

340629

P-35.244

MP/015 A. 62 U.S. Serial 550.905

14 MAR 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ Norteamericana

con domicilio en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Esta-
dos Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES LIM-
PIADORAS ABRASIVAS PARA FREGAR" (Clase Internacional
Cl1d).

9.3.1968

- 1 -



Esta invención se refiere a la preparación de composiciones blanqueantes. Más particularmente se refiere a la preparación de composiciones blanqueantes las cuales contienen agentes oxidantes de hipobromito.

5 Las composiciones presentes exhiben una eficacia de oxidación y de blanqueo excepcionalmente alta, cuando se usan con medios acuosos. Los agentes oxidantes de hipobromito de estas composiciones son muy rápidamente solubles y reactivos, haciendo por lo tanto, que la composición exhiba una efectividad mejorada, especialmente con respecto a la rapidez y grado de eliminación de las manchas y la suciedad. Las composiciones presentes son estables y mantienen su alta proporción de actividad bajo las condiciones fuertemente alcalinas que se desean para muchas operaciones de limpieza, por ejemplo, a un pH de 10 8,5 y más alto. Se caracterizan por su olor altamente satisfactorio durante el uso.

Una composición abrasiva limpiadora para fregar, de acuerdo con la presente invención, comprende por lo menos 20 alrededor de 45% por peso de un material inorgánico sílice, abrasivo, insoluble en agua, de tamaño de partícula (diámetro) menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,1 a 50% por peso de un compuesto seco, soluble en agua, el cual, cuando se disuelve en agua, libera bromo de 25 hipobromito, y alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico, soluble en agua, sustancialmente estable en presencia de dicho compuesto que libera hipobromito.

30 Abrasivos silíceos apropiados para su uso en tales composiciones limpiadoras para fregar incluyen materia

9.3.1968

- 2 -

340629



les tales como sílice, feldespato, piedra pómez, ceniza volcánica, tierra de diatomeas, bentonita, talco y mezclas de los mismos. Para uso general se prefiere usar sílice o feldespato de varios grados de fineza ya que son relativamente duros y resultan en un producto más blanco. Los abrasivos pueden variar en dureza, tamaño y forma de partícula, y el que se escoja una composición en particular depende generalmente del campo de aplicación que se considere. El tamaño de partícula del abrasivo es menor que 0,5 mm. y, en general, el tamaño máximo de partícula de sustancialmente todos los abrasivos es de alrededor de 0,15 mm. Normalmente el abrasivo empleado tendrá un tamaño de partícula tal, que por lo menos alrededor del 85% y, preferiblemente, el 99% por peso del mismo, pasa a través de un tamiz teniendo aberturas de 0,074 mm. Por otra parte, teniendo en cuenta el interés de una acción limpiadora efectiva es apropiado que por lo menos alrededor del 8% por peso de las partículas abrasivas, tengan un diámetro de alrededor de 0,037 mm. o mayor. El abrasivo está presente en una proporción de por lo menos alrededor del 45%, y preferiblemente por lo menos alrededor del 85 al 95% por peso del limpiador, y los limpiadores para fregar así formulados son altamente efectivos para pulir superficies de metal deslustradas u oxidadas y para eliminar suciedades o depósitos de materiales blandos, tales como aluminio, de superficies de porcelana.

Compuestos que liberan hipobromito apropiados para ser usados en las composiciones de la presente invención son aquellos compuestos sólidos, solubles en agua, que generan iones de hipobromito en contacto con agua o



cuando son disueltos en la misma. Estos compuestos son secos, es decir, no poseen agua libre, pero pueden contener agua de cristalización o hidratación. Ejemplos de los mismos son las N-bromo imidas heterocíclicas secas y en partículas, tales como el ácido tribromocianúrico, ácido dibromocianúrico, y sales de los mismos, tales como el dibromocianurato de sodio y el dibromocianurato de potasio. También pueden ser usadas otras N-bromo imidas tales como N-bromo succinimidas, N-bromomalonimidas, N-bromofalimida y N-bromonaftalimida. N-bromo imidas adicionales son las hidantoinas, tales como 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína; N-monobromo-3,3-dimetilhidantoína; metileno-bis(N-bromo-3,3-dimetilhidantoína); 1,3-dibromo-5-isobutilhidantoína; 1,3-bromo-5-metil-5-etilhidantoína; 1,3-dibromo-5,5-diisobutilhidantoína; 1,3-dibromo-5-metil-5-n-amilhidantoína, y similares. Otros agentes útiles que liberan hipobromito son la tribromomelamina y sales inorgánicas anhidras, secas y en partículas, solubles en agua, tales como hipobromito de litio. El agente que libera hipobromito puede ser, si se desea, un complejo o hidrato sólido y estable, tal como el p-tolueno-sulfo-bromamina de sodio trihidrato, benceno-sulfo-bromamina de sodio dihidrato, o hipobromito de calcio tetrahidrato. Fósforo trisódico bromado formado por la reacción de una solución de hipobromito de sodio con fosfato trisódico (y el agua necesaria) puede también ser usado. También si se desea, se pueden emplear compuestos que rinden hipoclorito así como hipobromito, como por ejemplo, imidas heterocíclicas N-bromadas, N-cloradas, como por ejemplo los ácidos N-bromo, N-clorocianúricos y sales de los mismos, por ejemplo, ácido N-mo-

15.6.1967

- 4 -

340629



nobromo-N,N-diclorocianúrico, ácido N-monobromo-N-monoclorocianúrico, ácido N-monobromo-N-monoclorocianúrico, N-monobromo-N-monoclorocianurato sódico, N-monobromo-N-monoclorocianurato de potasio, y las hidantoinas, N-bromadas, N-cloradas, por ejemplo, N-bromo-N-cloro-5,5-dimetil-hidantoina y N-bromo-N-cloro-5-etil-5-metil hidantoina.

El compuesto que libera hipobromito es empleado en una cantidad de desde 0,1 a 50% por peso de la composición, y preferiblemente en una cantidad de desde alrededor de 0,1 a 15% por peso de la misma.

El detergente orgánico soluble en agua de las presentes composiciones es uno el cual es estable en la presencia del componente que libera hipobromito que se considera. Estos detergentes orgánicos pueden ser de carácter aniónico, catiónico, anfótero, o no iónico, siempre que sean por entero compatibles con las composiciones en las proporciones empleadas. Cuando sean líquidos bajo condiciones normales, tal como generalmente los agentes no iónicos, pueden ser preparados en una forma sólida en partículas después de la absorción con tierra de diatomeas u otros agentes similares, por procedimientos bien conocidos en la técnica.

Como ejemplos de compuestos deteritivos aniónicos apropiados, considerados dentro del ámbito de la invención, están los jabones y los detergentes sintéticos sulfatados y sulfonados, especialmente aquellos detergentes aniónicos teniendo alrededor de 8 a alrededor de 26 y preferiblemente de alrededor de 12 a alrededor de 22 átomos de carbono en la molécula. Los jabones son generalmen-



te las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores saturados y mezcla de las mismas.

Los compuestos deterstivos sulfatados y sulfonados son también muy conocidos en la técnica y pueden ser preparados a partir de materiales orgánicos apropiados los cuales son aplicables a la sulfonación ("verdadera sulfonación y/o sulfatación"). De la vasta variedad de sulfatos y sulfonatos apropiados, se prefiere usar los sulfatos y sulfonatos alifáticos de alrededor de 8 a 22 átomos de carbono y los sulfonatos de alquilo aromáticos.

Los detergentes de sulfonato de alquilo aromáticos a los que se refiere pueden ser de estructura mononuclear o polinuclear. Más particularmente el núcleo aromático puede ser derivado de benceno, tolueno, xileno, fenol, cresoles, éteres de fenol, naftaleno, derivados de núcleos de fenantreno, etc. También se ha encontrado que el grupo de alquilo puede variar similarmente. Por lo tanto, por ejemplo, los grupos de alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada y pueden consistir en radicales tales como dodecilo, pentadecilo, octilo, nonilo, decilo, querilo, alquilos mezclados derivados de materiales grasos, olefinas de cera de parafina craqueada y polímeros de monocolefinas inferiores, etc. Mientras que el número de grupos de ácido sulfónico presentes en el núcleo puede variar, es usual que haya presente solamente uno de tales grupos para preservar lo más posible un equilibrio entre las porciones hidrófilicas e hidrofóbicas de la molécula.

Ejemplos más específicos de detergentes sulfonados de alquilo aromáticos, apropiados, son los sulfonatos de naftaleno propilados, los sulfonatos de butilo naftale-



no mezclados, los sulfonatos de tetrahidronaftaleno, los
varios sulfonatos de difenilo butilados y los sulfonatos
de fenilo-fenol. Se prefiere, sin embargo, el usar los
sulfonatos alquilo superior aromáticos en lugar de los
5 detergentes sustituidos por alquilos inferiores. Ejemplos
típicos de esta clase preferida son los compuestos del
tipo de benceno sulfonado y alquilado en los cuales el
grupo de alquilo es por lo menos de 8 y preferiblemente
de alrededor de 10 a alrededor de 16 átomos de carbono.
10 El anillo de benceno puede poseer otros sustituyentes
incluyendo grupos alquilo e hidroxilo.

Otros agentes apropiados son los compuestos ten-
sioactivos alifáticos sulfatados o sulfonados, preferible-
mente teniendo de 8 a 22 átomos de carbono. Dentro del al-
15 cande de tal definición están los ésteres de ácido sulfú-
rico y alcoholes polivalentes no completamente esterifica-
dos con ácidos grasos superiores, por ejemplo, monosulfa-
to de monoglicerido de aceite de coco, monosulfato de di-
glicérido de sebo; los sulfatos de alquilo, puros o mez-
20 clados, de cadena larga, por ejemplo, sulfato de laurilo,
sulfato de cetilo; los ésteres de ácidos grasos superiores
hidroxi sulfonados, por ejemplo, los ésteres de ácidos
grasos superiores y ácidos alquilol sulfónicos de bajo pe-
so molecular, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos
25 y ácido isetiónico; los sulfatos de etanol-amidas de áci-
dos grasos; las amidas de ácidos grasos de ácidos amino
alquilo sulfónicos, por ejemplo, amida láurica de taurina
y similares. Más particularmente se prefiere el usar los
compuestos alifáticos sulfatados conteniendo por lo menos
30 alrededor de 8 átomos de carbono, especialmente aquellos



teniendo de 12 a 22 átomos de carbono en la molécula.

5 A pesar de que se prefieren los detergentes aniónicos, también se pueden emplear los detergentes catiónicos, no iónicos y anfóteros como la totalidad o como parte del componente de detergente, siempre que sean compatibles con los otros elementos de la composición bajo las condiciones de almacenaje y uso de la misma. Se pueden anotar como detergentes catiónicos los compuestos de amonio cuaternarios de alquilo de cadena larga por ejemplo sales cuaternarias de cetil amonio. Dentro de este grupo están incluidos el cloruro de cetil trimetilo amonio y el cloruro de cetil piridinio. Otro agente catiónico equivalente es el producto de dietileno amino etil oleil amida.

10
15 Los agentes no iónicos son también muy conocidos en la técnica incluyendo los éteres de polioxietileno de cuerpos hidroxil alquil aromáticos (por ejemplo, los polioxietileno fenoles alquilados), los polioxietileno éteres de alcoholes alifáticos de cadena larga, los polioxietileno éteres de polímeros de óxido de propileno hidrofóbicos y los óxidos de alquilo superior-aminas tales como el óxido de lauril dimetil amina. Ejemplos de detergentes anfóteros que también son considerados, incluyen las sales de ácidos alquilo superior-beta amino propiónicos, por ejemplo, la N-laurilo beta alanina de sodio; las betainas sustituidas por alquilos superiores, tal como el ácido laurilo dimetilo-amonio acético; y el tipo de imidazolina ejemplificado por la sal disódica de hidróxido de 1-(2 hidroxietilo)-1-(carboximetilo)-2-(hendecilo)-4,5 dihidroimidazolinio. Los agentes aniónicos y catiónicos tensioac-



5 tivos son comunmente usados en la forma de sus sales solubles en agua. Para los compuestos aniónicos sintéticos, se prefieren las sales de metales alcalinos (por ejemplo, sodio y potasio), a pesar de que pueden usarse, si se desea, otras sales tales como, de amonio, aminas, alquilolaminas y de metales alcalino-térreos (por ejemplo calcio y magnesio). Para los agentes catiónicos se pueden emplear satisfactoriamente los cloruros, sulfatos, acetatos y sales similares.

10 La cantidad de detergente orgánico a ser usado en las presentes composiciones es desde alrededor de 0,5% hasta alrededor de 15% por paso y preferiblemente desde alrededor de 1% hasta alrededor del 5%. Composiciones detergentes comerciales en las cuales estos detergentes orgánicos son los ingredientes activos y están com-
15 puestas por otros materiales incluyendo sulfato sódico, diversos fosfatos, etc.. se pueden emplear con resultados satisfactorios.

20 Las composiciones presentes también contienen apropiadamente sales inorgánicas mejoradoras de detergencia, solubles en agua, tales como los silicatos, nitratos, cloruros, carbonatos, bicarbonatos, fosfatos y boratos de metales alcalinos en cantidades apropiadas, usualmente hasta alrededor de 25% y preferiblemente hasta alrededor del 15% por peso. Las sales alcalinas tamponadoras
25 y solubles en agua, son los mejoradores de detergencia preferidos; ejemplos de tales mejoradores de detergencia incluyen el carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, metasilicato de sodio, fosfato trisódico, pirofosfato tetrasódico,
30 tripolifosfato sódico y las correspondientes sales



de potasio. Estas sales también preferiblemente son empleadas en cantidades dentro del margen especificado de tal manera que el producto final exhibe un pH en agua de alrededor de 8,5-13. También puede haber presentes cantidades menores, por ejemplo, 0,01-5% por peso, de agentes secuestrantes (o formadores de complejos), tales como ácido nitrilo-triacético, ácido etileno diaminotetra-acético, pasta de madera, aserrín, magnesita, blanco de España, carboximetilcelulosa de sodio, agentes contra el apelotonamiento, abrillantadores ópticos y similares.

En la preparación de limpiadores para fregar, de acuerdo con la presente invención, es deseable que todos los constituyentes sean del mismo tamaño fino de partícula que el constituyente abrasivo, y apropiadamente pueden ser molidos en un molino de atrición si fuera necesario para así asegurar la preparación de un producto uniforme de una apariencia uniforme.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención y se entenderá que la invención no está limitada a los mismos. Todos los constituyentes sólidos empleados en las composiciones de estos ejemplos tienen un diámetro de partícula máximo menor de 0,5 mm. y por lo menos el 8% por peso de las partículas del abrasivo, por ejemplo, sílice y feldespato, tienen un diámetro en el margen de 0,037-0,15 mm. En estos ejemplos, y en todo otro lugar de la memoria y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son por peso, a no ser que se especifique lo contrario.

EJEMPLO I

Se enfría una solución de 30 partes de hidróxido

16.6.1967

- 10 -

340629



de sodio y 100 partes de agua a una temperatura de alrededor de 0°C. Se agregan a la misma, despacio, cuarenta partes de bromo mezclando adecuadamente para asegurar que el pH del sistema esté continuamente por arriba de 13. Se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre 0°C. y -10°C. La solución final contiene aproximadamente 17,5% de hipobromito de sodio por análisis, y 15,1% de bromuro de sodio, 5,9% de hidróxido de sodio y 61,5% de agua por cálculo.

Se agregan despacio 72,8 partes de ortofosfato trisódico anhidro a 25 partes por peso de la anterior solución de hipobromito de sodio diluida con 72,4 partes de agua. Se lleva a cabo la adición a una temperatura por debajo de 20°C. Se forma un producto sólido el cuál contiene aproximadamente 1,28% de hipobromito de sodio (por análisis) en forma de fosfato trisódico bromado.

Se prepara un limpiador abrasivo para fregar mezclando intimamente los siguientes constituyentes secos:

		<u>%</u>
20	Sílice (por lo menos 99% pasa a tamiz de alambre en el cuál las aberturas entre los alambres son de 0,074 mm.)	48,3
	Fosfato trisódico bromado (preparado como arriba)	42,0
25	Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
	Sulfato de sódio	6,7

Esta composición exhibe un pH de alrededor de 11,7 cuando se forma una lechada con agua.

EJEMPLOS II, III, IV, V y VI

En estos Ejemplos, resumidos en la Tabla I, se



usan los mismos sílice y dodecilo benceno sulfonato sódico usados en el Ejemplo I. El hipobromito de calcio del Ejemplo V es preparado enfriando una lechada de 14 partes de hidróxido de calcio y 50 partes de agua hasta una temperatura de alrededor de 0°C., añadiendo despacio a la misma 20 partes de bromo, revolviendo rápidamente mientras la temperatura es mantenida cerca de 0°C., filtrando la mezcla de reacción y recobrando un sólido amarillo brillante. El sólido es secado y analizado. Se encuentra que contiene 22,9% de hipobromito de calcio y 1,82% de bromato de calcio (por análisis), consistiendo los sólidos restantes principalmente de hidróxido de calcio y algo de bromuro de calcio.

TABLA I

Ejemplo	Sílice %	Dodecilo benceno sulfonato sódico	Sulfato sódico %	Silicato sódico %	Hipobromito %	Véanse las notas al pie
II	89,8	4,0	2,3	0,7	0,2	(1)
III	92,2	4,0	2,3	0,7	0,8	(2)
IV	80,0	3,5	3,1	1,5	6,4	(3)
V	89,12	3,0	2,45		0,91	(4)
VI	87,05	3,0	2,45		3,5	(5)

Notas:

- (1) Acido tribromocianúrico. También contenía 3% de fosfato trisódico.
- (2) Monobromo monocloro cianurato de potasio.
- (3) N-monobromo-N-monobloro-5,5 dimetil hidantoina. También contenía 5,5% tripolifosfato pentasódico.
- (4) Acido tribromocianúrico. También contenía 3,95% de fosfato trisódico, 0,25% de perfume y 0,25% de pigmentos



coloreados inertes.

(5) Hipobromito de calcio. También contenía 4% de fosfato trisódico.

EJEMPLO VII

	<u>%</u>
5	
Feldespató (por lo menos 99% por peso pasa a través de un tamiz de alambre en el cual las aberturas entre los alambres son de 0,074 mm.)	90,7
Fosfato trisódico	0,4
10 Cloruro de sodio	0,1
Carbonato de sodio	0,6
Jabón de sodio (jabones de sebo y de aceite de coco mezclados en una proporción de 50-50)	3,2
N-bromo-succinimida	5,0

15 EJEMPLO VIII

	<u>%</u>
Sílice del Ejemplo I	88,92
Laurilo sulfato sódico	3,55
Sulfato de sodio	2,2
20 Tripolifosfato pentasódico	3,7
Silicato sódico	1,1
Acido dibromocianúrico	0,25
Melamina	0,20
Perfume	0,08

25 En este ejemplo el ácido dibromocianúrico puede ser reemplazado por un peso igual de dibromocianurato de potasio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 18 de



mayo de 1966, bajo el nº 550.905, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un método para la preparación de composiciones limpiadoras abrasivas para fregar que comprende mezclar íntimamente en seco por lo menos alrededor de 45% de un material abrasivo silíceo inorgánico, insoluble en agua, de un tamaño de partícula menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,1 a 50% de un compuesto seco, soluble en agua, el cuál cuando se disuelve en agua libera bromo de
15 hipobromito, y alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico soluble en agua, sustancialmente estable en presencia de dicho compuesto que libera hipobromito.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ph en agua es de por lo menos 11.

20 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cuál, se halla presente fosfato trisódico bromado.

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el cuál está presente ácido cianúrico bromado.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1

9.3.1968

- 14 - 340629



5 en el que hay por lo menos alrededor de 85% del material abrasivo silíceo inorgánico, insoluble en agua, el compuesto soluble en agua es una N-bromo imida heterocíclica dentro del margen de alrededor de 0,1 a 15%, y el compuesto detergente orgánico, soluble en agua, es aniónico.

6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto seco soluble en agua, libera tanto bromo de hipobromito como cloro de hipoclorito, y el compuesto de detergente orgánico soluble en agua, es sustancialmente estable en presencia de dicho compuesto que libera hipobromito e hipoclorito.

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que dicho compuesto que libera hipobromito e hipoclorito es una N-bromo-N-cloro imida heterocíclica.

15 8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha imida es un ácido N-bromo-N-cloro cianúrico.

20 9.- Un método para quitar manchas y suciedad de una superficie deslustrada, particularmente una superficie de metal o de porcelana, que comprende fregar la superficie deslustrada con un limpiador abrasivo para fregar que comprende por lo menos alrededor de 45% de un material abrasivo silíceo inorgánico, insoluble en agua, de un tamaño de partícula menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,1 a 50% de un compuesto seco, soluble en agua, el cuál cuando se disuelve en agua libera bromo de hipobromito, y alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico soluble en agua, sustancialmente estable en presencia de dicho compuesto que libera hipobromito.

30 10.- Un método para la preparación de composi-



14

ciones limpiadoras abrasivas para fregar.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 La presente Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 1968

P.A.

Alberto de Elche
P.A.
Alberto de Elche

RM

340629

9.3.1968

- 16 -