

Span 3503



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C II</u>
SUBCLASE <u>D</u>

361402
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 LIMPIEZA", a favor de la firma alemana HENKEL & Cie., GmbH, residente en 4000 DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN - Henkels-trasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Como se sabe, los tensiuros con grupos de sulfonato y de sulfato propenden más o menos a formar enlaces salinos con la epidermis de la piel humana. A causa de ello, las capas externas de la epidermis pierden su

5. elasticidad, se vuelven frágiles y se desprenden prematuramente, lo que produce a las personas afectadas una sensación glutinosa, tensa o urente y conduce a un intenso prurito.

Estos inconvenientes de los tensiuros anió-

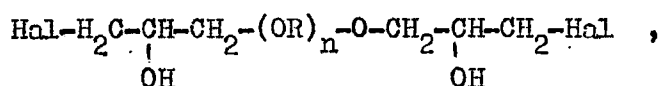
10. nicos se pueden atenuar en cierto grado por la adición de

**POOR
QUALITY**

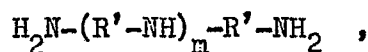


materias albuminosas solubles o productos solubles de la desintegración de la albúmina. Las materias albuminosas, sin embargo, se descomponen biológicamente con rapidez, de modo que a su utilización práctica se oponen límites estrechos. Se han utilizado ya para el mismo fin los óxidos de alquilamina; pero éstos son de por sí relativamente agresivos para la piel y por lo tanto no resultan aptos para todos los fines.

5. El invento que aquí se expone viene a evitar estos inconvenientes. Objeto del invento son agentes de lavado y de limpieza que contienen tensiuros aniónicos y que se caracterizan por un contenido de derivados poliamínicos dispersables en agua o que se hallan en forma de sales solubles en agua, preparables por reacción de 1 mol de éter bis-halogenhidrínico de la fórmula
- 10.
- 15.



20. con 1 mol a 2 moles de una polialquilenamina de la fórmula



donde

25. R y R' pueden ser iguales o diferentes y significan radicales etilénicos, propilénicos, butilénicos,



pentametilénicos o hexametilénicos; y R', además también un radical ciclohexilénico;

Hal significa un halógeno;

m significa un número entero por valor de 1 a 5;
y

5.

n significa un número entero por valor de 1 a 20.

De preferencia, los derivados poliamínicos se hallan en forma de sus sales solubles en agua; por ejemplo, de acetatos, cloruros, bromuros, sulfatos o alquilsulfatos.

10.

Materias de partida apropiadas para la preparación de los derivados poliamínicos que cabe emplear según este invento son los glicoles con 1 a 6 átomos de carbono, como el etilenglicol, el propilenglicol, el butandiol, el pentandiol o el hexandiol; o respectivamente los poliéteres de dichos glicoles, como el di-, tri- o poli-etilenglicol, el di-, tri- o poli-propilenglicol o los respectivos polibutilenglicoles con 20 grupos de éter glicólico a lo sumo. También pueden utilizarse éteres glicólicos mezclados, por ejemplo los de etilenglicol y propilenglicol.

15.

20.

Los citados glicoles y poliglicoles se convierten en los éteres bis-halogenhidrónicos de manera conocida, más convenientemente por reacción con epiclороhidrina o epibromohidrina. Por reacción de estos éteres



bis-halogenhidrónicos con di-, tri- o poli-alquilenaminas, se obtienen los derivados poliamínicos que cabe emplear según el invento. Aminas apropiadas para esto son, por ejemplo, la dietilentriamina, la trietilentetramina, 5. la tetraetilenpentamina o sus homólogos superiores, la dipropilendiamina, la tripropilentetramina y asimismo las polialquilenpoliaminas cuyos radicales alquílicos contienen hasta 6 átomos de carbono. Los radicales alquílicos pueden ser de cadena lineal, de cadena ramificada o también cicloalifáticos, como en el caso de la dicitclohexilentríamina. 10.

Eligiendo la proporción molar de éter bis-clorohidrónico respecto a la polialquilenimina dentro de un intervalo de 1:1 a 1:2, y preferentemente de 1:1 a 1:1, 5, 15. se puede variar el grado de polimerización. Dentro del intervalo preferido, la acción dermoprotectora es ampliamente independiente de la proporción molar y por lo tanto también del grado medio de polimerización.

Los derivados poliamínicos que cabe emplear según este invento son insolubles en agua y, en cambio, 20. fácilmente solubles en los ácidos inorgánicos u orgánicos diluídos, como el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido alquil-sulfúrico, el ácido fórmico o el ácido acético. Estas soluciones pueden producir con los tensiuros aniónicos turbideces o precipita- 25. ciones, las cuales vuelven a disolverse en el exceso de



uno de los dos componentes. Los derivados poliamínicos pueden, sin embargo, dispersarse o disolverse también en soluciones de tensiuros, sin ponerlos previamente en forma de sal.

5. Los derivados poliamínicos utilizables según este invento pueden contener todavía cantidades secundarias de materias de partida no reaccionadas, las cuales pueden separarse por extracción con disolventes orgánicos y, eventualmente, hacerse reaccionar de nuevo. Pero dado que estos
10. compuestos no perjudican las propiedades de los agentes de lavado y de limpieza, dicha separación no resulta por lo general necesaria.

- Los derivados poliamínicos o sus sales solubles en agua pueden añadirse a los agentes de lavado y de limpieza de cualquier composición con un contenido de
15. sustancias detergentes aniónicas. Ejemplos de tales sustancias detergentes aniónicas son los sulfonatos de alquilbenceno, los sulfonatos de olefina (como los que se obtienen, por ejemplo, mediante sulfonación de mono-
20. lefinas alifáticas, primarias o secundarias, con SO_3 gaseoso o hidrólisis consecutiva, alcalina o ácida), los sulfonatos de alquilo, los ésteres de ácido alfa-sulfosébacico, los sulfatos de alquilo primarios y secundarios y asimismo los sulfatos de alcoholes grasos etoxilados
25. o propoxilados. Otros compuestos de esta clase que eventual-



mente pueden hallarse en los agentes de lavado son los éteres parciales y ésteres parciales, sulfatados y de peso molecular alto, de alcoholes polivalentes, como las sales alcalinas de los éteres monoalquílicos o los ésteres mono-sebáceos del éster glicerimonosulfúrico o respectivamente del ácido 1,2-dioxipropansulfónico. Asimismo entran en cuenta los sulfatos de amidas de ácido graso etoxiladas o propoxiladas y alquilfenoles, así como las tauridas de ácido graso y los isocetonatos de ácido graso.

10. Además de los citados tensiuros del tipo del sulfonato y del sulfato, los agentes de lavado pueden contener jabones alcalinos de ácidos grasos, anfólitos, como las alquilbetaínas y las alquilsulfobetainas, sustancias detergentes no iónicas, como los éteres alquil- y acil-poliglicólicos, los éteres alquilfenolpoliglicólicos, condensados mixtos de polietilenglicol y polipropilenglicol y asimismo derivados etereopoliglicólicos de alquilaminas y de alcanolamidas de ácido graso. Dichas sustancias detergentes pueden hallarse también en mezcla en los agentes de lavado y de limpieza.

25. Siempre que dichos compuestos detergentes tengan un radical hidrocarburo alifático, 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, preferen-



tamente no ramificadas, contienen por término medio de 6 a 16 átomos de carbono.

- Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener además, según su eventual finalidad de empleo,
5. otros componentes usuales, como pirofosfatos, polifosfatos y fosfatos condensados superiores, lo mismo que silicatos en forma de sus sales alcalinas, aparte de blanqueadores que desprenden oxígeno o contengan cloro activo, como los perboratos alcalinos, los percarbonatos alcalinos y los hipocloritos alcalinos;
 10. ácidos cianúricos clorados y sus sales alcalinas, estabilizadores (como el silicato de magnesio) y sales neutras (como el sulfato sódico). Asimismo pueden estar presentes agentes secuestradores, en particular sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos (por ejemplo, las sales sódicas del ácido aminotriacético o del ácido etilendiaminotetraacético) y las sales alcalinas de ácidos hidroxialquildifosfónicos y de ácidos aminopoli-
 15. fosfónicos, por ejemplo la sal disódica del ácido 1-hidroxi-etan-1,1-difosfónico o la sal hexasódica del ácido amino-tri-(metilénfosfónico). En calidad de componentes de la mezcla entran además en cuenta los agentes estabilizadores de la espuma, como las mono- y di-alquilolamidas de ácido
 20. graso; o las materias represoras de la espuma, en particular los productos de reacción de 1 mol de cloruro de tricloroetano con 2 a 3 moles de aminas primarias o secun-
 25. darias.



- darias con 4 a 2⁰ átomos de carbono, además de los inhibidores usuales del agrisamiento (como la carboximetilcelulosa), las enzimas, los colorantes y perfumes, los aclaradores ópticos, los desinfectantes y los agentes de conservación y asimismo los agentes mejoradores del tacto.
- 5.

- Los agentes de lavado y de limpieza pueden hallarse en forma sólida (o sea en piezas o en polvo) o de soluciones o pastas. Los preparados líquidos pueden contener, además de los componentes indicados antes, también sustancias hidrótropas, como los sulfonatos de alquilbenceno de peso molecular bajo, urea y asimismo disolventes orgánicos. En los agentes para fregar o restregar, sólidos o líquidos, pueden hallarse además presentes materias abrasivas minerales o constituidas por granulados de resina sintética.
- 10.
- 15.

- Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener los derivados poliamínicos utilizables según este invento en cantidades de 1 a 60 % en peso, y preferentemente de 3 a 30 % en peso, respecto a la cantidad de materias primas detergentes y tensioactivas de sulfonato y sulfato. Las cantidades mayores del 60 % en peso no mejoran ya la acción dermoprotectora en grado digno de mención; y las porciones menores del 1 % sólo muestran efecto relativamente escaso.
- 20.



- Los aditivos de este invento tienen valiosas propiedades para proteger y cuidar la piel y no perjudican el poder detergente de las materias primas de lavado. En consecuencia, sirven tanto como agentes para
5. el lavado del cuerpo y del cabello como para la incorporación a los agentes de lavado fino o grosero de los géneros textiles, como aditivos para los agentes de lavado de la vajilla y asimismo para toda clase de agentes de limpieza, de fregado y de restregamiento.
10. En los ejemplos que siguen, la acción dermoprotectora se determinó por el método de la zeína.
- La solubilidad de la zeína, una proteína procedente de la substancia envolvente del grano de maíz, en las soluciones de tensiuro es una medida de su compatibilidad con la piel, pues, el poder resolutivo de una solución de tensiuro es paralelo para la zeína y la albúmina cutánea. La compatibilidad para la piel de las soluciones de sulfonato de n-dodecílbenzeno, con adición y sin adición de las materias dermoprotectoras de este invento, se determinó por este método, que se describe a continuación:
15. En un matraz de cuello estrecho y 50 cc de capacidad, se mezclan en baño de María, a 35° C, 40 cc de una solución que contiene 10 g/litro de tensiuro y que, para comparaciones exactas, debe dar reacción neutra. Se
20. añaden 2 g de zeína técnica de la casa Eastman Organic
- 25.



- Chemicals y se sacude enérgicamente a mano, para evitar la formación de grumos. Luego se sujeta el matraz de cuello estrecho en un termostato de aire y se le deja girar a 5 revoluciones por minuto durante una
5. hora, 35° C. Una parte de la solución se centrifuga y pasa por un filtro de poros anchos. La solución límpida, ahora de color más o menos amarillo, se examina en busca de nitrógeno por el método microscópico de Kjeldahl; en un matraz de Kjeldahl de 100 cc, se
10. disgrega 1 cc con un poco de mezcla reaccional de selenio y alrededor de 3 cc de ácido sulfúrico concentrado, en el grupo calefactor, hasta que el líquido está límpido. Se trata la solución, en el aparato destilador, con un exceso de lejía de
15. sosa cáustica al 20 % y se arrastra por destilación el amoníaco formado a un colector con 10 cc de ácido sulfúrico 1/20-n. El ácido sulfúrico no consumido se retitula con lejía de sosa cáustica 1/20-n. Un consumo de 1 cc de ácido sulfúrico 1/20-n corresponde
20. a 70 mg de nitrógeno en 100 cc de solución de tensiuro.

Si el tensiuro contiene nitrógeno que se disgrega conjuntamente, debe calcularse esta porción y substraerse de la cantidad total. El índice de

25. zeína se indica en mg de N contenido en 100 cc de



solución de tensiuro.

Como valor límite de una buena compatibilidad para la piel se considera un índice de zeína de 350. En la tabla I que sigue se han compendiado los índices para el sulfonato de n-dodecilbenceno puro (sal sódica),

TABLA I

	g/litro de tensiuro	Índice de zeína	Hallazgo práctico en la piel
10.	10	650	incompatible
	9	600	"
	8	550	"
15.	4,85	350	compatible

Los ejemplos 1 a 4 están compendiados en la tabla 2 que sigue. Se han añadido además dos ensayos de comparación en los que se emplearon materias aditivas que en la literatura se indican como particularmente preservadoras de la piel.

Se observaron también las alteraciones de la piel en 10 personas experimentales que diariamente sumergieron las manos durante cinco minutos en una solu-



ción de 3 g/litro de tensiuro. Con el empleo de una solución pura de tensiuro, todas las personas del ensayo consignaron después de cada baño una pegajosidad de la piel; al segundo día, 7 personas se quejaron de ardor intenso y enrojecimiento de la piel y 2 personas experimentaron un prurito. Cuando al cabo de dos días se interrumpieron los ensayos, apareció una exfoliación de la piel, particularmente entre los dedos y en las palmas de las manos.

- 5.
10. Cuando a la solución de tensiuros se añadió 15 % de uno de los productos de condensación mencionados en los Ejemplos 1 a 4, no se observaron alteraciones en los tres primeros días del ensayo. Únicamente a partir del cuarto día del ensayo se hizo perceptible en algunas personas ligera pegajosidad, enrojecimiento y, en una persona, ligero ardor de la piel.

- 15.
20. Para la preparación de los derivados poliamídicos utilizados en los ejemplos que siguen, se condensó primeramente 1 mol de un glicol o poliglicol con 2 moles de epíclorhídrica, en presencia de 1 % en peso de trifluoruro bórico, por calentamiento a 65-75° C durante una hora.
25. Después de añadir 1 mol de una poliamina y 2 moles de hidróxido sódico en solución acuosa al 10 %, se calentó en reflujo por 2 horas y, después del enfriamiento, se ajustó la mezcla a pH 6 con ácido clorhídrico. La solución puede emplearse en esta forma o también evaporarse hasta sequedad.



TABLA "

Ejemplo	Adición de productos de condensación, en forma de los cloruros, a base de (relación molar, 1:1)	Índice de zeína de 8 g/litro de tensiuro de 2 g/litro de aditivo	El índice de zeína es de 350 a la cantidad máxima de ten siuro, en g/li tro, de la cantidad mínima de aditivo, en g/litro, de	
1	trietilentetramina + éter butandiol-bis-clorohidrínico	320	8,2	1,8
2	trietilentetramina + éter trietilenglicol-bis-clorohidrínico	350	8,0	2,0
3	trietilentetramina + éter dietilenglicol-bis-clorohidrínico	335	8,1	1,9
4	dietilentriamina + éter dipropilenglicol-bis-clorohidrínico	350	8,0	2,0
Compara- ción	óxido de dodecildimetilamina	490	6,3	3,7
Compara- ción	oleilamida de la dietilentriamina	462	6,6	3,4



Ejemplo 5

- Un agente acuoso de enjuague que contenía 12,5 % en peso de un sulfonato de alquilo secundario con $C_{14}-C_{18}$ de longitud de cadena y 12,5 % en peso de un alcohol de grasa de coco hecho reaccionar con 2 moles de óxido de etileno y a continuación sulfatado (tensiuros en forma de sales sódicas) ocasionó, al ser empleado repetidamente como agente de lavado de la vajilla con una concentración de empleo de 0,5 g/litro de tensiuro, una irritación de la piel en las personas del ensayo. Pero cuando al agente de enjuague se añadió previamente 1 % en peso de un producto de condensación como el del Ejemplo 1, en forma del acetato, la irritación de la piel no se presentó, sin que se produjera merma de la acción enjuagante.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

- Se repitió el Ejemplo 5 con un agente de enjuague que, en lugar del sulfonato de alcano, contenía la misma cantidad de sulfonato de n-dodecylbenceno. Las irritaciones de la piel no se presentaron siempre que el agente de enjuague contuvo 1 % en peso de un producto de condensación como el del Ejemplo 1, en forma del acetato.
- 15.
- 20.



las sales de ácido celulosoglicólico y las sales neutras, y

1 a 5 % en peso de una materia protectora de la piel según los Ejemplos 1 a 4.

Ejemplo 8

5.

No se presentó ninguna irritación de la piel utilizando, con una concentración de empleo de 0,5 a 5 g/litro, agentes de enjuague y de lavado fino, líquidos, de la formulación siguiente:

10.

5 a 40 % en peso de una materia prima detergente aniónica de la clase de los sulfonatos de dodecibenceno, los sulfonatos de olefina, los sulfonatos de alcano, los sulfatos de alcohol graso y los sulfatos de éter alquilpoliglicólico, o de sus mezclas,

15.

0 a 20 % en peso de una materia prima detergente no iónica, de la clase de los alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos y amidas de ácido graso, etoxilados y/o propoxilados, o de sus mezclas.

20.

0 a 30 % en peso de un formador de complejo de la clase de los di- o tri-fosfatos, los ácidos aminopolicarboxílicos y los ácidos aminopolifosfónicos en forma de sus sales alcalinas, anónicas o amónicoorgánicas, o de las mezclas de estos compuestos,

25.



- 0 a 10 % en peso de solubilizantes de la clase de los sulfonatos de benceno, tolueno y xileno y/o urca,
5. 0 a 2 % en peso de materias estructurales corrientes, de la clase de los aclaradores ópticos, los colorantes y los perfumes,
- 20 a 60% en peso de agua y/o alcoholes de peso molecular bajo,
10. 1 a 5 % en peso de una materia protectora de la piel según los Ejemplos 1 a 4.



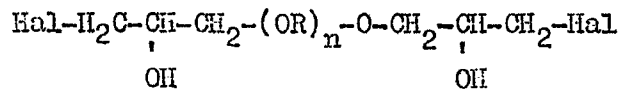
N O T A

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 P 16 17 138.3 del 14 de Diciembre de 1.967.

5.

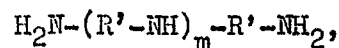
1.- Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza que contienen tensiuros aniónicos, caracterizado por comprender un contenido de derivados poliamínicos solubles en agua o dispersables en agua, preparables por reacción de 1 mol de éter bis-halogenhidrínico de la fórmula

10.



con 1 a 2 moles de una polialquilenamina de la fórmula

15.



donde

R y R' pueden ser iguales o diferentes y significan radicales de etileno, propileno, butileno, pentametileno o hexametileno; y R', además,

20.

significa también un radical de ciclohexileno;



Hal significa un halógeno;
n significa un número entero por valor de 1 a 5;
y
n significa un número entero por valor de 1 a 20.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el agente comprende un contenido de deriva-
dos poliamínicos preparados por reacción de 1 mol de éter
bis-clorohidrílico con 1 a 1,5 moles de polialquilenamina.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado por contener el agente los derivados poliamíni-
cos en forma de sales solubles.
- 4.- Procedimiento para preparar agentes de lavado
y de limpieza.
15. Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de Diciembre de 1.968

p. a.

JAIMESERRA
P. E.
Firma de JAIMESERRA

mpc.