



347,352

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES DE LAVADO Y DE LIM-
PIEZA", a favor de la firma HENKEL & CIE., GmbH., residente
en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstr. 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Objeto de este invento es un agente de lavado y de
limpieza, caracterizado por un contenido de 0,1 a 20 % en
peso, respecto al peso total del agente, de sales solubles
en agua de poliésteres que contienen grupos carboxílicos
libres, cuyo componente ácido consta de un radical de áci-
do tricarboxílico y/o un radical de ácido tetracarboxílico
y cuyo componente alcohólico se deriva de compuestos con
dos grupos hidroxílicos alifáticos. Pueden hallar también
empleo los poliésteres en los que hasta el 50 % molar de
los radicales de ácido tricarboxílico o tetracarboxílico
5.
10.



está reemplazado por radicales de ácido dicarboxílico.

- Los poliésteres contenidos en forma de sal en los nuevos agentes de lavado se preparan según procedimientos conocidos. En calidad de materias de partida entran en
5. cuenta los ácidos tricarboxílicos o tetracarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como sus mezclas; en particular, el ácido cítrico, el ácido tricarbálico, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido ciclohexantricarboxílico, el ácido
10. do trimesínico, el ácido oxitrimésínico y el ácido piromelítico. Dichos ácidos pueden reemplazarse hasta el 50 % molar por ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados o
15. insaturados, lo mismo que por ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos, como el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebáico, el ácido maleico y el ácido fumárico, así como por ácidos bencendicarboxílicos. Los ácidos carboxílicos polivalentes aptos para el empleo contienen por lo general hasta 20 átomos de carbono.
20. Los compuestos que entran en consideración con dos grupos hidroxílicos alifáticos pueden contener radicales hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, lo mismo que heteroátomos como O, N y S. Compuestos hidroxílicos apropiados son los dioles alifáticos con 2 a 18, y
25. preferentemente 2 a 8, átomos de carbono, como:

el etilenglicol,



5. el propandiol-1,3,
el propandiol-1,2,
el butandiol-1,4,
el butendiol-1,4,
el pentandiol-1,5,
el 2,2-dimetilpropandiol-1,3,
el hexandiol-1,6,
el heptandiol-1,7, y
el 2,2-dietilpropandiol-1,3,
10. lo mismo que los alcoholes etéreos, como:
el di- o tri-etilenglicol,
el di- o tri-propilenglicol,
el éter monoalquílico de glicerina y
el tiodietilenglicol.
15. Como materias de partida con radicales hidrocarburos cíclicos cabe emplear, por ejemplo, el ciclohexandiol, así como los fenoles bivalentes cuyos grupos hidroxílicos están eterificados con glicoles alifáticos, como:
el éter diglicólico de hidroquinona,
el éter diglicólico de resorcina y
el éter diglicólico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.
- 20.
25. Son aptas además las dialquilolaminas que pueden estar substituídas en el átomo de nitrógeno por radicales hidrocarburos alifáticos o aromáticos y en las cuales los radicales alquilólicos contienen de 1 a 6, y preferentemente de 1 a 3, átomos de carbono, mientras los radicales al-



quílicos, arílicos o alquilarílicos contienen hasta 18 átomos de carbono. Compuestos de esta índole son, por ejemplo:

- 5. la N-metildietanolamina,
- la N-metildipropanolamina,
- la N-etildietanolamina,
- la N-butildietanolamina,
- la N-dodecildietanolamina,
- la N-ciclohexildipropanolamina y
- 10. la N-fenildietanolamina.

La preparación de los poliésteres se efectúa por procedimientos conocidos; por ejemplo, mediante calentamiento durante varias horas de la mezcla bajo presión normal o en vacío, o respectivamente en presencia de un disolvente con el cual pueda destilarse azeotrópicamente el agua de la reacción. La reacción puede acelerarse añadiendo los catalizadores usuales para la esterificación, en particular ácidos fuertes inorgánicos u orgánicos. En lugar de los ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos libres pueden introducirse también sus anhídridos y haluros, en particular los dihaluros, como materias de partida. Igualmente pueden transesterificarse de manera conocida los ácidos carboxílicos polivalentes, en forma de sus diésteres que se derivan de alcoholes monovalentes de peso molecular bajo, con los alcoholes bivalentes, en presencia de los catalizadores usuales para transesterificación. Ejemplos de tales diésteres son el éter dimetílico de ácido cítrico y el éster



dietílico de ácido piromelítico. Si se emplean en tal caso catalizadores de transesterificación alcalinos, hay que cuidar de que después de la neutralización de los grupos carboxílicos libres se hallen todavía en exceso suficiente.

5. Eligiendo la proporción molar de ácido policarboxílico respecto a alcohol bivalente dentro de una gama preferida de 1,1:0,9 a 0,9:1,1 se puede variar dentro de ciertos límites el grado de polimerización. Sin embargo, en interés de una buena acción inhibidora del agrisamiento hay que tender a un grado alto de polimerización. Para evitar una ruptura prematura de las cadenas se prefiere por lo tanto una proporción molar que se halle lo más próxima posible a 1:1.

10. Los poliésteres provistos de grupos carboxílicos libres que se preparan de la manera que se ha indicado tienen naturaleza resinosa, son prácticamente insolubles en agua y en los disolventes orgánicos y en cambio ligeramente solubles en las lejías alcalinas diluídas. Pueden contener todavía cantidades secundarias de ésteres de peso molecular bajo o de materias de partida no reaccionadas, que se eliminan por extracción con disolventes orgánicos y se pueden hacer reaccionar otra vez. Pero como estos compuestos no perjudican las propiedades de pureza de los agentes, por lo general no hay necesidad de tal separación.

15. A causa de la insolubilidad de los compuestos de peso molecular elevado en los disolventes orgánicos y dado su contenido de porciones de peso molecular bajo, fallan los métodos usuales para la determinación molecular. Por lo tan-

20.

25.



to, no es posible indicar con exactitud suficiente el grado de polimerización y el peso molecular de los poliésteres.

- Los agentes de lavado pueden contener cualquiera de las sales solubles en agua de los poliésteres de este invento, de preferencia las sales alcalinometálicas y amónicas. Por sales amónicas se entienden también las sales de bases de amonio orgánicas. Los poliésteres pueden añadirse a los agentes de lavado también en forma de los ácidos libres, siempre que existan materias de reacción alcalina en exceso suficiente para la formación de sal.
- 5.
- 10.

- Además de las sales de los poliésteres, los nuevos agentes de lavado y de limpieza contienen las materias tensioactivas usuales en tales agentes; por ejemplo, las del tipo de los sulfatos o sulfonatos, como sulfatos alquílicos primarios y secundarios, lo mismo que los sulfatos de alcoholes grasos etoxilados o propoxilados, además de los sulfonatos de alquilbenceno, los sulfonatos olefínicos primarios y secundarios, los sulfonatos de alquilo y los ésteres de ácido alfa-sulfosébacico. Otros compuestos de esta clase que pueden hallar empleo en ocasiones son los éteres parciales y los ésteres parciales, sulfatados y de peso molecular alto, de alcoholes polivalentes, los sulfatos de amidas de ácido graso y alquilfenoles etoxilados o propoxilados, las tauridas y los isetionatos de ácido graso, así como sus homólogos. Son aptos además los jabones alcalinos de ácidos grasos, lo mismo que los productos de condensación de ácido graso con ácidos amínicos o albúminas degradadas. Asimismo
- 15.
- 20.
- 25.



- entran en cuenta los anfolitos, como las alquilbetainas y las alquilsulfobetainas. Los agentes pueden contener además sustancias de actividad detergente no iónicas, como éteres alquil- y acil-poliglicólicos; éteres alquilfenol-poliglicólicos, condensados mixtos a base de polietilenglicol y polipropilenglicol, ésteres sacarinos de ácido graso, aminoóxidos y alcanolamidas de ácido graso. Dichos compuestos pueden emplearse también en mezcla. Siempre que los compuestos tengan un radical hidrocarburo alifático,
5. éste debe ser preferentemente de cadena lineal y presentar de 8 a 22 átomos de carbono. En los compuestos con radicales hidrocarburos aralifáticos, las cadenas alquílicas, de preferencia no ramificadas, contienen por término medio de 6 a 16 átomos de carbono.
- 10.
15. Los nuevos agentes de lavado y de limpieza pueden contener además, según el empleo a que se destinen, otros componentes usuales, como pirofosfatos, polifosfatos y fosfatos condensados de grado superior, así como silicatos en forma de sus sales alcalinas, además de agentes de blanqueo que desprendan oxígeno o que contengan cloro activo, como
20. perboratos alcalinos, percarbonatos alcalinos, hipocloritos alcalinos, ácidos cianúricos clorados y sus sales alcalinas, lo mismo que sales neutras, como silicato de magnesio y sulfato sódico. Pueden estar presentes asimismo agentes secuestrantes, en particular sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo las sales sódicas del ácido aminotriacético o del ácido etilendiaminotetraacético, así como
- 25.



las sales alcalinas de ácidos hidroxialquildifosfónicos y de ácidos aminopolifosfónicos, por ejemplo la sal disódica del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico o respectivamente la sal hexasódica del ácido aminotri-(metilénfosfónico).

5.

Como componentes de la mezcla entran además en cuenta materias para regular el pH, como el carbonato sódico, el bicarbonato sódico, el ácido láctico y el ácido cítrico.

10.

Los agentes pueden contener asimismo aclaradores ópticos, como derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico o del ácido diarilpirazolinsulfónico. Para regular el comportamiento de la espuma, los agentes pueden contener además mejoradores de la espuma, como amidas de ácido graso, o agentes inhibidores de la espuma, en particular trialquilmelaminas.

15.

Los nuevos agentes de lavado y de limpieza pueden hallarse en forma sólida, en particular pulverulenta, o en forma de soluciones o pastas. A causa de la buena solubilidad en agua de las sales de poliéster, éstas son sumamente aptas para preparar concentrados líquidos de detergente.

20.

Tales preparados líquidos pueden contener, además de los componentes citados antes, sustancias hidrotropas, como sulfonatos de alquibenceno de peso molecular bajo, urea y asimismo disolventes orgánicos.

25.

En algunos casos, por ejemplo cuando se lavan materiales textiles a base de celulosa o de celulosa regenerada, puede aumentarse todavía la acción detergente mediante la adición de los inhibidores usuales del agrisamiento, en par-



particular la carboximetilcelulosa. Las cantidades de carboximetilcelulosa que se han de emplear son de 0,1 a 3% aproximadamente respecto al peso total del agente.

5. Los nuevos agentes sirven para limpiar objetos de toda clase, pero en particular para lavar géneros textiles hechos a base de fibras sintéticas o de celulosa, de celulosa regenerada o de mezclas de dichos tipos de fibras. En comparación con los agentes de lavado conocidos, los nuevos agentes facilitan la operación de lavado y aumentan el grado de blancura de la ropa.
- 10.

Ejemplos

15. La acción inhibidora del agrisamiento que ejercen los compuestos descritos en los ejemplos que siguen se comprobó por métodos conocidos.

Estos son:

20. A) Método de la "re deposición" (conocido también con el nombre de "método de relavado"), por el que se entiende el lavado conjunto de género textil sucio y género textil limpio, y
- B) el método de la "deposición", en el que los géneros textiles limpios se lavan en un baño ensuciado artificialmente.

25. A) Método de la redeposición

En un aparato Launder-Ometer^(R) (Atlas, de Chicago, Estados Unidos) se lavaron hasta cinco veces durante 30 mi-



nutos 4 trapos cada vez de algodón reforzado o de tejido sintético, de un peso total de 8,3 g, junto con 1,3 g de un hilo de algodón ensuciado artificialmente. Luego se averiguó el grado de reflexión con un fotómetro (Elrepho^(R), de la firma Carl Zeiss, con empleo del filtro nº 6). La combinación de polvo y grasa cutánea, aproximada a la de la práctica, que se empleó para el ensuciamiento del hilo del algodón constaba de una mezcla de caolín, negro de óxido de hierro, hollín y grasa cutánea sintética (a base de 1/3 de ácidos grasos, 1/3 de grasa y 1/3 de hidrocarburos). El hilo de algodón contenía, después del ensuciamiento, alrededor de 11% de pigmentos y alrededor de 2 % de grasa cutánea.

Se empleó un detergente de la composición:

15. 20 % de sulfonato de n-dodecilbenceno (sal sódica)
2,5 % de sulfato de alcohol de grasa de coco (sal sódica)
2,5 % de sulfato de alcohol de grasa de sebo (sal sódica)
40 % de pirofosfato sódico
0 a 10 % de inhibidor del agrisamiento y
20. 35 a 25 % de sulfato sódico,
con una concentración de uso de 5 g/litro y utilizando agua corriente de 10^º de dureza alemana. Las muestras de algodón se lavaron a 90^º C y con una relación de baño de 1:12 (baño de 115 cc), mientras las muestras de tejido sintético se lavaron a 60^º C y con una relación de baño de 1:30 (baño de 290 cc), durante 30 minutos en todos los casos. A continuación las muestras, enjuagadas cuatro veces con agua destilada, se-
- 25.



cada y planchadas, se evaluaron fotométricamente.

B) Método de la deposición

5. El ensayo según este método se efectuó con género en madeja, en el aparato Terg-O-tometer^(R) (United States Testing Company, de Hoboken, Estados Unidos). Unas madejitas de 10 g del substrato respectivo se lavaron en 1 litro de baño de lavado (relación del baño, 1:100), con adición de 0,2, 0,5, 1,0 y 1,5 g de hollín normalizado (Degussa 100^(R)) y empleando cada vez 5 % del inhibidor de agrisamiento en examen.

El detergente empleado constaba de un preparado líquido de la composición siguiente:

15. 7,8 g/litro de sulfonato de n-dodecilbenceno (sal sódica)
1,1 g/litro de sulfato de alcohol de grasa de coco (sal sódica)
1,1 g/litro de sulfato de alcohol de grasa de sebo (sal sódica)
16,0 g/litro de pirofosfato sódico
20. 14,0 g/litro de sulfato sódico y
5,0 g/litro de inhibidor del agrisamiento.

25. De esta solución generatriz se diluyeron cada vez 100 cc con agua del grifo de 10^o de dureza alemana, hasta un litro. Las muestras se lavaron durante 10 minutos a 60^o C, con 100 revoluciones por minuto del Terg-O-tometer y a continuación se enjuagaron 3 veces con agua destilada, se secaron y se evaluaron fotométricamente.



Ejemplo 1

En un aparato destilador que estaba provisto de dispositivo para la separación del agua y el reflujo del disolvente se calentaron 385 g (2 moles) de ácido cítrico anhidro, 125 g (2 moles) de etilenglicol anhidro y 500 cc de xileno, junto con una gota de ácido sulfúrico concentrado, hasta que en el colector no se recogió ya agua de reacción. Se decantó entonces el xileno de la resina insoluble originada y se secó el residuo en vacío. Agitando, se disolvió el poliéster en NaOH 2-n. Luego se neutralizó con ácido sulfúrico diluido la lejía excedente (alrededor de 5 %) y se ajustó la solución a un contenido de poliéster de 10 g por litro. De esta solución se añadieron a los agentes de lavado las cantidades correspondientes. De la misma manera se hicieron reaccionar:

Ejemplo	Acido	Alcohol
2	1 mol de ácido cítrico	1 mol de 1,6-hexandiol
3	1 mol de ácido cítrico	1 mol de dodecildietanolamina
4	1 mol de ácido nitrilotriacético	1 mol de 1,6-hexandiol
5	1 mol de ácido piroméptico	1 mol de 1,6-hexandiol
6	mezcla de : 0,5 moles de ácido nitrilotriacético 0,5 moles de ácido maleico	1 mol de etilenglicol



Los resultados de las pruebas de lavado están compendiados en las tablas que siguen. El agrisamiento de los tejidos mixtos de poliéster, algodón y algodón-polipropileno se determinó por el método A (método de la redeposición) después de 5 operaciones de lavado cada vez. Los ensayos con tejidos de Perlón así como con tejido mixto de 67 % de poliéster y 33 % de algodón se efectuaron por el método B (método de la deposición). La abreviatura CMC significa carboximetilcelulosa, a la que se recurrió siempre para comparación.

10. Los resultados manifiestan inequívocamente la superioridad de los agentes de este invento sobre la carboximetilcelulosa.

Substrato (método A)	Inhibidor (según el Ejemplo nº)	% de remisión con una concentración del inhibidor de			
		0	0,1	0,2	0,5 g/l
poliéster (Diolen ^(R))	CMC	44,1	40,7	41,7	43,5
	1	44,1	44,5	46,6	50,0
	2	44,1	46,3	46,7	47,7
	3	44,1	48,8	55,1	61,1
	4	44,1	46,1	46,4	48,0
	5	44,1	44,7	44,2	47,0
tejido mixto de algodón- polipropileno (Meraklon ^(R))	CMC	35,6	41,5	43,8	46,0
	3	35,6	42,1	53,0	68,7
algodón	CMC	76,4	77,2	78,8	79,2
	3	76,4	79,1	80,6	81,2



Substrato (método B)	Inhibidor (según el Ejem plo nº)	% de remisión con una adición de hollín de			
		0,2	0,5	1,0	1,5 g/l
poliamida (Perlon ^(R))	ninguno	69	64	55	51
	CMC	68	64	56	51
	3	71	67	61	56
	5	71	66	57	56
tejido mix- to de poli- éster y al- godón	ninguno	49	38	30	27
	3	70	57	48	46

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente alemana nº H 61 040 IVa/23e del 19 de noviembre de 1966.

5. 1. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza, con un contenido en sustancias usuales de acción limpiadora, caracterizado porque se hace reaccionar ácidos tricarboxílicos y/o ácidos tetracarboxílicos o sus mezclas con ácidos dicarboxílicos o bien derivados de los ácidos carboxílicos polivalentes precipitados con alcoholes bivalentes para formar poliésteres, que todavía contienen grupos carboxílicos libres, después de lo cual los poliésteres se transforman en sales alcalinometálicas, sales amónicas o sales amónicas orgánicas acuosolubles y estas se
10. 15. adicionan a los agentes de lavado y de limpieza en una dosis tal, que su proporción es de 0,1 a 20 por ciento en peso.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que hasta el 50% molar del ácido tricarboxílico o tetracarboxílico está reemplazado por ácidos dicarboxílicos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los radicales alcohólicos se derivan



de alcoholes alifáticos bivalentes con 2 a 18 átomos de carbono.

5. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que los radicales alcohólicos se derivan de alcoholes alifáticos bivalentes con 2 a 8 átomos de carbono.

10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que los radicales alcohólicos se derivan de dialcanolaminas que están substituidas en el átomo de nitrógeno por radicales hidrocarburos que contienen hasta 18 átomos de carbono y en las cuales los radicales alquilólicos contienen siempre de 1 a 3 átomos de carbono.

15. 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la relación molar de ácido carboxílico polivalente a alcohol bivalente es de 1,1:0,9 a 0,9:1,1.

7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por un contenido de sales alcalinas solubles de la carboximetilcelulosa.

20. 8. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Noviembre de 1967
p.a.


JAIME ISERN
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ