

337973



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCIÓN

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

UNA PASTILLA DE TOCADOR DETERGENTE SINTETICA"

Prioridad: Patente inglesa n.º 11186/66 del 15-3-66

R/G.

337973



Este invento se refiere a pastillas de tocador mejoradas.

5 Durante largo tiempo se ha conocido en la industria el hecho de que, si bien podía esperarse que los detergentes sintéticos no jabonosos fuesen más suaves para la piel que los jabones dada la alta alcalinidad de éstos, esta esperanza no se ha convertido de ningún modo en realidad en la práctica y, en realidad, durante muchos años se ha creído firmemente que los detergentes no jabonosos, con algunas excepciones que por desgracia han sido demasiado costosas excepto para algunos usos especiales limitados, son considerablemente
10 menos suaves para la piel que los jabones.

Un objeto del presente invento es proporcionar pastillas de tocador no alcalinas sensiblemente más suaves a la piel que cualquier jabón de tocador, entendiéndose que tales jabones de tocador están de ordinario compuestos por jabones procedentes de una mezcla
15 de grasas tal que los efectos inaceptables sobre la piel de los aceites de nueces que contienen importantes proporciones de ácidos grasos combinados $C_{10}-C_{14}$ son en gran medida, aunque no por completo, mitigados merced a la mezcla de jabones procedentes de aceites de nueces con aceites y grasas compuestos principalmente por ácidos grasos combinados $C_{16}-C_{20}$, estando ampliamente descritas dichas mezclas en la
20 industria actual.

Otro objeto del presente invento es proporcionar tales pastillas de tocador más suaves, no alcalinas, que poseen todas las características deseables de un buen jabón, como por ejemplo suavidad de tacto, alto poder de formación de espuma incluso en agua fría,
25 economía de uso, baja tendencia a formar "grumo", exención de cracking y estabilidad de color y perfume mientras dura la pastilla en uso, junto con la propiedad de no formación superficial de escamas de algunos detergentes sintéticos en agua dura. Se ha comprobado actualmente que una pastilla de tocador con las propiedades mencionadas
30



337973

puede fabricarse a partir de un alqueno-sulfonato.

Los alqueno-sulfonatos susceptibles de ser utilizados en este invento pueden obtenerse mediante la bien conocida serie de reacciones a partir de la acción de SO_3 o agentes sulfonantes similares sobre alfa-olefinas. Los alqueno-sulfonatos particularmente preferidos son aquellos que resultan de la reacción de alfa-olefinas de longitudes de cadena de carbono C_{12-24} con un agente sulfonante "fuerte" en particular trióxido sulfúrico en un gas inerte tal como aire y en la cual la olefina líquida y las corrientes de aire/ SO_3 se ponen en contacto en un reactor que está designado para asegurar un corto tiempo de contacto, por ejemplo menos de 10 minutos y con preferencia menos de 1 minuto, y que está provisto de un dispositivo para extraer el calor de reacción. Se obtiene un producto de reacción el cual, con hidrólisis ácida seguida de neutralización o hidrólisis alcalina, produce sales de ácidos sulfónicos. Estos ácidos sulfónicos son mezclas complejas de ácidos alcano-hidroxi-sulfónicos y ácidos alqueno-sulfónicos con una proporción de ácidos sulfónicos de bajo peso equivalente que se denominan convenientemente "ácidos disulfónicos" sin que ello implique que sean completamente verdaderos ácidos disulfónicos. Pueden contener además de ácidos realmente disulfónicos (en parte procedentes de una menor proporción de di-olefinas en la generación inicial de olefina) algunos ácidos monosulfónicos de cadena corta que se producen como resultado de la escisión de la cadena olefinica.

Se supone que el producto de reacción inmediata es una mezcla de ácido alqu-2:3-eno-1-sulfónico y alcano-beta-sultona. Esta última, sin embargo, isomeriza rápidamente a las sultonas gama y delta, las cuales, mediante hidrólisis alcalina, producen sales de ácido alcano-3-hidroxi-1-sulfónico y sales de ácido alcano-4-hidroxi-1-sulfónico, respectivamente. Es tal la cantidad de sultona beta residual que menos de un 2% aproximadamente de sales de ácido alcano-2-hidroxi-1-sulfónico

337973



5 se hallan presentes en la mezcla. Las proporciones de alqueno-sulfona
to a hidroxí-alcano-sulfonato son aproximadamente 2:1. El factor "di-
sulfonato" puede ser de una proporción aproximada de un 25% del pro-
ducto total, pero mediante una selección apropiada de la calidad de
la materia prima olefinica y de las condiciones de reacción puede re-
ducirse sensiblemente. Se prefieren productos en los cuales el conte-
nido de disulfonato se reduce a un valor lo más bajo posible. Así pue
el término "alqueno-sulfonatos" aquí empleado se pretende signifique
los productos de reacción total, según se describe anteriormente.

10 Se ha comprobado que los alqueno-sulfonatos definidos, pre-
parados a partir de alfa-olefinas $C_{12}-C_{24}$ (que pueden obtenerse de un
destilado de parafina sometida a cracking, o sintetizarse a partir de
hidrocarburos que contengan menor número de átomos de carbono, como
por ejemplo etileno por el catalizador Ziegler o similar, o por deshi-
15 dratación de alcoholes primarios derivados por hidrogenación de éste-
res de ácidos grasos naturales tales como aceites y grasas animales y
vegetales, o de cualquier otra forma conocida para los expertos en la
materia), particularmente los que contienen tan solo pequeñas propor-
ciones de los alquil-2 hidroxí-1-sulfonatos, es decir, del orden de
20 menos de un 2% de alqueno-sulfonato, son particularmente apropiados
para la preparación de pastillas de tocador previstas como objeto de
este invento. Las pastillas de tocador no pueden fabricarse a partir
de alcano-sulfonatos que poseen longitudes de cadena de carbono que se
sabe son suaves para la piel, porque estos sulfonatos son demasiado
25 insolubles. No obstante, los alqueno-sulfonatos, de longitudes de ca-
dena de carbono que son suaves para la piel, son suficientemente solu-
bles para la producción de una pastilla para aseo personal.

30 El presente invento proporciona una pastilla de tocador
detergente sintética en la cual el detergente sintético es un metal
alcalino soluble en agua, o sal magnésica de un "ácido alqueno-sulfóni

337973



co" según se describo anteriormente que posea una longitud de cadena de carbono comprendida entre 12 y 24 átomos. Esto corresponde a un peso medio molecular aproximado de $C_{16}-C_{20}$. Por "metal alcalino" se entiende litio, sodio, potasio y amonio.

5 Las sales pueden usarse solas o en combinación unas con otras de tal modo que la composición puede molerse, batirse y conformarse por estampado, en la forma corriente en la fabricación de pastillas de tocador. Pueden incluirse proporciones menores de otros aditivos bien conocidos para los expertos en el ramo. Pueden usarse "productos de reacción" específicos que representen límites de cadena de carbono, por ejemplo $C_{14}-C_{16}$, en aquellos casos en que se satisfagan las condiciones expuestas. Estará presente agua hasta un 20% aproximadamente, con preferencia de 3 a 10% aproximadamente, así como pequeñas cantidades de simples electrólitos tales como sulfato sódico, los cuales no deben hallarse presentes en cantidad mayor de un 2% aproximadamente, y cloruro sódico, que puede estar presente en un 10% aproximadamente. Las combinaciones de alqueno-sulfonatos preferidas son alqueno sulfonatos sódicos y potásicos; alqueno-sulfonatos sódicos y magnésicos; o alqueno-sulfonatos potásicos y magnésicos, de longitud de cadena de carbono 12-24, particularmente 12-16 o 15-18. Pueden efectuarse otras combinaciones, como por ejemplo combinaciones ternarias.

15 Se ha descubierto ahora que las pastillas de tocador formadas a partir de combinaciones de dos alqueno-sulfonatos, con preferencia los contienen en las proporciones de 1:9 a 9:1.

25 También pueden emplearse combinaciones de alqueno-sulfonatos derivados de alfa-olefinas procedentes de productos de reacción de una longitud de cadena de carbono particular, con o sin un catión común. La mezcla requerida de alqueno-sulfonatos puede obtenerse mediante sulfonación de una mezcla de olefinas de la distribución deseada de longitudes de cadena de carbono, o mediante mezcla de productos de sul

30



337973

fonación de olefinas de longitudes de cadena simple. Se ha comprobado que la razón de producto de reacción de cadena más larga con respecto a producto de reacción de cadena más corta oscila entre 3:1 y 1:3. La mezcla de alqueno-sulfonatos de cadenas más corta y más larga muestra un mayor volumen de producción de espuma.

5

Pueden hallarse presentes agentes supergrasos, simbolizados por los ácidos monocarboxílicos de peso molecular más elevado de la serie alifática. Los ácidos apropiados son los de longitud de cadena de carbono 8-20, con preferencia 8-16. La cantidad utilizada puede ser 5-40% en peso de la pastilla, con preferencia 5-20%.

10

Entre los otros ingredientes bien conocidos en la industria que pueden añadirse se encuentran:- emolientes y/o modificadores de espuma tales como parafinas alifáticas superiores rectas o ramificadas, alcoholes grasos, fosfolípidos, amidas grasas, o alquilolamidas alifáticas superiores e inferiores, gomas o mucilagos o sustancias poliméricas sintéticas para impartir "deslizamiento" o aglutinantes tales como almidón, éteres almidonosos de alquilo inferior, éteres almidonosos de alcoxi inferior, éteres almidonosos de alquilo carboxi inferior, o éteres almidonosos de alquilo sulfonato inferior, éteres celulósicos de alquilo inferior, éteres celulósicos de alcoxi inferior, éteres celulósicos de alquilo carboxi inferior, éteres celulósicos de alquilo sulfonato inferior, goma de algarroba, goma de garrofin, mucilago de olmo de la variedad "slippery", o sulfato de condroitina, proteínas, polipeptidas o poliacrilamidas, óxidos de polialquileno, particularmente óxidos de polietileno, por ejemplo ceras, polioxos (RTM), polímeros y copolímeros solubles en agua de peso molecular muy elevado de alcohol vinílico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido itacónico, pirrolidona, o alcohol alílico, una proporción de las unidades monómeras polimerizadas que llevan un grupo ionizante carboxi, sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato, agentes colo-

15

20

25

30

337973



rantes, pigmentos, bactericidas, fungicidas, preservativos, perfumes, agentes separadores, glucosa, o glicerina.

A continuación se describe el invento con mayor detalle en forma de ejemplos.

5	Composición	Volumen espuma a 20°C	Valor cremosidad
	Ej. 1 96% alqueno-sulfonato sódico de longitud de cadena C ₁₅₋₂₀ 4% agua	275	1
10	Ej. 2 95% alqueno-sulfonato sódico de longitud de cadena C ₁₂₋₁₆ 5% agua	530	7
	Ej. 3 97% alqueno-sulfonato sódico de longitud de cadena C ₁₅₋₁₈ 3% agua	225	2
15	Ej. 4 94,6% alqueno-sulfonato sódico de longitud de cadena C ₁₄₋₁₈ 5,4% agua	425	2
	Ej. 5 97% alqueno-sulfonato potásico de longitud de cadena C ₁₅₋₁₈ 3% agua	340	4
20	Ej. 6 91,5% alqueno-sulfonato magnésico de longitud de cadena C ₁₅₋₁₈ 2% agente deslizando 7,5% agua	350	3
25	Ej. 7 90% alqueno-sulfonato magnésico de longitud de cadena C ₁₅₋₁₈ 10% agua	375	3

30 Se fabricaron además pastillas todas a base de alqueno-sulfonato en las cuales dichos alqueno-sulfonatos eran de longitud de



337973

cadena diferente ó poseían diferentes cationes, como sigue:

	Alqueno-sulfonato		Agua	Volumen espuma a 20°C	Valor cremosidad
	Ej. 8 Sal sódica C ₁₅₋₂₀	46,5%			
5	Sal sódica C ₁₂₋₁₆	46,5%	7%	470	6
	Ej. 9 Sal sódica C ₁₈₋₂₀	65,1%			
	Sal sódica C ₁₂₋₁₆	27,9%	7%	325	1
	Ej.10 Sal sódica C ₁₈₋₂₀	28,8%			
	Sal sódica C ₁₂₋₁₆	67,2%	4%	350	7
10	<u>Uso de alqueno-sulfonatos de diferente catión</u>				
	Ej.11 Sal sódica C ₁₅₋₂₀	46,5%			
	Sal magnésica C ₁₅₋₂₀	46,5%	7%	225	1
	Ej.12 Sal sódica C ₁₄₋₁₈	27%			
	Sal magnésica C ₁₅₋₁₈	63%	10%	430	2
15	Ej.13 Sal sódica C ₁₄₋₁₈	63%			
	Sal magnésica C ₁₅₋₁₈	27%	10%	500	2

Las propiedades de las pastillas de este invento pueden compararse favorablemente con las de un jabón de tocador corriente, tal como un jabón fabricado a partir de un 80% de sebo y un 20% de variedad grasa de aceite de nueces. Tales pastillas corrientes proporcionan un volumen de espuma de 167 a 20°C, y un valor de cremosidad de 2, cuando son medidas por las mismas pruebas y por el mismo operador, como en los resultados anteriores. Del mismo modo, resultan superiores a las barras de aseo de éxito en el comercio las cuales consisten esencialmente en detergente sintético basado en isetionato sódico. Tales barras sintéticas poseen un volumen de espuma de 215 y una cremosidad de 2.

A continuación se facilita una fórmula en la que se detalla un grupo característico de los aditivos incluidos de ordinario en una pastilla de tocador, como sigue:



337073

Ejemplo 14

Partes en peso

	Alqueno-sulfonato sódico C ₁₄₋₁₆	40
	Alqueno-sulfonato sódico C ₁₈₋₂₀	30
	Alqueno-sulfonato sódico C ₂₂₋₂₆	30
5	Isopropanolamida laurica	3
	Titania	0,4
	Agente deslizando	0,5
	Perfume	0,8
	Preservativos	0,2
10	Electrólitos	8
	Agua	8

En solución al 1% en agua destilada el valor pH es 6,0-7,5.

En estos ejemplos, el volumen de espuma se determina por el siguiente método de prueba:

15 Las manos del operador están cubiertas con guantes finos quirúrgicos. Se deja correr agua de 24° de dureza (o sea 240 ppm como CaCO₃) a 20°C a una profundidad de 3 pulgadas (7,62 cm) en palanganas de plástico claro circulares de 10 pulgadas (25,40 cm) de diámetro en la base y 14 pulgadas (35,56 cm) de diámetro en la parte superior. Es-

20 to se aproxima a 1 galón imperial (3,785 lt) de agua. Se mojan las manos enguantadas y la pastilla por inmersión y se da vueltas a la pastilla en las manos en forma corriente 15 veces. Se forma la espuma en las manos frotando éstas con movimientos alternativos como se hace de

25 ordinario 20 veces en cada dirección (dos periodos alternativos de diez frotaciones cada uno) y se transfiere la espuma a una vasija calibrada. Se registra el volumen total recogido de tres operaciones como la expues-

ta, como volumen de espuma.

30 Pueden realizarse nuevas pruebas por parte de un operador entrenado con gran precisión. Aunque la repetición entre operadores deja que desear, cada operador coloca una serie de pastillas en el mis-



337973

mo orden y registra las mismas diferencias relativas que los otros operadores. Los resultados citados en esta memoria fueron obtenidos por un solo operador entrenado.

5 El término "cremosidad de la espuma" es bien comprendido por los expertos en la materia, pero resulta extremadamente difícil de definir. Expresa una impresión subjetiva intuitiva compuesta por la apreciación cualitativa de la forma (tamaño más común) de las burbujas, la "blancura" de la espuma, y, particularmente, su "elasticidad" o "espesor" apreciados por los sentidos del tacto. La "cremosidad" fue juzgada en una escala representada por las palabras: muy pobre, pobre, 10 medianamente pobre, regular, bastante buena, buena, muy buena, excelente, asociadas con la escala numérica:

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

15 En los ejemplos que anteceden, los "productos de reacción" citados debe entenderse que comprenden cadenas de números pares solamente y cadenas de números pares e impares, calculándose por término medio aproximadamente el mismo peso medio molecular y abrazando aproximadamente el mismo límite en números de C átomos en las cadenas. Se apreciará que las olefinas catalíticamente formadas a partir de etileno son mezclas de cadenas de carbono de números pares como lo son también las derivadas por deshidratación de alcoholes grasos obtenidos por hidrogenación de aceites y grasas naturales, en tanto que las derivadas de parafinas sometidas a cracking son mezclas de cadenas de carbono de números pares e impares.

25 Las pastillas de tocador del invento son suaves para la piel, proporcionan espuma en agua blanda o dura, incluso fría, que es copiosa, extremadamente estable y de textura cremosa. La proporción de desgaste, pese a la espuma copiosa, es comparable a la de una pastilla de jabón.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá



337973

recaer sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

5 1. Un procedimiento para la preparacion de una pastilla de tocador detergente sintética, caracterizado por el hecho de que se usa como único detergente activo un metal alcalino soluble en agua o sal magnésica de un ácido alqueno-sulfónico que posee una cadena comprendida entre 12 y 24 átomos de carbono, con preferencia 14 a 20.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza una mezcla de alqueno-sulfonatos, en la cual los sulfonatos poseen cationes diferentes, con preferencia una mezcla de dos sulfonatos que son preferentemente sodio y potasio o potasio y magnesio.

15 3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que se incluye en la pastilla de tocador ácido alifático monocarboxílico con 8-20 átomos de carbono, hasta la cantidad de 40% en peso de la pastilla.

20 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza como único detergente activo una mezcla de las sales sódicas de alqueno-sulfonatos con cadenas de carbono comprendidas entre 15 y 20 y 12 y 16.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA PASTILLA DE TOCADOR DETERGENTE SINTETICA"

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

Madrid, 13 marzo de 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.