

19 6 MAR 1968

P - 35.245

MP/015b.62
U.S. Serial 550.906



1968

340630

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., Estados
Unidos de América

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE LIMPIADORES ABRASI-
VOS PARA FREGAR" (Clase Internacional C11d)



Esta invención se refiere a composiciones limpiadoras abrasivas para fregar. Más particularmente se refiere a limpiadores abrasivos conteniendo fosfato trisódico clorado como un agente oxidante de pH controlado en medios acuosos.

De acuerdo con la presente invención una composición limpiadora abrasiva para fregar mejorada comprende por lo menos alrededor de 60% de un material inorgánico abrasivo silíceo, insoluble en agua, de un tamaño de partícula (diámetro) menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,5 a 20% de fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico, soluble en agua, substancialmente estable en presencia de dicho fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,3 a 10% de una sal soluble en agua, y un material que ajusta el pH de dicha composición en medios acuosos dentro de un margen de desde alrededor de 8,5 a alrededor de 10,5.

Las composiciones presentes exhiben una proporción acelerada de oxidación y blanqueo al usarlas con medios acuosos, en virtud de la acción combinada de la sal de bromuro y el pH ajustado. Por lo tanto, estas composiciones exhiben una efectividad mejorada especialmente con respecto a velocidad y grado de eliminación de manchas y suciedad. Estas composiciones son estables durante el almacenaje y también están caracterizadas por características de olor altamente satisfactorias durante el uso. Son también altamente efectivas para pulir superficies metálicas deslustradas u oxidadas para eliminar las manchas o depósitos de materiales blandos, tales como aluminio, sobre superficies de porcelana.

340630



Los agentes abrasivos de los limpiadores para-
fregar de la presente invención son bien conocidos en la
técnica e incluyen materiales silíceos tales como sílice,
feldespato, piedra pómez, ceniza volcánica, tierra de dia-
tomeas, bentonita, talco y mezclas de los mismos. Para
5 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 esco-
10 ja una composición en particular depende generalmente del
campo de aplicación que se considere. El tamaño de par-
tícula del abrasivo es menor que 0,5 mm. y, en general, el
tamaño máximo de partícula de substancialmente todos los
abrasivos es de alrededor de 0,15 mm. Normalmente el
15 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 inte-
rés de una acción limpiadora efectiva es apropiado que por
20 lo menos alrededor del 8% por peso de las partículas abra-
sivas tengan un diámetro de alrededor de 0,037 mm. o ma-
yor. El abrasivo está preferiblemente presente en una
proporción de por lo menos alrededor del 85% a 95% del
limpiador.

25 El fosfato trisódico clorado es un material cono-
cido en el comercio y puede ser producido combinando fos-
fato trisódico en su forma normal de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ con un
hipoclorito de metal alcalino (tal como hipoclorito de so-
dio) de acuerdo con procedimientos conocidos. Un mate-
30 rial comercial típico puede contener alrededor de 3,5% de

340630



cloro disponible, y se ha propuesto que el fosfato trisódico clorado sea caracterizado como $4(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O})\text{NaOCl}$.

El detergente orgánico soluble en agua, el cual es estable en presencia del componente de fosfato trisódico clorado que se considera, puede ser de carácter aniónico, catiónico, anfótero o no iónico, siempre que sean compatibles con las composiciones en conjunto, 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 generalmente las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores saturados y mezclas de las mismas.

Los compuestos deteritivos sulfatados y sulfonados son también muy conocidos en la técnica y pueden ser preparados a partir de materiales orgánicos apropiados los cuales son susceptibles 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.

340630



Los detergentes de sulfonato de alquilo aromá-
ticos a los que se hace referencia, pueden ser de estruc-
tura mononuclear o polinuclear. Más particularmente el
núcleo aromático puede ser derivado de benceno, tolueno,
5 xileno, fenol, cresoles, éteres de fend, naftaleno, deri-
vados de núcleos de fenantreno, etc. También se ha en-
contrado que el grupo alquilo puede variar similarmente.
Por lo tanto, por ejemplo, los grupos de alquilo pueden
ser de cadena recta o ramificada y pueden consistir en ra-
10 dicales tales como dodecilo, pentadecilo, octilo, nonilo,
decilo, querilo, alquilos mezclados derivados de materia-
los grasos, olefinas de cera parafínica craqueada, y po-
límeros de monocolefinas inferiores, etc. Mientras que
el número de grupos de ácido sulfónico presentes en el
15 núcleo puede variar, es usual que haya presente solamente
uno de tales grupos para preservar lo más posible un equi-
librio entre las proporciones hidrófilicas e hidrofóbicas
de la molécula.

Ejemplos más específicos de detergentes de sul-
20 fonatos alquil aromáticos, apropiados, son los sulfonatos
de naftaleno propilados, los sulfonatos de butilo naftale-
no mezclados, los sulfonatos de tetrahidronaftaleno, los
diversos sulfonatos de difenilo butilados y los sulfonatos
de fenilo-fenol. Se prefiere, sin embargo, usar los sul-
25 fonatos alquilo superior aromáticos en lugar de los deter-
gentes substituídos por alquilos inferiores. Ejemplos
típicos de esta clase preferida son los compuestos del ti-
po de benceno sulfonado y alquilado en los cuales el grupo
de alquilo es por lo menos de 8 y preferiblemente de alre-
30 dedor de 10 a alrededor de 16 átomos de carbono. El anillo



de benceno puede poseer otros substituyentes incluyendo los grupos alquilo e hidroxilo.

Otros agentes apropiados son los compuestos tensioactivos alifáticos sulfatados o sulfonados, preferiblemente teniendo de 8 a 22 átomos de carbono. Dentro del alcance de tal definición están los ésteres de ácido sulfúrico y alcoholes polivalentes no completamente esterificados con ácidos grasos superiores, por ejemplo, monosulfato de monoglicérido de aceite de coco, monosulfato de diglicérido de sebo; los sulfatos de alquilo, puros o mezclados, de cadena larga, por ejemplo, sulfato de laurilo, sulfato de cetilo; los ésteres de ácidos grasos superiores hidroxisulfonados, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos superiores y ácidos alquilol sulfónicos de bajo peso molecular, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos y ácido isetiónico; los sulfatos de etanolamidas de ácidos grasos; las amidas de ácidos grasos, de ácidos amino alquilo sulfónicos, por ejemplo, amida láurica de taurina y similares. Más particularmente se prefiere usar los compuestos alifáticos sulfatados conteniendo por lo menos alrededor de 8 átomos de carbono, especialmente aquellos teniendo de 12 a 22 átomos de carbono en la molécula.

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 cuatern

340630



5 narios de alquilo de cadena larga por ejemplo sales cuaternarias de cetilamonio. Dentro de este grupo están incluidos el cloruro de cetil trimetil amonio, y el cloruro de cetil piridino. Otro agente catiónico equivalente es el producto de dietileno amino etil oleil amida.

10 Los agentes no iónicos son también muy conocidos en la técnica incluyendo polioxietileno éteres de compuestos 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 dimetilo amina. Ejemplos de detergentes anfóteros que también son considerados, incluyen las sales de ácidos alquilo superior beta amino propiónicos por ejemplo, N-laurilo beta alanina de sodio; las betainas substituidas por alquilos superiores, tales como el ácido lauril dimetil-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.

15 Los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos son comunmente usados en 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, las sales 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.



La cantidad de detergente orgánico a ser usado en las presentes composiciones es desde alrededor de 0,5% hasta alrededor de 15% por peso y preferiblemente desde alrededor de 1% hasta alrededor del 5%. Composiciones detergentes comerciales que contienen estos detergentes orgánicos como ingredientes activos con otros materiales que incluyen sulfato de sodio y los diversos fosfatos, pueden ser empleados con resultados satisfactorios.

La sal de bromuro es un bromuro sólido, soluble en agua, el cual preferiblemente es de una naturaleza substancialmente neutra o ligeramente alcalina, proveyendo una fuente preparada de iones bromuro por disolución en agua. Se prefiere emplear bromuros de metales alcalinos tales como el bromuro de sodio, dihidrato de bromuro de sodio, bromuro de litio y bromuro de potasio, a pesar de que también se pueden emplear bromuros de metales alcalinotérreos, tales como el bromuro de estroncio y bromuro de magnesio, en aquellos casos en los cuales estos cationes productores de la dureza del agua no son objetables. Los bromuros preferidos son anhídros, a pesar de que puede emplearse cualquier combinación apropiada en la cual el fosfato trisódico clorado y la sal de bromuro no se cedan mutuamente el agua de hidratación, asegurando por lo tanto que el fosfato trisódico clorado mantiene su grado original de hidratación y estabilidad en la composición. Preferiblemente el bromuro es empleado en una cantidad que es igual, o algo mayor que el equivalente molar de cloro latente del hipoclorito que está presente en el producto, por ejemplo, la relación molar de bromo del bromuro soluble en agua a cloro latente del hipoclorito es preferiblemente

340630



del orden de alrededor de 1:1 a alrededor de 1,5:1, y ventajosamente está en una proporción de alrededor de 0,1% a 10% del producto.

5 El fosfato trisódico clorado es de naturaleza fuertemente alcalina y, en ausencia de agentes modifican-
tes, un limpiador abrasivo para fregar formulado con el mismo, exhibe característicamente un pH por arriba de 11,5. Como se ha expuesto aquí con anterioridad, sin embargo, se ha encontrado que las composiciones presentes exhiben una
10 actividad máxima a un pH apreciablemente más bajo, y por lo tanto, las composiciones de la invención son ajustadas para exhibir un pH (en una lechada acuosa al 50%) dentro del margen de 8,5 a 10,5. Preferiblemente esto se logra incluyendo en estas composiciones una sal tampón inor-
15 gánica, soluble en agua, de una naturaleza tal y en una cantidad tal que ajuste el pH de la composición al margen deseado. Ejemplos de tales sales incluyen los bicarbonatos inorgánicos de metales alcalinos, solubles en agua, tales como el bicarbonato, los fosfatos ácidos, los boratos
20 de sodio y similares, tales como el ortofosfato de dihidrógeno y monosodio, ortofosfato de monohidrógeno y disodio y el bórax. Típicamente estos agentes tampón son empleados en una cantidad pequeña pero efectiva, suficiente para ajustar el pH de una lechada al 50% de la composición
25 final al margen deseado, como por ejemplo, de desde alrededor de 1 a 15% de los mismos y preferiblemente de alrededor de 2 a 7% de los mismos.

30 Varios materiales coadyuvantes apropiados pueden también ser usados en las composiciones deterativas abrasivas de la invención. Estos aditivos pueden ser de estruc

340630



tura inorgánica u orgánica y pueden ser incluidos en composiciones de la presente invención. Sales inorgánicas mejoradas de detergencia, solubles en agua, pueden ser añadidas en cualesquiera cantidades apropiadas, usualmente hasta alrededor de 25% y preferiblemente hasta alrededor de 15%. Similarmente se pueden emplear cantidades menores de agentes secuestrantes, tales como el ácido nitrilotriacético, ácido etileno diamino tetracético, ácido dietileno triamino pentaacético y sus sales (por ejemplo sales de sodio), pasta de madera, aserrín, magnesita, blanco de España, carboximetilcelulosa de sodio, agentes contra el apolotonamiento, abrillantadores ópticos y similares. Estos constituyentes, así como todos los otros constituyentes de los limpiadores son deseablemente del mismo tamaño fino de partícula que el constituyente abrasivo, y apropiadamente pueden ser molidos en un molino de atrición si fuera necesario, para asegurar la preparación de un producto uniforme de una apariencia igual.

Los siguientes ejemplos I hasta VI son ilustrativos de la presente invención y se entenderá que la invención no está limitada a los mismos. Los ingredientes son mezclados en seco y todos los constituyentes sólidos empleados en las composiciones de estos ejemplos tienen un diámetro máximo de partícula menor que 0,5 mm., y por lo menos 8% de las partículas del abrasivo tienen un diámetro en el margen de 0,037 - 0,15 mm. El fosfato trisódico clorado usado es de calidad comercial y contiene 3,5% de cloro disponible. El pH es determinado en una lechada acuosa al 50%. En estos ejemplos y en cualquier parte a través de la memoria y las reivindicaciones, todos los porcentajes



y proporciones son por peso a no ser que se especifique lo contrario.

EJEMPLO I

Se prepara una composición limpiadora abrasiva para fregar mezclando en seco:

		<u>Partes</u>
5	Sílice (por lo menos 99% pasa a través de un tamiz de alambre en el cual las aberturas entre los alambres son de 0,074 mm.)	85,2
10	Fosfato trisódico clorado	7,5
	Bromuro de sodio	0,5
	Bicarbonato de sodio	2,0
	Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
	Sulfato sódico	1,3
15	Silicato sódico	0,5

Esta composición está caracterizada por un pH de 10,0 en una lechada acuosa al 50%.

EJEMPLO II

20	Sílice del Ejemplo I	79,2
	Fosfato trisódico clorado	7,5
	Bromuro de sodio	0,5
	Bicarbonato de sodio	8,0
	Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
	Sulfato sódico	1,3
25	Silicato sódico	0,5

Esta composición exhibe un pH de alrededor de 8,8.

340630

EJEMPLO III

	<u>Partes</u>
Sílice del Ejemplo I	86,05
Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
5 Sulfato sódico	0,45
Silicato sódico	0,45
Fosfato trisódico clorado	7,5
Dihidrato de bromuro sódico	1,0
Ortofosfato dihidrógeno monosódico	2,0
10 Esta composición está caracterizada por un pH de 10,4, en una lechada acuosa al 50%.	

EJEMPLO IV

Sílice del Ejemplo I	81,3
Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
15 Sulfato sódico	0,45
Silicato sódico	0,45
Fosfato trisódico clorado	7,5
Bórax	6,8
Bromuro de sodio	0,5
20 El pH de esta composición es de 10,0 en una lechada acuosa al 50%.	

EJEMPLO V

Sílice del Ejemplo I	66,6
Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
25 Sulfato sódico	0,45
Silicato sódico	0,45
Fosfato trisódico, corado	7,5
Ortofosfato de monohidrógeno disódico, dodecalcidrato	21,5
30 Bromuro de sodio	0,5
El pH de este producto en una lechada acuosa al 50%, es de 10,5	

EJEMPLO VI



	<u>Partes</u>
Feldespatato	84,1
Dodecilo benceno sulfonato sódico	3,0
5 Sulfato sódico	0,45
Silicato sódico	0,45
Fosfato trisódico clorado	7,5
Bicarbonato de sodio	4,0
Bromuro de sodio	0,5

10 Esta composición exhibe un pH de 9,0, en una lechada acuosa al 50%.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 18 de Mayo de 1.966, bajo el número 550.906, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

340630



5
10
15
20
25
30

1.- Un método para la preparación de limpiadores abrasivos para fregar, que comprende, mezclar íntimamente por lo menos alrededor de 60% de un material inorgánico abrasivo silíceo, insoluble en agua, de un tamaño de partícula menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,5 a 20% de un fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico, soluble en agua, substancialmente estable en presencia de dicho fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,3 a 10% de una sal de bromuro soluble en agua, y un material que ajusta el pH de dicha composición en medios acuosos dentro del margen de alrededor de 8,5 a alrededor de 10,5.

15
20

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que hay presente por lo menos 85% de sílice, como material inorgánico abrasivo silíceo.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que la sal de bromuro soluble en agua es un bromuro de metal alcalino.

20
25

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que el bromuro de metal alcalino es bromuro de sodio.

30

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho material que ajusta el pH de dicha composición en medios acuosos, es una sal tampón inorgánica soluble en agua.

25
30

6.- Un método según la reivindicación 5, en el que la sal tampón inorgánica soluble en agua es bicarbonato de sodio.

30

7.- Un método según la reivindicación 1, en el que el abrasivo es sílice de un tamaño de partícula menor que alrededor de 0,15 mm. y tal que, por lo menos, el



85% del mismo pasa a través de un tamiz que tiene aberturas de 0,074 mm., el detergente es alrededor de 0,5% de dodecil benceno sulfonato sódico, la sal de bromuro es bromuro de sodio, y el material que ajusta el pH es bicarbonato de sodio en un margen de alrededor de 1 a 15%.

8.- 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 incluye por lo menos alrededor de 60% de un material inorgánico abrasivo silíceo, insoluble en agua, de un tamaño de partícula menor que alrededor de 0,5 mm., alrededor de 0,5 a 20% de un fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,5 a 15% de un compuesto detergente orgánico, soluble en agua, sustancialmente estable en presencia de dicho fosfato trisódico clorado, alrededor de 0,3 a 10% de una sal de bromuro soluble en agua, y un material que ajusta el pH de dicha composición en medios acuosos dentro del margen de alrededor de 8,5 a alrededor de 10,5.

9.- Un método para la preparación de limpiadores abrasivos para fregar.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas

340630

16 MAR



a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAR 1968

P. A.

Albino de Elizabur
Por Poder.

340630

- 16 -

14.3.68
ACV