

371882

PATENTE DE INVENCIÓN

Caso PGE 12622

371882

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-11</u>
SUBCLASE <u>D</u>



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para preparar composiciones líquidas detergentes estables.

=====

*Solicitante:* THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio 45202, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones líquidas detergentes adaptadas para la limpieza de superficies duras. Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición líquida detergente que

BAD ORIGINAL

371882



25 SEP 1958

tiene un límite elástico de 5 a 600 dinas/cm<sup>2</sup>, aproximadamente.

- Hasta el presente existe una demanda en incremento con respecto a composiciones líquidas detergentes aptas para la limpieza de superficies duras. Estas composiciones líquidas detergentes se proporcionan en forma conveniente y se formulan especialmente para esta aplicación particular de limpieza. Para obtener una limpieza y una aceptación por parte del consumidor óptimas, estas composiciones detergentes deben ser homogéneas y fácilmente vertibles. Estas composiciones, cuando se proyectan para su venta al por menor, deberán mantener su homogeneidad durante periodos ordinarios de almacenamiento y uso, y deberán poseer unas características aceptables de congelación-deshielo. Es altamente conveniente que las composiciones líquidas detergentes para la limpieza de superficies duras exhiban las características plásticas de Bingham; es decir, que exhiban un límite elástico sustancial con el fin de mantener el material particulado sin que sedimente hacia el fondo del recipiente.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Cuando éstas composiciones líquidas detergentes se dirigen a aplicaciones industriales, la estabilidad del producto prolongada, como anteriormente se ha indicado, no es de tanta importancia como en la venta al por menor. En aplicaciones industriales, las composiciones pueden reintegrarse y redistribuirse el material particulado antes de su empleo, por ejemplo, mediante mezcla o agitación de las composiciones. Sin embargo, éstos productos incluso deberán ser estables durante al menos un periodo de 24 horas.
- 25.
  - 30.



- La consistencia de líquidos simples (o Newtonianos) es una función de la naturaleza del material, temperatura y presión, solamente. Esta consistencia es conocida como el "coeficiente de viscosidad fluida", "viscosidad absoluta" o simplemente "viscosidad", y generalmente se mide en centipoises (1 centipoise = 0,01 g/cm. seg). Con un líquido Newtoniano, cualquier fuerza aplicada al sistema produce alguna deformación, de acuerdo con la fórmula:

10. 
$$\frac{du}{dr} = \frac{F}{\mu}$$

en la que  $\frac{du}{dr}$  es la relación de corte; F es el esfuerzo cortante o fuerza de corte por unidad de área; y  $\mu$  es el coeficiente de viscosidad.

15. En el caso de líquidos no Newtonianos, por otra parte, la consistencia es una función del material, presión, temperatura y también del esfuerzo cortante aplicado al sistema. Estos líquidos no Newtonianos, que se clasifican como plásticos de Bingham, o plásticos reales, no siempre se deforman cuando se aplica una fuerza al sistema. La deformación, si la hay, tiene lugar de acuerdo con la fórmula:

20. 
$$\frac{du}{dr} = \frac{F-f}{\mu_a}$$

25. en la que  $\mu_a$  es la viscosidad aparente, o viscosidad plástica, al esfuerzo cortante F, f es una característica del líquido denominada carga de deformación remanente, o límite elástico, medida en unidades de presión;  $\frac{du}{dr}$  y F se definen como anteriormente.
- 30.

371882



- Si el esfuerzo cortante aplicado al sistema es inferior al límite elástico, el sistema no se deformará en absoluto. Por consiguiente, un sistema plástico de Bingham es capaz de soportar indefinidamente un material
5. particulado insoluble que tenga una densidad más grande que la del medio soporte, en tanto que el material tenga un tamaño de partícula y densidad tales que el esfuerzo cortante con el que cada partícula se coloca en el medio soporte no exceda del límite elástico.
  10. Lo anterior es para contrastarse con una suspensión de un material particulado pesado insoluble en líquidos Newtonianos, con altas viscosidades. En líquidos Newtonianos altamente viscosos, el material particulado insoluble se suspende solamente a causa de que la velocidad de flujo es lenta. En plásticos Bingham, el material particulado insoluble se suspende a causa de que la fuerza impartida por las partículas no excede del límite elástico del líquido, y por consiguiente, no existe ningún flujo en absoluto. Naturalmente, si el límite elástico del medio soporte disminuyera suficientemente por cualquier razón, las partículas no estarían suspendidas mucho tiempo. Esto podría causarse, por ejemplo, por un cambio físico o químico en el medio soporte. Si uno de los componentes del medio soporte es una emulsión que sedimenta en capas en estado de reposo, el límite elástico puede perderse temporalmente; pero en tal caso, la composición original puede reconstituirse mediante mezclado. Si una reacción química consume un componente vital o produce un deterioro de uno de ellos, la pérdida del límite elástico puede ser permanente.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- Las composiciones líquidas detergentes que contienen una combinación de jabones de metales alcalinos, amidas de ácidos grasos y pirofosfatos de potasio son conocidas (véase la memoria de la patente británica --
5. 969.966). Si bien las composiciones líquidas detergentes que contienen jabones de metales alcalinos, amidas de ácidos grasos y fosfatos exhiben propiedades útiles, estas composiciones también poseen algunas características desventajosas. Por ejemplo, cuando a éstas composi-
10. ciones se añaden materiales particulados y las composiciones se someten entonces a las condiciones de almacenamiento ordinarias, las mismas se pueden separar en dos capas. A medida que éstas composiciones líquidas detergentes se separan, pierden su capacidad para soportar
15. un material particulado y, por consiguiente, el material particulado sedimenta. Según otro ejemplo, una porción de las amidas de ácido graso en estas composiciones es hidrolizada a jabón si las composiciones se someten a elevadas temperaturas de almacenamiento, por ejemplo,
20. 43,3°C. A medida que la amida de ácido graso se hidroliza, las composiciones líquidas detergentes se separan y pierden sus características plásticas de Bingham. De nuevo, el material particulado en estas composiciones se deposita en el fondo de los recipientes respectivos.
25. En la actualidad, se conoce una variedad de composiciones detergentes que contienen detergentes sintéticos aniónicos, jabones, o ambos, así como aditivos de detergencia y abrasivos. Véase, por ejemplo, las memorias de las patentes británicas Numeros. 939.366 y
30. 955.081; patentes canadienses Números 635.321 y 685.394.

37 1882

25



Estas composiciones requieren generalmente la presencia de amidas de ácidos grasos, y con frecuencia contienen jabones.

- Sin embargo, los jabones y amidas son indeseables en muchas situaciones. Los jabones reaccionan con el calcio, magnesio y otros iones presentes en el agua dura, formando una espuma indeseable. Los jabones que contienen alrededor de 8 o menos átomos de carbono en su estructura molecular actúan como agentes solubilizantes, y causan sistemas de fases múltiples para perder sus características plásticas de Bingham. Los jabones en los que el grupo alquilo se deriva de aceite de coco son relativamente caros, comparados con los detergentes sintéticos aniónicos de alquilbencenosulfonato.
- Las amidas de ácidos grasos se someten a hidrólisis, especialmente cuando las composiciones son almacenadas a elevadas temperaturas, por ejemplo, 43,3<sup>o</sup>C. Después de la hidrólisis, las amidas de ácidos grasos rinden jabones amónicos, los cuales están sujetos a los inconvenientes citados más arriba. Por éstas y otras razones, el uso de jabones y amidas de ácidos grasos debe evitarse en la práctica de la presente invención.
- Otras composiciones líquidas detergentes estables adecuadas para la limpieza de superficies duras se describen en la solicitud de patente copendiente de esta Entidad solicitante, Número. 57565/67. Las composiciones detergentes de la solicitud de patente Número 57565/67 citada se encuentran libres de amidas de ácidos grasos, pero sin embargo contienen jabón. Las composiciones de 57565/67 difieren también en la clase y pro
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

- 7 -  
371882



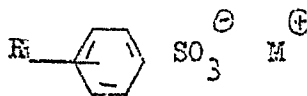
porciones relativas de componentes que pueden emplearse.

- La invención proporciona una gama de composiciones dentro de las cuales se encuentran muchas composiciones que tienen diversas propiedades alternativas o simultáneas deseables. Así, éstas pueden tener las características plásticas de Bingham y ser estables durante largo tiempo. Pueden permanecer estables cuando se someten a elevadas y bajas temperaturas de almacenamiento.
5. Pueden ser tales que el material particulado no sedimenta al fondo de los recipientes cuando las composiciones son almacenadas durante largo tiempo. Mientras que tengan las características plásticas de Bingham, ellas no pueden contener jabones o amidas. Las composiciones pueden tener una forma conveniente para ser vertidas.
10. Pueden ser tales que el material particulado no sedimenta al fondo de los recipientes cuando las composiciones son almacenadas durante largo tiempo. Mientras que tengan las características plásticas de Bingham, ellas no pueden contener jabones o amidas. Las composiciones pueden tener una forma conveniente para ser vertidas.
15. Pueden ser tales que el material particulado no sedimenta al fondo de los recipientes cuando las composiciones son almacenadas durante largo tiempo. Mientras que tengan las características plásticas de Bingham, ellas no pueden contener jabones o amidas. Las composiciones pueden tener una forma conveniente para ser vertidas.

Todas las partes, porcentajes y proporciones, indicados en la presente memoria, se dan en peso.

- Según la invención, una composición líquida detergente estable que está sustancialmente libre de jabones, amidas de ácidos grasos e hidrótrofos y la cual tiene un límite elástico de 5 a 600 dinas/cm<sup>2</sup> y una viscosidad aparente inferior a 12.000 cps, comprende en peso de la composición total:
20. Según la invención, una composición líquida detergente estable que está sustancialmente libre de jabones, amidas de ácidos grasos e hidrótrofos y la cual tiene un límite elástico de 5 a 600 dinas/cm<sup>2</sup> y una viscosidad aparente inferior a 12.000 cps, comprende en peso de la composición total:

- (i) de 5 a 20% de una mezcla de:
25. (a) un alquilbencenosulfonato de fórmula:



30.

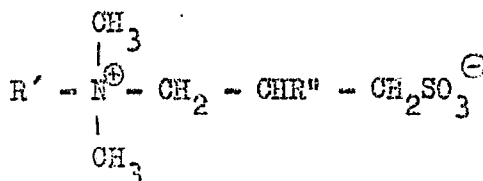
371882

25



en la que R es un radical alquilo de 9 a 15 átomos de carbono y M<sup>⊕</sup> es un catión elegido entre potasio, sodio, amonio, monoctanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio, y

5. (b) un detergente sintético zwitteriónico de fórmula



10.

en la que R' es un radical alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y R'' es hidrógeno o hidroxilo, siendo la relación en peso de (a) a (b) de 0,4: 1 a 4: 1;

15. (ii) de 1 a 50% de un material particulado insoluble que tiene un tamaño de partícula de 1 a 200 micras y una densidad de 0,5 a 5,0 g/cc;  
 (iii) de 1 a 10% de un electrolito polivalente;  
 (iv) de 25 a 85 % de agua; y teniendo la composición un pH de 7,5 a 13,0.

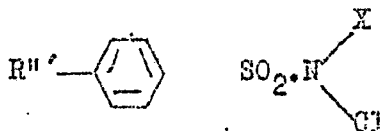
20.

La invención proporciona adicionalmente una composición líquida detergente estable de blanqueo que posee una buena estabilidad de blanqueo, la cual tiene la composición indicada anteriormente, en la que M<sup>⊕</sup> es potasio, sodio o amonio, el radical R'' del componente detergente zwitteriónico es hidrógeno y que contiene, adicionalmente:

25.

- (v) de 1 a 5% de una N-cloroarilsulfonamida de fórmula:

30.





371882

er J<sup>o</sup> que R<sup>o</sup> es hidrógeno o un radical alquilo de cadena corta de 1 a 3 átomos de carbono y X es hidrógeno (o una sal sódica o potásica de tal compuesto), ó X es cloro; y

5. (vi) de 0,1 a 0,5 % de yoduro sódico y/o yoduro potásico.

- Se cree que el medio soporte de la composición líquida detergente de esta invención (es decir, la composición total menos el material particulado insoluble) es una suspensión que comprende dos fases. Una fase es isotrópica y continua, y consiste principalmente en materiales inorgánicos tales como agua, base y electrólitos. La otra fase se encuentra presente como partículas disgregadas, y consiste principalmente en materiales orgánicos tales como un detergente. Estas partículas disgregadas son mesomórficas y poseen una estructura física altamente orientada. Aparentemente éste alto grado de orientación es el que imparte el límite elástico al sistema. La presencia de dos fases líquidas es posible solamente en ausencia de hidrótrofos y otros agentes solubilizantes. Adicionalmente, el electrólito se requiere en el sistema para "salificar" los materiales orgánicos de la fase continua; es decir, para disminuir la solubilidad de la fase disgregada (principalmente orgánica) en la fase continua (principalmente inorgánica).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- A causa de que generalmente no se conoce siquiera el que un sistema se comporte en una forma verdaderamente plástica a bajas relaciones de esfuerzo cortante, la medida de exactos límites elásticos resulta de gran dificultad. Puede obtenerse una estrecha aproxima-
- 30.

37 1882<sub>2</sub>



ción mediante el empleo de un viscometro Brookfield. El límite elástico se expresa en dinas/cm<sup>2</sup>, mediante la siguiente relación:

Límite elástico-Viscosidad a 0.5 rpm-Viscosidad a 1 rpm

5.

100

Esta relación representa una extrapolación de la curva de esfuerzo cortante a 0 rpm puesto que un esfuerzo cortante absoluto no puede medirse a 0 rpm.

10. El límite elástico de la composición líquida detergente de esta invención oscila de 5 a 600 dinas/cm<sup>2</sup> aproximadamente. Si el límite elástico es demasiado bajo, el material particulado insoluble no podrá suspenderse, a causa de que el peso de las partículas individuales, distribuidas en el área que soporta las partículas, excederá del límite elástico.

15. Sin embargo, si el límite elástico es demasiado grande, la composición llegará a ser espesa e inmanejable a causa de que el límite elástico incrementa, así como también la viscosidad aparente.

20. Una gama preferida de límites elásticos para soportar el material particulado insoluble usado en las composiciones líquidas detergentes de esta invención es de 100 a 400 dinas/cm<sup>2</sup>.

25. Los componentes individuales esenciales de la composición líquida detergente de esta invención son un detergente de alquilbenzenosulfonato, un detergente sintético zwitteriónico, materiales particulados insolubles, un electrólito y agua. Los componentes opcionales incluyen aditivos de detergencia, una base fuerte
30. para ajustar el nivel de pH e ingredientes menores que



poseen un valor estatico o que mejoran la eficacia de la composicion. La base fuerte no es opcional, sin embargo, si el pH de la composicion detergente sin ella es inferior a 7,5 aproximadamente

- 5. Naturalmente, el pH de una composicion variara con la identidad y cantidades relativas de los componentes usados en ella; generalmente no es necesario la presencia de una base. El detergente de alquilbencenosulfonato, el detergente sintetico zwitterionico y, si se emplea, los aditivos de detergencia, son los componentes principales de limpieza o detergentes de esta composicion.
- 10.

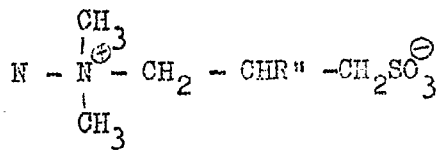
En versiones preferidas de esta invencion, los aditivos de detergencia, como mas adelante se definiran, se aaden a la composicion liquida detergente de esta invencion.

- 15. En el detergente de alquilbencenosulfonato, es preferible que R posee una media de 12 atomos de carbono aproximadamente y normalmente sera un grupo alquilo normal (de cadena recta)

En las composiciones detergentes de esta invencion, se utiliza de 1,6 a 16 % del detergente de alquilbencenosulfonato anteriormente descrito, respecto al peso de la composicion detergente acabada.

- 20. Es preferible que la composicion acabada contenga de 2 a 6% de alquilbencenosulfonato. Mas importante que la cantidad de detergente de alquilbencenosulfonato o de detergente zwitterionico, presente individualmente, es sin embargo la cantidad total de estos dos detergentes y las cantidades relativas en las cuales ellos estan presentes, como a continuacion se describirá:
- 25.

El detergente sintetico zwitterionico de amonio cuaternario de esta invencion posee la siguiente formula estructural.





- en la que R' es un radical alquilo que contiene de 10 a 18 átomos de carbono aproximadamente y R" es hidroxilo o hidrógeno. Es preferible que R' sea un dodecil o alquil derivado de un alcohol graso de coco y que R" sea hidroxilo. Sin embargo, cuando las composiciones contienen la N-cloracril-sulfonamida, como más adelante se describe, R" deberá ser hidrógeno puesto que los compuestos zwitteriónicos en los que R" es hidroxilo son susceptibles de oxidación mediante el compuesto N-cloro.
- 5.
10. El detergente sintético zwitteriónico descrito anteriormente, se utiliza en ésta invención en cantidades de la 14,3 % en peso de la composición detergente acabada.
- Es preferible que el detergente sintético zwitteriónico se utilice en cantidades de 2 a 7 % en peso de la composición acabada.
- 15.
- La cantidad total de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico, y las cantidades relativas en las cuales ellos se encuentran presentes, son más importantes que la cantidad absoluta de cualquiera de ellos. Mientras que la cantidad absoluta de cada detergente es de poca significancia independiente, la cantidad total de ambos detergentes determina el límite elástico y la capacidad para disolver la grasa y la suciedad, y si es excesiva, hace de las composiciones detergentes demasiado espesas e inmanejables. Las cantidades relativas de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico afectan agudamente la capacidad del sistema para soportar el abrasivo. Ninguno de los detergentes de alquilbencenosulfonato ni de los detergentes sintéticos zwitteriónicos, solos,
- 20.
- 25.
- 30.



proporcionará un soporte estable para un material particulado insoluble; sin embargo, cuando ellos se emplean conjuntamente como anteriormente se ha indicado, los mismos cooperan sinérgicamente, de un modo sorprendente e inesperado, para proporcionar un medio estable con un límite elástico que soportará el material particulado insoluble.

5. El peso combinado de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico en las composiciones detergentes de ésta invención es de 5 a 20% del peso total de la composición acabada. En una versión preferida, la composición contiene de 5 a 12 % de éstos detergentes. Se encontró que un 6 a un 7% constituía un nivel que producía un límite elástico suficientemente alto, pero no una composición indebidamente espesa.
10. El peso combinado de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico en las composiciones detergentes de ésta invención es de 5 a 20% del peso total de la composición acabada. En una versión preferida, la composición contiene de 5 a 12 % de éstos detergentes. Se encontró que un 6 a un 7% constituía un nivel que producía un límite elástico suficientemente alto, pero no una composición indebidamente espesa.
15. El peso combinado de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico en las composiciones detergentes de ésta invención es de 5 a 20% del peso total de la composición acabada. En una versión preferida, la composición contiene de 5 a 12 % de éstos detergentes. Se encontró que un 6 a un 7% constituía un nivel que producía un límite elástico suficientemente alto, pero no una composición indebidamente espesa.

20. Dentro de la gama preferida de material particulado insoluble (40 a 50 %, véase más abajo), adicionalmente dicha gama puede ser tal que entre un 10 y un 18% aproximadamente del medio soporte (es decir, la composición entera menos el material particulado insoluble suspendido) sea detergente, y con preferencia de un 10 a un 16% aproximadamente. Los mejores resultados se encuentran para un 12 a un 14% aproximadamente. En las concentraciones altamente detergentes, el detergente combinado y el abrasivo hacen de las composiciones demasiado espesas para ser manejables. En las concentraciones detergentes más inferiores no existe bastante detergente para proporcionar un límite elástico suficiente para soportar al abrasivo. El límite superior en detergente combinado y abrasivo es una función de uno de ellos, y se encuentra mejor
25. Dentro de la gama preferida de material particulado insoluble (40 a 50 %, véase más abajo), adicionalmente dicha gama puede ser tal que entre un 10 y un 18% aproximadamente del medio soporte (es decir, la composición entera menos el material particulado insoluble suspendido) sea detergente, y con preferencia de un 10 a un 16% aproximadamente. Los mejores resultados se encuentran para un 12 a un 14% aproximadamente. En las concentraciones altamente detergentes, el detergente combinado y el abrasivo hacen de las composiciones demasiado espesas para ser manejables. En las concentraciones detergentes más inferiores no existe bastante detergente para proporcionar un límite elástico suficiente para soportar al abrasivo. El límite superior en detergente combinado y abrasivo es una función de uno de ellos, y se encuentra mejor
30. Dentro de la gama preferida de material particulado insoluble (40 a 50 %, véase más abajo), adicionalmente dicha gama puede ser tal que entre un 10 y un 18% aproximadamente del medio soporte (es decir, la composición entera menos el material particulado insoluble suspendido) sea detergente, y con preferencia de un 10 a un 16% aproximadamente. Los mejores resultados se encuentran para un 12 a un 14% aproximadamente. En las concentraciones altamente detergentes, el detergente combinado y el abrasivo hacen de las composiciones demasiado espesas para ser manejables. En las concentraciones detergentes más inferiores no existe bastante detergente para proporcionar un límite elástico suficiente para soportar al abrasivo. El límite superior en detergente combinado y abrasivo es una función de uno de ellos, y se encuentra mejor

371882



expresado en términos de la viscosidad aparente. Las composiciones detergentes de esta invención tienen una viscosidad aparente inferior a 12.000 cps aproximadamente; es preferible que la viscosidad aparente sea inferior a 10.000 cps aproximadamente. El término "viscosidad aparente", tal como se emplea aquí y en otra parte de la memoria, representa el valor obtenido con un viscosímetro de Brookfield, modelo LVP, usando un número de husillo de 3 a 12 rpm. En las concentraciones de abrasivo más inferiores (por debajo del 40%), la concentración del detergente total en el medio soporte llega a ser menos importante, y hasta un 20% aproximadamente de la composición total puede ser detergente.

En la práctica de esta invención es importante mantener la relación en peso de alquilbencenosulfonato a detergente sintético zwitteriónico en la gama comprendida entre 0,4:1 a 4:1. Cuando las relaciones de alquilbencenosulfonato a zwitteriónico no caen dentro de estos límites, las composiciones detergentes de esta invención puede tener unos límites elásticos inaceptablemente bajos, o pueden separarse en dos capas a temperatura ambiente, o ambos. Es preferible que la relación de detergente de alquilbencenosulfonato a detergente sintético zwitteriónico se encuentre en la gama de 0,4:1 a 2,0:1. El valor exacto de ésta relación depende de otros materiales presentes en el sistema. Por ejemplo, una relación de 0,86:1 se encontró particularmente efectiva para un sistema conteniendo detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico, sulfato sódico y cloruro sódico.

El material particulado insoluble que se utiliza

371882



1969

en esta invención puede comprender abrasivos, bactericidas, u otro material particulado insoluble que tenga un diámetro de tamaño de partícula que oscile de 1 a 200 micras aproximadamente y una densidad de 0,5 a 5,0 g/cc. Es pre-

- 5. ferible que el diámetro de las partículas oscile de 2 a 60 micras y que la densidad varíe de 1,0 a 2,8 g/cc. Los abrasivos que pueden utilizarse en ésta invención incluyen cuarzo, piedra pómez, talco, arena de sílice, carbonato cálcico, arcilla caolínica, silicato de zirconio, bentonita, tierra de diatomeas, yeso blanco, feldespato y óxido de aluminio. La sílice es el abrasivo preferido para su uso en esta invención. Si se emplea óxido de aluminio, el pH de la composición no deberá ser superior a 11 aproximadamente, o el óxido de aluminio se disolverá. Además, si se utiliza
- 10. un abrasivo de alta densidad (tal como óxido de aluminio, piedra pómez conteniendo óxido de aluminio, o silicato de zirconio), deberán tomarse las debidas precauciones para que el límite elástico sea suficientemente elevado para soportar las partículas del tamaño y densidad utilizadas.
- 15. Para cualquier sistema particular, el límite elástico requerido puede calcularse a partir de la densidad y tamaño de partícula de las partículas suspendidas, y a partir de la densidad del medio soporte. El límite elástico requerido es igual a la presión por unidad de área que
- 20. el peso de la partícula ejerce sobre el medio soporte, teniendo en cuenta la fuerza ascensional del medio soporte. Para una partícula esférica de densidad superior a la del medio soporte, este límite elástico se encuentra dado por la fórmula:

30. 
$$f = \frac{2 D_g (d-d')}{3},$$

371882



- en la que  $r$  es el límite elástico en dinas/cm<sup>2</sup>,  $D$  es el diámetro de la partícula en cm,  $g$  es la constante gravitatoria, 980,665 cm/seg<sup>2</sup>,  $d$  es la densidad de la partícula a soportar y  $d'$  es la densidad del medio soporte (ambas densidades en g/cc). Este límite elástico teórico deberá multiplicarse por un "factor de seguridad" de 1,5 ó 2,0, para tomar en cuenta diversos factores como partículas no esféricas, inexactitud en la estimación del límite elástico, y aglomeración ocasional de dos o más partículas, con el fin de calcular el límite elástico (según se observa) que es necesario para soportar el material particulado que se ha de suspender.
- 5.
- 10.

- En la práctica de esta invención, de un 1 a un 60% de la composición de ésta invención está constituido por material particulado insoluble. Sin embargo, es preferible que del 40 al 50% de la composición acabada sea material particulado insoluble. Del 1 al 10% de la composición acabada está destinado al electrolito polivalente. Por "electrolito polivalente" se quiere dar a entender un electrólito en el cual el anión tenga una valencia superior a 1. Por ejemplo, puede emplearse de 1 a 10% de sulfato sódico, pero es preferible utilizar de 2 a 3 % ya que esto permite emplear cantidades superiores de aditivos de detergencia. En este electrolito pueden incluirse uno o más aditivos de detergencia, que sirvan de auxiliares de limpieza y como un tampón del pH. La cantidad de aditivo de detergencia a incluir dependerá del aditivo particular empleado, pero en cualquier caso deberá ser de 0 a 10% de la composición terminada. Es preferible que la cantidad total de aditivos sea de 1 a 7%. Muchos aditivos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



si están presentes en una cantidad demasiado grande, causarán al sistema la pérdida de su límite elástico y de la capacidad de suspensión.

5. El pirofosfato tetrapotásico es preferible a otros aditivos de detergencia a causa de sus buenas características de limpieza y de sus excelentes características de solubilidad. Las composiciones líquidas detergentes cargadas con pirofosfato tetrapotásico exhiben también excelentes características de estabilidad en un amplio margen de temperaturas.

10. En esta invención, puede utilizarse de 0 a 6% de pirofosfato tetrapotásico. Para alcanzar la máxima estabilidad y obtener unas características de limpieza óptimas de las composiciones líquidas detergentes, deberá utilizarse en éstas del 3 al 4% de pirofosfato tetrapotásico.

15. A estas composiciones detergentes puede añadirse un tetraborato para mejorar su poder de limpieza (como un aditivo de detergencia), para mejorar sus propiedades de estabilidad a bajas temperaturas y para elevar su límite elástico. El tetraborato puede introducirse en la composición detergente en distintas formas, por ejemplo, tetraborato sódico anhidro, tetraborato sódico pentahidratado y tetraborato sódico decahidratado. Es preferible el empleo en esta invención del tetraborato sódico decahidratado ya que éste es de fácil disponibilidad en la industria de los detergentes. Cuando se utilizan los compuestos de tetraborato anhidro o hidratado, los mismos se ionizan y los iones tetraborato están entonces presentes en estas composiciones líquidas detergentes. Se



371882

5. Se ha encontrado que del 0 al 0,8% de tetraborato, en peso de la composición detergente acabada, puede utilizarse en esta invención. Esta gama corresponde a 0 a 2% de tetraborato sódico,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , en peso de la composición terminada.

10. Se pueden emplear otros aditivos de detergencia sin destruir la capacidad de suspensión de partículas de la composición, e incluyen etanhidroxidifosfonato trisódico,  $\text{CH}_3\text{COH}(\text{PO}_3)_2\text{HNa}_3$ , en una cantidad que oscila de 0 a 5%, tripolifosfato sódico,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , en una cantidad que oscila de 0 a 3% aproximadamente, y ortofosfato trisódico,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , en una cantidad que oscila de 0 a 7%. También pueden emplearse mezclas de éstos aditivos.

15. Del 25 al 85% de ésta composición es agua. Es preferible que del 30 al 50% en peso de la composición terminada sea agua para optimizar los límites elásticos y características de limpieza del producto acabado. Es también preferible la utilización de agua blanda en esta invención.

20. El pH de la composición es de 7,5 a 13, preferiblemente de 8 a 11. Si es necesario, el pH se ajusta a este nivel mediante la adición de una base fuerte.

Las bases fuertes más convenientes para su empleo en esta invención son hidróxido sódico e hidróxido potásico.

25. En la gama preferida de pH (8 a 11), las composiciones líquidas detergentes de esta invención tienen unos límites elásticos y una estabilidad más elevadas, así como una mejor capacidad de limpieza. Frecuentemente, sin embargo no se requiere ningún ajuste del pH, a causa

30. de que las sales aditivas incluidas elevan el pH de esta



composición dentro de los límites deseados.

Pueden adicionarse menores cantidades de materiales que hacen a la composición de ésta invención más atractiva o más efectiva, siempre que no alteren significativamente las propiedades físicas de esta composición.

5. Los materiales que a continuación se indican, se mencionan simplemente a modo de ejemplo: carboximetilcelulosa sódica soluble, inhibidores de manchas, tales como benzotriazol o etilentiourea, abrillantadores, blanqueadores, fluorescentes, tintes, agentes de afilado, perfumes, bactericida e inhibidores de la corrosión.
- 10.

- No deberán estar presentes en éstas composiciones hidrótropos tales como xilenosulfonato, toluenosulfonato o bencenosulfonato sódico o potásico. Incluso muy pequeñas cantidades de estos hidrótropos solubiliza la fase disgregada en la fase continua. De esta forma, la composición detergente, se convierte en una solución de una fase y pierde sus características plásticas de Bingham con una sedimentación concomitante del material particulado insoluble, por ejemplo, abrasivo. La composición, en esta condición, es estéticamente indeseable y no vendible en el mercado al por menor o en el mercado industrial.
- 15.
- 20.

- También deben evitarse los jabones, amidas y otros materiales que son agentes solubilizantes actuales o potenciales, o que se combinan con los iones que dan dureza al agua.
- 25.

- Opcionalmente, las composiciones de esta invención puede contener una N-cloro-aril-sulfonamida, como
- 30.

371882



1969

- anteriormente se ha descrito, con el fin de proporcionar propiedades de blanqueo. Ejemplos específicos de N-cloro-aril-sulfonamidas adecuadas son p-toluenosulfoncloramida sódica, p-toluenosulfondicloramida, bencenosulfoncloramida sódica y bencenosulfoncloramida. Estos compuestos se encuentran comercialmente disponibles bajo los nombres Cloramina T, Dicloramina T, Cloramina B y Dicloramina B, respectivamente. Pueden utilizarse las sales potásicas. La N-cloro-aril-sulfonamida representa del 1 al 5% en peso de la composición total. La N-cloro-aril-sulfonamida, por si misma, es casi completamente inefectiva como un agente de blanqueo en la composición de esta invención y cuando se incluye en la composición, se incluye también un bajo nivel, 0,1 a 0,5 % en peso de la composición total, de yoduro sódico y/o potásico para elevar la eficacia de blanqueo de la N-cloro-aril-sulfonamida. Sorprendentemente, se ha encontrado que el sistema de blanqueo no es estable en presencia de detergentes zwitteriónicos que contengan grupos hidroxilo y, cuando el sistema de blanqueo está presente, el radical R" del componente zwitteriónico de la composición deberá ser hidrógeno.
5. 10. 15. 20.

Los siguientes ejemplos 1 y 2 ilustran la presente invención.

EJEMPLO 1

25. 30. Se prepararon 19 composiciones detergentes a partir de agua, abrasivo, detergente sintético zwitteriónico, detergente de dodecylbencenosulfonato sódico, cloruro sódico (presente como una impureza en los ingredientes detergentes), sulfato sódico y sales aditivas o de carga. Cada una de estas 19 composiciones se designaron co

371882

- 21 -



25 SEP. 1969

no un "experimento"; de estos, los experimentos 1, 2, 6, 7 y 12 no son ejemplos de ésta invención, pero se incluyen con fines comparativos.

El abrasivo, excepto en los experimentos 16 y 5. 17, era sílice (cuarzo, densidad relativa 2,65 aproximadamente) de la siguiente distribución de tamaños de partícula:

	1 - 3 micras	0,4 %
	3 - 6 "	4,1 %
10.	6 - 10 "	11,5 %
	10 - 15 "	16,0 %
	15 - 20 "	16,0 %
	20 - 30 "	24,0 %
	30 - 40 "	17,0 %
15.	40 - 60 "	<u>11,0 %</u>
		100,0 %

El experimento 16 contenía feldespato, densidad relativa 2,65 aproximadamente, de la siguiente distribución de tamaños de partícula:

20.	En malla 65	(208 micras y mayor)	0,022 %
	" 100	(147 micras a 208 micras)	0,082 %
	" 200	(74 micras a 147 micras)	2,94 %
	" 325	(43 micras a 74 micras)	18,15 %
	a través de malla 325	(más pequeño que 43 micras)	resto
25.			

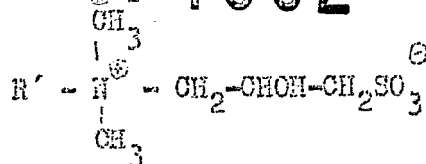
El experimento 17 contenía carbonato cálcico (calcita), densidad relativa 2,8 aproximadamente, y un diámetro de partícula de 25 micras aproximadamente.

El detergente sintético zwitteriónico tenía la fórmula:



371882

253



5. en la que R' representa alquilos derivados de alcohol graso de coco, por destilación en la que se excluyeron las fracciones de baja y alta ebullición. Los grupos alquilo (denominados "coco semidulce") tenían aproximadamente la siguiente distribución:

10.	C <sub>10</sub>	0,5 %
	C <sub>12</sub>	67,5 %
	C <sub>14</sub>	24,5 %
	C <sub>16</sub>	7,0 %
15.	C <sub>18</sub>	0,5 %
		<hr/>
		100,0 %

Estos 19 experimentos tenían la composición dada en la tabla siguiente.

- En cada caso, excepto cuando se indique, el experimento contenía 50% de abrasivo y ningún aditivo o carga; el resto necesario para dar un total de 100 % fué agua; y los "otros" ingredientes eran impurezas presentes en los materiales de partida, materiales de partida sin reaccionar y subproductos de las reacciones para producir
25. los detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónicos, comprendiendo alquilbenceno, sulfato de alquilo, bencenosulfonato, metanol, cloruros orgánicos (por ejemplo, 1-cloro-2-hidroxi-3-sulfonato sódico), alquildimetilaminas terciarias, compuestos de amonio cuaternario-sustituídos
30. (por ejemplo, dimetilalquilamina cuaternizada con 3-cloro-



371882

·1,2-propanediol ó 1,3-dicloro-2-propanol), alcoholes ali-  
fático, olefinas, polímeros de epíclorhidrina, parafinas,  
2-propanol-1,3-disulfonato disódico y 1,3-dihidroxipropa-  
no-1-sulfonato sódico.

371882

371882

2



RELACION

EXPERIMENTO	BODICILIBENCENO SULFONATO SONICO		CLORURO SODICO	SULFATO SODICO		DETERMINANTE TOTAL	EN LA COMPOSICION DE LA ACARA-DA		RELACION DE BODICILIBENCENOSULFOHATO SODICO A ZWITERRIONICO	
	ZWITERRIONICO	SULFONATO SONICO		SULFATO SODICO	CLORURO SODICO		EN EL MEDIO SODICO	RELACION DE BODICILIBENCENOSULFOHATO SODICO A ZWITERRIONICO		
1	7,13%	0,00%	1,55%	5,00%	2,39%	7,13%	14,26%	0,00:1		
2	5,69%	1,40%	1,28%	6,00%	1,95%	7,09%	14,18%	0,25:1		
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1		
4	2,03%	5,00%	0,49%	6,00%	0,85%	7,03%	14,06%	2,46:1		
5	1,42%	5,60%	0,35%	6,00%	0,57%	7,02%	14,04%	3,55:1		
6	0,00%	7,02%	0,04%	5,99%	0,24%	7,02%	14,04%	1:1		
7	2,16%	1,86%	0,49%	6,00%	0,76%	4,02%	8,04%	0,86:1		
8	2,59%	2,32%	0,51%	5,99%	0,98%	5,01%	10,02%	0,86:1		
9	3,23%	2,78%	0,73%	6,00%	1,17%	6,01%	12,02%	0,86:1		
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1		
10	4,30%	3,52%	0,98%	6,00%	1,56%	7,82%	15,64%	0,82:1		
11	4,84%	4,18%	1,11%	6,00%	1,76%	9,02%	18,04%	0,86:1		
12	5,37%	4,63%	1,23%	6,00%	1,96%	10,00%	20,00%	0,86:1		
13 (1)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1		
14 (2)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1		
15 (3)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1		



371882

TABLE

EXPERIMENTO	ZWITTERIONICO	DODECILEBENCENO SULFONATO SODICO	CLORURO SODICO	SULFATO SODICO	OTRO
1	7,13%	0,00%	1,59%	6,00%	2,1
2	5,69%	1,40%	1,28%	6,00%	1,9
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,3
4	2,03%	5,00%	0,49%	6,00%	0,8
5	1,42%	5,60%	0,35%	6,00%	0,5
6	0,00%	7,02%	0,04%	5,99%	0,2
7	2,16%	1,86%	0,49%	6,00%	0,7
8	2,69%	2,32%	0,51%	5,99%	0,8
9	3,23%	2,78%	0,73%	6,00%	1,1
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,3
10	4,30%	3,52%	0,98%	6,00%	1,5
11	4,84%	4,18%	1,11%	6,00%	1,7
12	5,37%	4,63%	1,23%	6,00%	1,9
13 (1)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,3
14 (2)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,3
15 (3)	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,3

371882



		<u>DETERGENTE TOTAL</u>		
		<u>EN LA COMPOSICION DETERGENTE ACABA- DA</u>	<u>EN EL MEDIO SOPORTE</u>	<u>RELACION DE DODECILBENCENOSUL- FONATO SODICO A ZWITTERIONICO</u>
100	2,39%	7,13%	14,26%	0,00:1
100	1,95%	7,09%	14,18%	0,25:1
100	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
100	0,85%	7,03%	14,06%	2,46:1
100	0,57%	7,02%	14,04%	3,95:1
100	0,24%	7,02%	14,04%	1:1
100	0,75%	4,02%	8,04%	0,86:1
100	0,96%	5,01%	10,02%	0,86:1
100	1,17%	6,01%	12,02%	0,86:1
100	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
100	1,56%	7,82%	15,64%	0,82:1
100	1,76%	9,02%	18,04%	0,86:1
100	1,96%	10,00%	20,00%	0,86:1
100	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
100	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
100	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1



371882

2

2.6.3.1.1. (Continuación)



371882

2

3.7.1969

EXPERIMENTO	COMPOSICION TOTAL					RELACION DE DODECILBISFENOL- SULFONATO SODICO A ZWITTERIONICO
	ZWITTERIONICO	SULFONATO SODICO	CLORURO SODICO	SULFATO SODICO	OTRO	
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	14,04%
16	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	14,04%
17	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	14,04%
18 (4)	5,04%	4,32%	1,16%	8,00%	1,83%	14,04%
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,37%	14,04%
19 (5)	3,02%	2,59%	0,70%	4,86%	1,10%	14,04%

- (1) Contenia 3,00% de pirofosfato tetrapotásico.
- (2) Contenia 1,00% de ortofosfato trisódico.
- (3) Contenia 3,00% de tripolifosfato sódico.
- (4) Contenia 33,33% de abrasivo de sílice.
- (5) Contenia 60,00% de abrasivo de sílice.

371882



T.A.B.I.A. (Cont)

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>ZWITTERIONICO</u>	<u>DODECILBENCENO SULFONATO SODICO</u>	<u>CLORURO SODICO</u>	<u>SULFATO SODICO</u>	<u>OT</u>
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,
16	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,
17	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,
18 <sup>(4)</sup>	5,04%	4,32%	1,16%	8,00%	1,
3	3,78%	3,24%	0,87%	6,00%	1,
19 <sup>(5)</sup>	3,02%	2,59%	0,70%	4,80%	1,

- (1) Contenia 3,00% de pirofosfato tetrapotásico.  
 (2) Contenia 1,00% de ortofosfato trisódico.  
 (3) Contenia 3,00% de tripolifosfato sódico.  
 (4) Contenia 33,33% de abrasivo de sílice.  
 (5) Contenia 60,00% de abrasivo de sílice.



371882

2. SEP. 1969

(Continued)

<u>DETERGENTE TOTAL</u>				
	<u>OTRO</u>	<u>EN LA COMPOSICION DETERGENTE ACABA-- DO</u>	<u>EN EL MEDIO SOPORTE</u>	<u>RELACION DE DODECILBENCENOSUL-- FONATO SODICO A ZWITTERIONICO</u>
1	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
2	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
3	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
4	1,83%	9,35%	14,04%	0,86:1
5	1,37%	7,02%	14,04%	0,86:1
6	1,10%	5,61%	14,04%	0,86:1

371882

25



Los experimentos 1 y 2 muestran el efecto de una cantidad relativa demasiado pequeña de detergente de alquilbencenosulfonato; el experimento 6 muestra el efecto de una cantidad relativa demasiado grande de detergente de alquilbencenosulfonato. Los experimentos 7 y 12 ilustran el uso de muy poco o mucho detergente total, respectivamente; el experimento 7 no contiene bastante detergente total para soportar el abrasivo, incluso aunque la relación de detergentes de alquilbencenosulfonato a zwitteriónico sea óptima; el experimento 12 que contiene 20% de detergente en el medio soporte y 50% de abrasivo, era demasiado viscoso para formar una composición trabajable, y se desechó.

Todos los experimentos, excepto el 12, fueron divididos en tres porciones cada uno, almacenados respectivamente durante 1 semana a 10°C, temperatura ambiente (23,3°C aproximadamente) y 37,8°C. Después de éste tiempo, las muestras fueron examinadas y se midieron el pH, el % de separación, el límite elástico (dinas/cm<sup>2</sup>) y la viscosidad aparente (cps). Puesto que la separación máxima resultó en aproximadamente el 40% del fondo de la botella de muestra que contenía la masa de abrasivo esto se definió como una separación del 100%. El % de separación se calculó entonces por medida de la altura de líquido relativamente libre de abrasivo en la parte superior de la botella, dividiendo por la altura total de la muestra y multiplicando por 166,7% (0,6 de muestra libre de abrasivo x 166,7% = 100%). Así, aunque la altura total de las muestras no fuera constante, una muestra con una altura total de 254 mm, y teniendo la siguiente altura de líquido relativamente libre de abrasivo, ten-

37 1882



25 SEP. 1969

data el siguiente % de separación  
mm relativamente libres de  
abrasivo

% de separación

0,0	0,0
15,24	10,0
30,48	20,0
45,72	30,0
60,96	40,0
76,20	50,0
91,44	60,0
106,68	70,0
121,92	80,0
137,16	90,0
152,40	100,0

Se obtuvieron los siguientes resultados:



371882

P. 1969



233

371882

Experimento	% de separación:			Lente esférica:			Viscosidad aparente:		
	10°C	37,5°C	10°C	Temperatura ambiente (1)	37,5°C	10°C	Temperatura ambiente (1)	37,5°C	Temperatura ambiente (1)
1	8,3	91	96	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
2	8,1	78	81	0	(2)	(2)	1050	1200	1200
3	8,3	0	0	246	266	5900	6450	7350	7350
4	8,1	0	0	136	215	3000	4650	4650	4650
5	8,2	0	0	6	10	800	800	950	950
6	8,9	46	58	32	(2)	(2)	(2)	≈ 750	≈ 750
7	8,4	16	17	0	2	350	350	400	400
8	8,3	0	0	10	16	950	1000	1200	1200
9	8,2	0	0	60	126	2500	2850	3450	3450
3	8,3	0	0	246	266	5900	6450	7350	7350
10	8,1	0	0	264	270	5800	7050	7350	7350
11	7,8	5	0	(3)	(3)	550	10.000+	10.000+	10.000+
13	9,0	6	6	54	20	1100	1400	1200	1200
14	8,2	18	12	74	28	1200	1500	950	950
15	11,1	6	0	224	234	1500	5200	6350	6350

371882



P. 1969

Experimento	pH	% de separación: muestra almacenada a				Temper
		10°C	Temperatura ambiente (1)	37,8°C	10°C	
1	8,3	91	96	98	(2)	
2	8,1	78	81	53	(2)	
3	8,3	0	0	0	226	
4	8,1	0	0	0	78	
5	8,2	0	0	0	12	
6	8,9	46	58	37	36	
7	8,4	16	17	11	2	
8	8,3	0	0	0	12	
9	8,2	0	0	0	76	
3	8,3	0	0	0	226	
10	8,1	0	0	0	238	
11	7,8	5	0	0	6	
13	9,0	6	6	6	24	
14	8,2	18	12	6	64	
15	11,1	6	0	0	80	

371882



límite elástico:  
muestra almacenada a

Viscosidad aparente:  
muestra almacenada a

Temperatura ambiente (1)		Temperatura ambiente (1)	
	37,8°C	10°C	37,8°C
(2)	(2)	(2)	(2)
0	(2)	(2)	1050
246	266	5900	6450
136	216	3000	4650
6	10	800	800
32	(2)	(2)	(2)
			≈ 750
0	2	350	350
10	16	950	1000
60	126	2500	2850
246	266	5900	6450
264	270	5800	7050
(3)	(3)	550	10.000+
			10.000+
54	20	1100	1400
74	28	1200	1500
224	234	1500	5200
			1200
			950
			6350





371882

253

-Continuación

Experimento	pH	% de separación: muestra almacenada a				Limite muestra
		10°C	Temperatura ambiente (1)	37,8°C	10°C	
3	8,3	0	0	0	226	
16	7,9	0	0	0	38	
17	8,4	0	0	0	8	
18	7,7	90	0	0	(2)	
3	8,3	0	0	0	226	
19	8,3	11	8	5	6	

- (1) Variada de día a día; la media fué de 23,3°C aproximadamente
- (2) Separación demasiado grande; no observada.
- (3) Viscosidad demasiado alta para una lectura apreciable.

371882

25



Limite elástico:  
muestra almacenada a

Viscosidad aparente:  
muestra almacenada a

Temperatura ambiente <sup>(1)</sup>	37.8°C	10°C	Temperatura ambiente <sup>(1)</sup>	37.8°C
245	266	5900	6450	7350
272	212	1300	7200	7300
52	56	650	2250	2200
12	18	150	850	1000
246	266	5900	6450	7350
30	28	1300	2850	3550



SEP 1969

- En cada caso, los datos de viscosidad y límite elástico se midieron a temperatura ambiente (23,3° aproximadamente), incluso aunque las muestras hubieran sido almacenadas a temperaturas superiores e inferiores. Las viscosidades aparentes se leyeron con un viscosímetro de Brookfield modelo LVP, usando un número de husillo de 3 a 12 rpm; las medidas de viscosidad para los límites elásticos se hicieron con un viscosímetro Brookfield, modelo RVT, usando un número de husillo C2 a 1/2 y 1 rpm.
5. Los experimentos anteriores pueden considerarse como 5 series, cada una de las cuales ilustra un punto diferente. Una línea horizontal separa cada serie. La primera serie contiene a los experimentos 1-6; mostrando el efecto de variar la relación de detergente de alquilbencenosulfonato a zwitteriónico. La segunda serie contiene los experimentos 7, 8, 9, 3, 10, 11 y 12, mostrando el efecto de variar la cantidad total de detergente. En la tablas anteriores, el experimento 3 se repite en diversos sitios para facilidad de comparación. En cada una de las series, las otras variables se mantuvieron tan constantes como prácticas, con el fin de mostrar claramente el efecto de variar la relación o detergente total, respectivamente. Todas las composiciones resultaron unas composiciones de limpieza efectivas; sin embargo, los experimentos 1, 2 y 6 (fuera de la relación de detergentes que ha de utilizarse en las composiciones de esta invención) resultaron pobres en suspender el abrasivo, así como el experimento 7 (por debajo de la gama de cantidad total de detergente); el experimento 11 (en el extremo superior de la cantidad total de detergente) resultó muy espesa y no era fácilmente manejable.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1968

371882

- En los experimentos de las dos primeras series (experimentos 1-12), la cantidad de sulfato sódico se mantuvo constante en 6% aproximadamente; puesto que algo de sulfato sódico está presente como un subproducto de la sulfatación de dodecibenceno, fué necesario totalizar hasta casi 6% para algunos experimentos para alcanzar este nivel. Sin embargo las composiciones de limpieza más efectivas contienen menos sulfato sódico (2 a 3 %), ya que esto permite que esté presente una proporción más grande de
5. aditivos de detergencia sin destruir el límite elástico y la capacidad del sistema para suspender el material particulado insoluble. La adición de aditivos eleva generalmente el pH; cualquier incremento adicional en el pH se realiza de mejor modo por la adición de hidróxido sódico o hidróxido potásico.
- 10.
- 15.

- Los experimentos 13-15 forman una tercera serie, que ilustra el uso de aditivos. Pueden utilizarse los siguientes aditivos, solos o en combinación, en las cantidades indicadas, con resultados sustancialmente equivalentes o mejores (y en particular, sin destruir el límite elástico y la capacidad para suspender partículas), a condición de que el nivel de sulfato sódico no exceda de 3%: pirofosfato tetrapotásico, de 0 a 6%, con preferencia de 3 a 4%, ya que incrementa el límite elástico; tetraborato sódico, de 0 a 2 % (como decahidrato); etanohidroxidifosfonato trisódico, de 0 a 5%; tripolifosfato sódico, de 0 a 3 %; y fosfato trisódico, de 0 a 7%.
- 20.
- 25.

- Los experimentos 3, 16 y 17 constituían la cuarta serie que ilustra el uso de diversos abrasivos. Los siguientes pueden sustituirse, con resultados sustancialmen
- 30.

371882



te equivalente, para la sílice, feldespato y carbonato cálcico ilustrados: cuarzo, piedra pomez, pumicita, talco, arcilla caolínica, silicato de zirconio, bentonita, tierra de diatomeas, yeso blanco y óxido de aluminio, de idéntico tamaño de partícula. Por "resultados sustancialmente equivalentes" en este y en el anterior párrafo, se quiere dar a entender que se obtienen suspensiones estables con propiedades de limpieza efectivas.

Los experimentos 18, 3 y 19 constituyen la quinta serie que ilustra las variaciones en el nivel de abrasivo. El medio soporte en cada una de estas tres series es idéntico, con solamente la cantidad de abrasivo variada. Puede verse que a un nivel de abrasivo de 33,33% y de 60,00% se verifica alguna separación; y aunque esta no es excesiva, excepto bajo condiciones de almacenamiento adversas (vease, por ejemplo, los resultados para el experimento 18 a 10°C), se prefiere por consiguiente que el abrasivo total sea de 40 a 50%.

EJEMPLO 2

Para ilustrar composiciones de la invención que también poseen propiedades de blanqueo, se prepararon las siguientes muestras:

		<u>EJEMPLO</u>		
		<u>% en peso</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
25.	LAS <sup>1</sup>	3,0	3,0	3,0
	APS <sup>2</sup>	3,5	3,5	3,5
	Agua	34,8	34,7	33,9
	Abrasivo de carbonato cálcico <sup>3</sup>	50	50	50
	Pirofosfato potásico	4	4	4
	Sulfato sódico	2,1	2,1	2,1
30.	Cloremina B			

371882

25



		<u>% en peso</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Yoduro sódico	0,1	0,1	0,1
	Hidroxido sódico	0,5	0,5	0,5
5.	Cloruro sódico	0,02	0,02	0,8
	Alcohol metílico	-	0,1	0,1
	Limite elástico	405	480	100
	Despues de una semana	270	225	35
10.	Cantidad de separación después de 3 días (muestra de 177,8 mm)	6,35	3,17	34,9
	% de cloro disponible			
	Despues de 1 semana-temp ambiente	96	94	91
	Despues de 1 semana- 37,8°C	97	87	86
15.	Despues de 2 semanas- temp. ambiente	91	88	87
	Despues de 2 semanas- 37,8°C	87	85	82
1	Alquil (media C <sub>11</sub> )bencenosulfonato sódico			
2	-3(N,N-dimetil-N-dodecilamonio)propano-1-sulfonato			
20.	3 Diametro medio de particulas 25 micras, densidad 2,8 g/cc			

25. En cada caso, la viscosidad se midió a temperatura ambiente (23,3°C aproximadamente) incluso aunque las muestras hubieran sido almacenadas a temperaturas superiores e inferiores. Las viscosidades para los límites elásticos se leyeron con un viscometro de Brookfield modelo RVT, usando un número de husillo G2 a 0,5 y 1 rpm. Las viscosidades aparentes se leyeron con un viscometro de Brookfield, modelo LVF, usando un número de husillo 3 a 12 rpm.

30.

371882<sup>25</sup>

Las viscosidades aparentes de las composiciones 1, 2 y 3 eran de 1200 aproximadamente, de 1200 aproximadamente y de 225 aproximadamente, respectivamente. El pH de las composiciones 1, 2 y 3 eran todos de 11,5 aproximadamente.

5. Las composiciones correspondientes con pH ajustados a 10,5 eran también composiciones estables de blanqueo que tenían límites elásticos similares.

- Los aditivos o cargas siguientes pueden usarse en los ejemplos anteriores, solos o en combinación, en las cantidades indicadas, son resultados sustancialmente equivalentes o mejores ( y en particular, sin destruir el límite elástico y la capacidad para suspender las partículas), a condición de que el nivel de sulfato sódico no exceda de 3 % aproximadamente: 3,5 % de pirofosfato tetrasódico, ya que incrementa el límite elástico: 1% de tetraborato sódico (como decahidrato); 3% de tripolifosfato sódico; y 5 % de fosfato trisódico.
10. 15.

- Los siguientes pueden sustituirse, con resultados sustancialmente equivalentes, para el carbonato calcíco en los ejemplos anteriores: cuarzo, feldespato, sílice, piedra pómez, pumicita, talco, arcilla caolínica, silicato de zirconio, bentonita, tierra de diatomeas, yeso blanco y óxido de aluminio de idénticos tamaños de partículas. Por resultados "sustancialmente equivalentes" en este y en el
20. 25. párrafo anterior, se quiere dar a entender que se obtienen suspensiones estables con propiedades de blanqueo efectivas.

#### N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
30. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-

371882

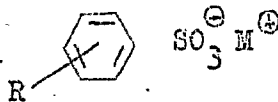


be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo

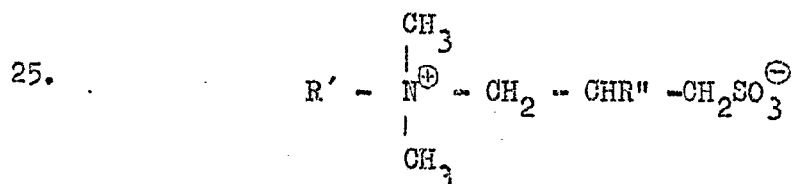
5. que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES LIQUIDAS DETERGENTES ESTABLES, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar composiciones

- 10. líquidas detergentes estables, sustancialmente libres de jabones, amidas de ácidos grasos o hidrotropos, con un límite elastico de 5 a 600 dinas/cm<sup>2</sup> y una viscosidad aparente inferior a 12.000 cps, caracterizado porque comprende mezclar, en peso con respecto al peso de la composición total, (i) de 5 a 20% de una mezcla de (a) un alquilbencenosulfonato de fórmula:



- 20. en la que R es un radical alquilo de 9 a 15 átomos de carbono y M<sup>+</sup> es un catión elegido entre potasio, sodio, amonio, monoetanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio, y (b) un detergente sintético zwitteriónico de fórmula:



- 30. en la que R' es un radical alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y R'' es hidrógeno o hidroxilo, siendo la relación en peso de (a):(b) de 0,4:1 a 4:1; con (ii) de 1 a 60% de un

37 1882



material particulado insoluble que tiene un tamaño de partícula de 1 a 200 micras y una densidad de 0,5 a 5,0 g/cc; con (iii) de 1 a 10% de un electrolito polivalente; con (iv) de 25 a 85% de agua; efectuándose la mezcla en forma tal que la composición resultante tenga un pH de 7,5 a 13,0.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el alquilbencenosulfonato tiene un grupo alquilo de cadena recta de una longitud media de 10. 12 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación en peso de detergentes de alquilbencenosulfonato a zwitteriónico es de 0,4:1 a 2,0:1.

15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de alquilbencenosulfonato es de 2 a 6 % la de detergente zwitteriónico es de 2 a 7 % y la proporción combinada de detergente de alquilbencenosulfonato y detergente zwitteriónico es de 5 a 12% en peso de la composición total.

25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción combinada de detergentes de alquilbencenosulfonato y zwitteriónico es de 6 a 7% en peso de la composición total y la relación en peso de detergentes de alquilbencenosulfonato a zwitteriónico es de 0,86:1 aproximadamente.

30. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción



ción de material particulado insoluble es de 40 a 50% de la composición total y el material insoluble tiene un diámetro de partícula de 2 a 60 micras y una densidad de 1 a 2,8 g/cc.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material particulado insoluble es sílice.

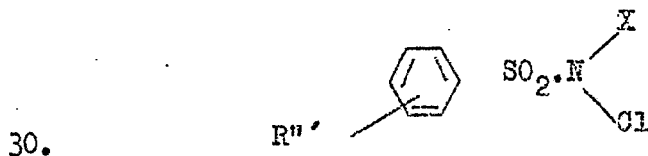
10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrolito polivalente total incluye un aditivo de detergencia.

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade una base fuerte por medio de la cual se obtiene el pH anteriormente indicado.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la base fuerte es hidróxido sódico y/o hidróxido potásico.

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH final es de 8 a 11.

25. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque M<sup>+</sup> es potasio, sodio o amonio, y R<sup>+</sup> es hidrógeno, y a la composición se añade adicionalmente (v) de 1 a 5% de una N-cloro-aril-sulfonamida de fórmula:



37188253



en la que R' es hidrógeno o un radical alquilo de cadena corta de 1 a 3 átomos de carbono y X es hidrógeno o una sal sódica o potásica de tal compuesto, ó X es cloro, y (vi) de 0,1 a 0,5 % de yoduro de sodio y/o de potasio.

5. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la fórmula del detergente sintético zwitteriónico, R' es dodecilo o alquilo derivado de alcohol graso de coco y R" es hidroxilo.
10. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 13, caracterizado porque el electrolito polivalente comprende, en peso de la composición total, 0 a 6% de pirofosfato tetrapotásico, 0 a 2 % de tetraborato sódico decahidratado, 0 a 5 % de etanhidroxidifosfonato trisódico, 0 a 3% de tripolifosfato sódico, 0 a 7% de ortofosfato trisódico o mezclas de dos o más de éstos.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la N-cloro-aryl-sulfonamida se elige entre p-toluenosulfoncloramida sódica, p-toluenosulfendicloramida, bencenosulfoncloramida sódica y bencenosulfoncloramida.
20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 15, caracterizado porque el detergente zwitteriónico es sulfonato de 3--(dimetildodecilamonio)propano.
25. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12, 15 ó 16, caracterizado porque el electrolito polivalente comprende, en peso de la composición total, 0 a 6% de pirofosfato tetrapotásico, 0 a 2% de tetraborato sódico decahidratado, 0 a 3% de tripolifosfato sódico, 0 a 7% de ortofosfato trisódico o mezclas de dos
- 30.

- 39 -  
37 1882 25 SEP 1969



o más de éstos.

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 14 y 17, caracterizado porque el electrolito polivalente comprende de 3 a 4%, en peso de la composición total, de pirofosfato potásico.

19.-Procedimiento para preparar composiciones líquidas detergentes estables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 SEP. 1969

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

**A. GOMEZ ACEBO Y MODET**  
Firmado: F. Hernández Ruiz