



Span 3347

361403

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 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania) Henkelstr. 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

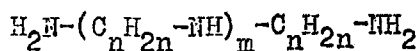
Como se sabe, los tensiuros con grupos de sulfonato y de sulfato propenden más o menos a formar enlaces salinos con la epidermis de la piel humana. A causa de ello, las capas externas de la epidermis pierden su elasticidad, se vuelven frágiles y se desprenden prematuramente, lo que produce a las personas afectadas una sensación glutinosa, tensa o urente y conduce a un intenso prurito.

Estos inconvenientes de los tensiuros aniónicos se pueden atenuar en cierto grado por la adición de ma-



terias 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 con un contenido de tensiuros aniónicos y caracterizados por contener poliamidas dispersables en agua, provistas de grupos amínicos libres, o las sales solubles en agua de tales poliamidas, cuyo componente ácido consta de un radical de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de carbono y cuyo componente amínico consta de una polialquilenamina de la fórmula:
- 10.
- 15.



en la que

20. n significa números enteros por valor de 2 a 6
y
m significa números enteros por valor de 1 a 10,
y en las cuales la relación molar de ácido dicarboxílico a polialquilenamina es de 1:1 a 1:2. De preferencia, las



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

- La preparación de las poliamidas que cabe emplear según este invento se efectúa de manera conocida, por reacción del ácido dicarboxílico o de sus derivados funcionales (como los anhídridos, los haluros, los ésteres o las amidas) con las polialquilenaminas, en presencia o ausencia de disolventes. En calidad de ácidos dicarboxílicos apropiados entran en cuenta; el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico y el ácido sebácico. Además, pueden emplearse como materias de partida ácidos dicarboxílicos insaturados, como el ácido maleico o el fumárico, o ácidos hidroxidicarboxílicos, como el ácido málico, lo mismo que ácidos dicarboxílicos cíclicos, como el ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico y el ácido tereftálico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Polialquilenaminas apropiadas son, por ejemplo, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilentpentamina y sus homólogos superiores, además de la dipropilendiamina, la tripropilentetramina y asimismo las polialquilenpoliaminas cuyos radicales alquilénicos contienen 6 átomos de carbono a lo sumo. Los radicales alquilénicos pueden ser de cadena lineal, de cadena ramifi-
- 20.
- 25.



cada o cicloalifáticos, como en el caso de la dicitclohexilentríamina.

- Eligiendo la proporción molar de ácidos dicarboxílicos respecto a la polialquilenamína dentro de un intervalo de 1:1 a 1:2, y preferentemente de 1:1 a 1:1,5, 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.
10. Las poliamidas que cabe emplear según este invento son insolubles en agua y, en cambio, 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 precipitaciones, las cuales vuelven a disolverse en el exceso de uno de los dos componentes. Las poliamidas pueden también dispersarse o disolverse en soluciones de tensiuros, sin ponerlas previamente en forma de sal.
- 15.
- 20.
25. Las poliamidas utilizables según este invento pueden contener todavía cantidades secundarias de amidas peso molecular bajo o de materias de partida no reaccionadas, las cuales pueden separarse por extracción con disolventes orgánicos y, eventualmente, hacerse reaccionar



otra vez. Pero dado que estos compuestos no perjudican las propiedades de los agentes de lavado y de limpieza, dicha separación no resulta por lo general necesaria.

- Las poliamidas o sus sales solubles en agua pueden añadirse a los agentes de lavado y de limpieza de cualquier composición con un contenido de sustancias detergentes aniónicas. Ejemplos de tales sustancias detergentes aniónicas son los sulfonatos de olefina, como los que se obtienen, por ejemplo, mediante sulfonación de monoolefinas alifáticas, primarias o secundarias, con SO_3 gaseoso e hidrólisis consecutiva, alcalina o ácida;
10. los sulfonatos de alquilbenceno, los sulfonatos de alquilo y los ésteres de ácido alfa-sulfosebáceo, los sulfonatos de alquilo primarios y secundarios y asimismo los sulfatos de alcoholes grasos etoxilados o propoxilados.
15. Otros compuestos de esta clase que eventualmente pueden hallarse en los agentes de lavado son los éteres parciales y ésteres parciales, sulfatados y de peso molecular elevado, de alcoholes polivalentes, como las sales alcalinas de los éteres monoalquílicos o los ésteres monosebáceos del éster glicerinomonosulfúrico o respectivamente del ácido 1,2-dioxipropansulfónico. Asimismo entran en cuenta los sulfatos de amidas de ácido graso etoxiladas o propoxiladas y alquifenoles, así como las tauridas de ácido
20. graso y los isocetionatos de ácido graso.
- 25.



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

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, preferentemente 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, otros componentes usuales, como pirofosfatos, polifosfatos y fosfatos condensados de peso molecular alto, lo mismo que silicatos en forma de sus sales alcalinas, aparte de blanqueadores que desprendan oxígeno o contengan cloro activo, como los perboratos alcalinos, los percarbonatos



- alcalinos y los hipocloritos alcalinos; 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 se-
5. cuestradores, 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 aminopolifosfónicos, por ejemplo la sal
10. disódica del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico o la sal hexasódica del ácido aminotri-(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 graso; o las ma-
15. terias 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 secundarias con 4 a 20 átomos de carbono, además de los inhibidores usuales del agrisamiento (como la carboximetilcelulosa), las
20. enzimas, los colorantes y perfumes, los aclaradores ópticos, los desinfectantes y los agentes de conservación y asimismo los agentes mejoradores del tacto.

- Los agentes de lavado y de limpieza pueden hallarse en forma sólida (o sea en piezas o en polvo) o de so-
25. luciones o pastas. Los preparados líquidos pueden con-



- tener, además de los componentes indicados antes, también sustancias hidrótopas, 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.
- 5.

- Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener las poliamidas 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 tensioactivas de sulfonato y sulfato. Las cantidades mayores del 60 % no mejoran ya la acción dermatoprotectora en grado digno de mención; y las porciones menores del 1 % sólo muestran efecto relativamente escaso.
- 10.
- 15.

- 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 el lavado del cuerpo y del cabello como para la incorporación de 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.
- 20.



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-dodecilibenceno, con adición y sin adición de las materias dermoprotectoras de este invento, se determinó por este método, que se describe a continuación:

- En un matraz de cuello estrecho y de 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 añaden 2 g de zeína técnica de la casa Eastman Organic 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 hora, a 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 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 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 a 70 mg de nitrógeno en 100 cc de solución de tensiuro.
5. Si el tensiuro contiene nitrógeno que se disgrega conjuntamente, debe calcularse esta porción y substraerse de la cantidad total. El índice de zeína se indica en mg de N contenido en 100 cc de solución de tensiuro.
- 10.
- 15.

Como valor límite de una buena compatibilidad para la piel se considera un índice de zeína de 350. En la tabla 1 que sigue se han compendiado los índices para el sulfonato de n-dodecilibenceno puro (sal sódica).



Tabla 1

g/litro de tensiuro	Indice de zeína	Hallazgo práctico en la piel
10	650	incompatible
9	600	"
8	550	"
5. 4,85	350	compatible

Los Ejemplos 1 a 6 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 designan como particularmente preservadoras de la piel.

10.

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

15.

20.



cularmente entre los dedos y en las palmas de las manos.

5. Cuando a la solución de tensiuro se añadió 15 % de uno de los productos de condensación mencionados en los Ejemplos 1 a 6, 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.

10. Para la preparación de las poliamidas utilizadas en los ejemplos se calentaron a temperaturas de ebullición en un aparato destilador, con separación del agua de la reacción y retorno del disolvente, soluciones de cantidades equimolares de ácidos dicarboxílicos y poliaminas en xileno, hasta que se terminó la formación de agua. La resina que quedó después de destilar el xileno y secar
15. en vacío se disolvió en ácido clorhídrico al 2 % o respectivamente en ácido acético al 10 %, y el ácido sobrante se neutralizó con lejía de sosa cáustica.



Ejemplo	Adición de productos de condensación, en forma de los cloruros, a base de (Relación molar, 1:1)	Índice de zeína 8 g/litro de tensiuro. 2 g/litro de aditivo	El índice de zeína es de 350 a la cantidad máxima de tensiuro, en g/litro, de la cantidad mínima de aditivo, en g/litro, de		
1	trietilentetramina + ácido adípico	332	8,1	1,9	
2	dietilentriammina + ácido adípico	340	8,0	2,0	
3	trietilentetramina + ácido succínico	350	7,9	2,1	
5.	4	dietilentriammina + ácido succínico	350	7,9	2,1
5	trietilentetramina + ácido glutárico	350	7,9	2,0	
6	trietilentetramina + ácido tereftálico	345	8,0	2,0	
Com- para- ción	Óxido de dodecildimetilammina	490	6,3	3,7	
10.	Com- para- ción	oleilamida de la dietilentriammina	462	6,6	3,4



Ejemplo 7

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
10. 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.

15. Ejemplo 8

20. Se repitió el Ejemplo 7 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 2 % en peso de un producto de condensación como el del Ejemplo 1, en forma del acetato.



Ejemplo 9

No se manifestó ninguna irritación de la piel utilizando, en una concentración de empleo de 0,5 a 5 g/litro, agentes de lavado fino en polvo, de la formulación siguiente:

5. 5 a 50 % en peso de una materia prima detergente aniónica de la clase de los sulfonatos de dodecílbenzeno, los sulfonatos de olefina, los sulfonatos de alcano, los sulfonatos de alcohol graso y los sulfatos de éter alquilpoliglicólico, o de sus mezclas, 0 a 25 % en peso de una materia prima detergente no iónica de la clase de los alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos y amidas grasas, etoxilados y/o propoxilados, o de sus mezclas,
10. 0 a 50 % en peso de un formador de complejo de la clase de los di- o tri-fosfatos, los ácidos aminopolicarboxílicos y los ácidos aminopolifosfóricos en forma de sus sales alcalinas o amónicas, o las mezclas de estos compuestos,
15. 0 a 30 % en peso de materias estructurales corrientes de la clase de los percompuestos, los aclaradores ópticos, los colorantes y perfumes, las sales de ácido celulosoglicólico y las sales neutras,
20. 1 a 5 % en peso de una materia protectora de la piel según los ejemplos 1 a 6.



Ejemplo 10

No se presentó ninguna irritación de la piel empleando con una concentración de uso de 0,5 a 5 g/litro, agentes de enjuague y de lavado fino, líquidos, de la

5. formulación siguiente:

5 a 40 % en peso de una materia prima detergente

aniónica de la clase de los sulfonatos

de dodecibenceno, los sulfonatos de ole-

fina, los sulfonatos de alcano, los sulfa-

10. tos de alcohol graso y los sulfatos de

éter alquiltoliglicólico, o de sus mezclas,

0 a 20 % en peso de una materia prima detergente

no iónica de la clase de los alcoholes

grasos, alquiltfenoles, ácidos grasos y

15. amidas de ácido graso, etoxilados y/o pro-

poxilados, o de sus mezclas,

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 amino-

20. polifosfónicos en forma de sus sales al-

calinas, amónicas o amonicoorgánicas,

o de las mezclas de estos compuestos,

0 a 10 % en peso de solubilizantes de la clase de

los sulfonatos de benceno, tolueno y xile-

25. no y/o urea,

0 a 2 % en peso de materias estructurales corrien-



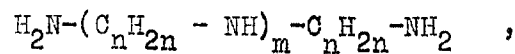
- tes de la clase de los aclaradores ópticos,
los colorantes y los perfumes,
20 a 60 % en peso de agua y/o alcoholes de peso mole-
cular bajo,
1 a 5 % en peso de una materia protectora de la piel
5. según los Ejemplos 1 a 6.



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 número H 64 776 IVa/23e del 14 de Diciembre de 1.967

5. 1. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza con un contenido de tensiuros aniónicos, caracterizado por comprender un contenido de poliamidas dispersables en agua, provistas de grupos amínicos libres, o las sales solubles en agua de tales poliamidas, cuyo
10. componente ácido consta de un radical de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de carbono y cuyo componente amínico consta de una polialquilenamina de la fórmula



en la que

15. n significa números enteros por valor de 2 a 6
y
m significa números enteros por valor de 1 a 10,
y en las cuales la relación de molar de ácido dicarboxílico a polialquilenamina es de 1:1 a 1:2.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes comprenden un contenido



de poliamidas en las que la relación molar de ácido dicarboxílico a polialquilenamina es de 1:1 a 1:1,5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los agentes comprenden un contenido de poliamidas en forma de sus sales solubles en agua.

4. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria 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.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Impresión y encuadernación en España