como, por ejemplo, ocurre en la 4',5-dibromosalicilanilida y en la 3,4',5-tribromosalicilanilida.

25.

En muchos casos pueden lograrse efectos especiales mediante la combinación de diversos agentes desin-



fectantes. Los desinfectantes para combinar pueden pertenecer al mismo tipo; pero también pueden incorporarse conjuntamente a los productos de este invento miembros de varios de los tipos de desinfectantes citados.

5. Así, por ejemplo, ha demostrado ser útil una mezcla en partes aproximadamente iguales de 4',5-dibromosalicilanilida y 3,4',5-tribromosalicilanilida.

- En concepto de agentes de reducción solubles en agua que cabe utilizar según este invento, entran en consideración los compuestos de nitrógeno reductores inorgánicos solubles en agua, como por ejemplo las sales de la hidracina o de la hidroxilamina, como el sulfato de hidracinio o el cloruro de hidroxilamonio, o las sales solubles en agua de ácidos reductores del azufre o del fósforo, el ditionito sódico, el sulfito sódico, el piro sulfito sódico, el tiosulfato sódico, el hipofosfito sódico y el hidroximetansulfonato sódico. Estos agentes reductores, de los que las sales de ácidos reductores del azufre asumen la mayor importancia práctica, se incluyen preferentemente en cantidades de 0,1 a 2,5 % en peso, con relación a los componentes anhidros del preparado.
- 10.
- 15.
- 20.

- Además de los tensiuros y de las substancias bactericidas pueden hallarse también presentes otros aditivos, que o bien mejoran la homogeneidad de los preparados, o bien los vuelven más aptos para fines de empleo especiales, por ejemplo como detergentes para la industria textil.
- 25.



Con el fin de mejorar la homogeneidad, se añaden a los preparados sustancias hidrotropas y/o estabilizadores de la sedimentación. En calidad de

5. sustancias hidrotropas son aptos los disolventes orgánicos solubles en agua que tienen puntos de ebullición de 70° C por lo menos, como por ejemplo los monoalcoholes alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, lo mismo que los alcoholes étereos con 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo los monoéteres del monoetilenglicol, di-
10. tilenglicol o trietilenglicol con alcohol metílico, etílico, propílico o butílico, y también los éteres parciales, solubles en agua, de estos alcoholes monovalentes con glicerina, diglicerina o triglicerina, etc. Sin embargo, asimismo son utilizables como sustancias
15. hidrotropas los sulfonatos aromáticos inferiores, como por ejemplo el sulfonato de benceno, de tolueno, de xileno o de naftalina. También la urea puede servir de sustancias hidrotropa.

- La estabilidad en el almacenamiento, y en particular la estabilidad frente a la sedimentación, puede lograrse también, no obstante, por medio de espesantes solubles en agua. A estos pertenecen, por ejemplo, las sales de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrílico.
- 20.

25. Los preparados de este invento pueden contener también fosfatos anhídricos, como por ejemplo pirofosfatos y tripolifosfatos. Estos fosfatos pueden estar reemplazados total o parcialmente por otros formadores de complejos, como por ejemplo sales de ácido nitrolotria-



- cético o de ácido etilendiaminotetraacético. La cantidad de estos fosfatos y/o formadores de complejos se determinan según el campo de aplicación; los limpiadores para superficies de materiales sólidos, y en particular los
5. agentes de enjuague, suelen contener únicamente las cantidades de fosfatos y/o de otros formadores de complejos que se disuelven en la fase acuosa. En cambio, a los agentes de lavado fino u otros detergentes para géneros textiles se recomienda incorporar mayores cantidades de
10. fosfatos y/o de otros formadores de complejos, que entonces, sin embargo, están suspendidos en forma de componentes no disueltos.

- Si los productos de este invento deben utilizarse sobre todo en las tareas domésticas, como agentes
15. de lavado fino o enjuagadores, se recomienda incorporar materias preservadoras de la piel y, eventualmente, reengrasantes. En calidad de tensiuros preservadores de la piel se recomiendan, además de los no iónicos ya citados, los productos de sulfatación de los no iónicos, en particular los productos sulfatados de adición de 1 a 20
20. (y preferentemente 6 a 18) moles de óxido de etileno a alcoholes grasos. En concepto de agentes protectores de la piel reengrasantes entran en consideración los alcoholes grasos, lo mismo que otras substancias grasas insolubles en agua que contienen grupos hidroxílicos, como
25. por ejemplo los monoglicéridos de ácido graso, los ésteres monoetilenglicólicos de ácido graso, etc. Estas



substancias aparecen en estado de dispersión en los detergentes líquidos, y por lo tanto ocasionan enturbiamiento. Si se quiere pueden introducirse también, como es lógico, otros agentes de enturbiamiento, como por ejemplo dispersiones de poliestireno.

5.

Siempre que los productos de este invento tengan que utilizarse para el tratamiento de géneros textiles, pueden contener asimismo los aclaradores ópticos conocidos.

10.

Con frecuencia los detergentes líquidos que se hallan en el comercio están teñidos de diversa manera, por ejemplo en rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul o violado, y en tal caso puede tratarse tanto de tonos pastel muy delicados como de colores más vigorosos.

15.

Precisamente en los detergentes líquidos así teñidos se hacen desagradablemente perceptibles los cambios de color por la acción del sol. Estas decoloraciones se observan tanto con recipientes de vidrio, sobre todo con recipientes de vidrio no teñido, como con recipientes de vidrio o plásticos translúcidos, incoloros o débilmente coloreados.

20.

Los preparados de este invento se presentan como soluciones acuosas que contienen:

25.

5 a 40 % en peso, y preferentemente 10 a 35 %
en peso, de tensiuros aniónicos y/o
no iónicos,
0,1 a 5 % en peso, y preferentemente 0,1 a 2 %



- en peso, de agentes desinfectantes y 0,01 a 5 % en peso, y preferentemente 0,1 a 2,5 % en peso, de agentes reductores, en relación a la mezcla presente de tensiuros y bactericidas. Además de eso pueden hallarse aún presentes estos aditivos:
5. 0 a 20 % en peso, y preferentemente 10 a 15 % en peso, de solubilizantes,
10. 0 a 35 % en peso, y preferentemente 0 a 15 % en peso, de fosfatos anhídricos solubles en agua y/o de otros formadores de complejos y 0 a 3 % en peso, y preferentemente 0 a 0,5 % en peso, de agentes de enturbiamiento (por ejemplo, poliestireno, diestearato de etilenglicol, etc.).
15. Asimismo pueden incorporarse cantidades menores de substancias amortiguadoras, perfumes, agentes de conservación, colorantes, etc.

EJEMPLOS

=====

20. Los componentes salinos que se citan en las recetas que siguen se hallan, siempre que no se indique expresamente otra cosa, en forma de sales sódicas.

Ejemplo 1

25. Una solución acuosa de la composición siguiente:
20,0 % en peso de sulfonato de dodecílbenzeno,



- 5,0 % en peso de sulfato de éter lauril-dietilenglicólico,
5,0 % en peso de urea,
10,0 % en peso de éter monoetílico de etilenglicol,
5. 0,2 % en peso de benzoato,
0,1 % en peso de perfume,
0,2 % en peso de triclorocarbanilida y
el resto, agua,
se tiñó de color débilmente amarillo inmediatamente después de su preparación. Al dejar esta solución durante
10. 3 o 4 semanas, durante la época soleada del año, dentro de un frasco de vidrio límpido e incoloro o de un frasco de plástico transparente junto a una ventana dirigida hacia el Sur, o sea expuesta a la acción de la luz solar,
15. la solución adquirió una coloración pardoamarillenta. En cambio, cuando se añadió a la solución, al prepararla o inmediatamente después de prepararla, 0,1 % en peso de ditionito, el matiz original se mantuvo casi invariable en las mismas condiciones de almacenamiento.
20. Ejemplo 2
Se tiñó de rojo, inmediatamente después de su preparación, una solución acuosa compuesta de:
5,0 % en peso de sulfato de alurilo,
5,0 % en peso de sulfato de miristilo,
25. 8,0 % en peso de un producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de monoetanolamida de ácido graso (14 a 20 átomos de car-



- bono en el radical de ácido graso),
0,0004 % en peso de un colorante rojo (producto comercial: Rhodamin B),
10,0 % en peso de isopropanol,
5. 0,05 % en peso de perfume,
2,0 % en peso de p-cloro-m-cresol y
el resto, agua.

- Después de reposar en las condiciones que se han expuesto en el Ejemplo 1, el color viró a un gris sucio. Sin embargo, cuando durante la preparación o antes del almacenamiento a la luz del sol se añadió 0,5 % en peso de sulfito, el color se mantuvo invariable aún en las condiciones de almacenamiento citadas antes.
- 10.

Ejemplo 3

15. Una solución acuosa constituida por:
20,0 % en peso de sulfonato de dodecilbenceno,
12,0 % en peso de un producto sulfatado de adición de 4 moles de óxido de etileno a 1 mol de un alcohol graso de C_8-C_{18} ,
20. 8,0 % en peso de un producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol,
4,0 % en peso de sulfonato de xileno,
0,1 % en peso de poliestireno,
5,0 % en peso de etanol,
25. 0,002 % en peso de un colorante amarillo (producto comercial: Orange GGN),



- 0,2 % en peso de tribromosalicilanilida,
0,2 % en peso de dibromosalicilanilida y
el resto, agua,
5. resultó teñida de un amarillo dorado inmediatamente después de la preparación. Guardando esta solución en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, el color viró a un gris sucio, lo cual se puede impedir añadiendo, antes del almacenamiento, 0,05 % en peso de sulfinato de hidroximetano.
10. Los agentes desinfectantes presentes en los enjuagadores de este invento dejan percibir su acción no sólo en la lejía de enjuague y sobre los materiales enjuagados, en particular sobre la vajilla, sino también en los paños utilizados para el enjuague. Dado
15. que estos paños suelen permanecer húmedos después del enjuague, se desarrolla en ellos un olor mohoso sofocado, que con toda probabilidad cabe atribuir al desarrollo de los microorganismos. Utilizando los enjuagadores de este invento, en cambio, no se origina este
20. olor indeseable.

Ejemplo 4

- Un detergente para lavado fino que se presenta como suspensión de brillo perlado y que tenía la composición siguiente:
25. 5,0 % de sal etanolamínica de un éster etílico de ácido alfa-sulfosébacico con 12 a 18 átomos de car-



- bono en el radical de ácido graso,
5,0 % de dietanolamida de ácido de grasa de coco,
1,0 % de diestearato de etilenglicol,
1,0 % de tetraacetato de etilendiamina,
5. 0,8 % de o-fenilfenol,
5,0 % de urea,
10,0 % de pirofosfato potásico y
el resto, agua,
- apareció teñido de un amarillo pardusco inmediatamente
10. después de la preparación. Cuando se guardó esta solu-
ción en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, el co-
lor viró a un pardo grisáceo desagradable, lo cual pudo
evitarse mediante la adición de 0, 2% de clorhidrato de
hidroxilamina.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº H 57 793 IVa/23e del 27.11.65.

5. 1.- Procedimiento para preparar detergentes, limpiadores y enjuagadores líquidos compuestos de la manera ordinaria, que contienen desinfectantes y son estables en el color, con un contenido de tensiuros aniónicos y/o no iónicos en cantidades de 5 a 40 % en peso y de desinfectantes orgánicos en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, caracterizado por comprender un contenido de agentes de reducción solubles en agua en cantidades de 0,01 a 5% en peso en relación a la mezcla existente de tensiuros y desinfectantes.
- 10.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los productos contienen los tensiuros aniónicos y/o no iónicos en cantidades de 10 a 35 % en peso, los agentes desinfectantes en cantidades de 0, 1 a 2 % en peso y los agentes de reducción solubles en agua en cantidades de 0,1 a 2,5 % en peso, estando la cantidad de los agentes de reducción en relación a la mezcla de bactericidas y tensiuros.
- 20.

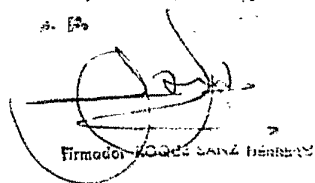


6.- Procedimiento para preparar detergentes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 NOV. 1966

p.a.

NAIME IGLES
s. E.

Firmado: ROQUE SANZ BARRERO