



374511

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a una Patente de Invencion que se presenta en España, por VEINTE AÑOS, a favor de la firma: La Citrique Belge N.V.- Compañia Belga - Pastoriijstraat- TIENEN- Belgica para:

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA OBTEN-  
CION DE SUSTANCIAS SURFACTANTES SUSCEPTIBLES  
DE ACTUAR COMO AGENTES DEPURADORES EN MEDIOS  
ACIDOS O COMO AGENTES HUMECTANTES Y DISPER-  
SANTES"

Con prioridad britanica del 12-12-68 bajo el  
número 59228/68

5.-

---

El presente invento se refiere, como su enunciado indica, a perfeccionamientos introducidos en la obtencion de sustancias surfactantes - que poseen la capacidad de actuar como agentes de puradores en medios ácidos para productos de superficie dura o textiles, a que pueden utilizarse como agentes humectantes, dispersantes y que pueden emplearse en forma de polvo, pasta, emulsión o líquido, y se refiere concretamente a aquellas



sustancias que son derivados sulfanados de ésteres de ácidos policarboxílicos alfa-beta, cuyos ésteres contienen por lo menos un grupo carboxilo libre, e igualmente se refiere a compuestos detergentes que contienen ésteres parcialmente sulfonados, incluyendo compuestos líquidos y en polvo, y especialmente a aquellas composiciones que contienen una \_\_\_\_\_ proporción de tripolifosfato sódico.

Los compuestos depuradores convencionales que contienen una sustancia detergente usualmente precisan la presencia del polifosfato sódico para asegurar su eficacia cuando se utilizan en agua dura. De este modo, con los jabones los polifosfatos actúan como agentes dispersantes para las sales cálcicas insolubles que se forman en el agua dura, y con detergentes aniónicos o no iónicos los polifosfatos actúan como agentes eliminadores. En los compuestos que contienen detergente aniónico, el agente eliminador se considera también que actúa como agente complejo para los iones metálicos, de forma que dichos iones no interfieran con las partículas cargadas de suciedad que se eliminan de los textiles durante el lavado de los mismos.

El empleo del polifosfato sódico, especialmente con compuestos detergentes sintéticos, se realiza además con alguna dificultad por el hecho de que el componente detergente de tales compuestos tienen la tendencia a precipitarse, en particular en presencia de una elevada concentración de electrolitos, y con frecuencia se ha recurrido al empleo de estabilizadores para producir buenas propiedades de conservación.



5.- Con anterioridad, se han propuesto numerosos compuestos detergentes y se han usado en compuestos de puradores detergentes, que por lo general son aniónicos o no iónicos por naturaleza. Los compuestos detergentes aniónicos usuales son sulfonatos de sales sódicas de compuestos orgánicos, incluyendo sulfonatos de alquil aril y sulfatos de alcohol graso.

10.- Un tipo de detergente aniónico especialmente útil es aportado por el éster sulfonado de uno o más alcoholes monohidroxilados con un ácido policarboxílico insaturado obtenido por la pirolisis controlada de un citrato alcalino-terreo, por ejemplo el citrato cálcico mediante calentamiento a una temperatura del orden de 250 á 400 °C, durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento de la alcalinidad valorable y con preferencia hasta que no quede más de un cinco por ciento en peso del citrato original, e hidrolizando el producto bien antes o después de la sulfonación del mismo, para lograr una sustancia ácida que tenga más de tres equivalentes de ácido carboxílico, conforme se describe en la Especificación de la Patente Británica 1.082.179. Dicha sustancia ácida puede convertirse en un éster complejo con un compuesto polihidroxi, por ejemplo un glicol, antes o durante la esterificación con dicho alcohol (es) monohidroxi.

30.- Un tipo posterior de compuesto detergente aniónico obtenido del ácido carboxílico insaturado es el producto de reacción de dicha sustancia ácida (antes o después de la citada sulfonación) con el grupo oxidrilo de un agente surfactivo no iónico, cualesquiera

374511



ra grupos ácidos restantes siendo esterificados con uno o más alcoholes monohidroxi C<sub>1</sub>- C<sub>24</sub> y/o alcoholes poli hidroxilados, por ejemplo glicoles. Como anteriormente se ha descrito, los derivados de ester complejo de dicha sustancia ácida pueden emplearse, si se desea, para la esterificación. Tales productos se describen en la Especificación de la Patente Española 355.781. Compuestos derivados análogos de los ácidos di- o tri-carboxílicos insaturados se describen en la Especificación de la Patente Británica 47673/67.

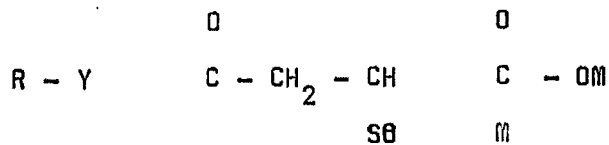
Un gran número de detergentes no iónicos se han propuesto anteriormente y usado en compuestos de lavado. Las moléculas de dichos compuestos contienen un grupo -- hidrocarburo hidrófobo de elevado peso molecular, que se vuelven solubles en agua por grupos oxhidrilo y/o grupos oxigenados de éter unidos a aquél, constituidos posiblemente alcoxilando un átomo reactivo en dicho grupo hidrocarburo, usualmente con óxido de etileno, o posiblemente óxido de propileno. Una peculiaridad de tales compuestos detergentes no iónicos es la presencia de uno o más grupos hidroxilo en las moléculas. Dichos compuestos detergentes no iónicos se describen en el Capítulo 8 de "Agentes Surfactivos" escrito por Schwartz Perry - Interscience Publishers Inc., Nueva York 1949.

Una clase de compuestos detergentes líquidos + transparente se describe en la Especificación de la Patente Alemana 1,278,670, que comprende una solución acuosa de un detergente de unión activo, por ejemplo un sulfato de éter alifático, sulfato de sodio saurilo o sulfonato sódico de alquil benceno; y de 30 al 70% basado en dicho detergente de unión activo, de un semi-ester del -

374511



ácido sulfosuccínico que tiene la fórmula general.



5.- en que R es un radical alquil  $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$  Y es un miembro de enlace que consta de 1 á 6 grupos etoxi ligados al grupo R mediante una ligazón amida o ester, y M es un catión, preferiblemente Na.

La presencia de dicho semi-ester del ácido sulfosuccínico reduce el punto de turbidez de dicho detergente para obtener una solución transparente.

10.- Ahora se ha descubierto una clase de compuestos llamados esteres solubles en agua de una sustancia ácida policarboxílica sin saturar alfa-beta que contiene un grupo sulfonado a través del doble enlace, con un agente surfactivo no iónico, cuyos ésteres se caracterizan por poseer una función residual del ácido carboxílico libre, que como resultado combina tanto las propiedades ventajosas de los jabones como la de los detergentes sintéticos, y que posee concretamente las ventajas siguientes:

20.- 1º.- Pueden emplearse como agentes depuradores bajo condiciones ácidas.

2º.- Son totalmente insensibles a la dureza del agua, y en condiciones ácidas pueden utilizarse como agentes depuradores para textiles en ausencia de un agente eliminador.

25.- 3º.- En condiciones de lavado neutro o alcalino, proporcionan resultados superiores a los detergentes no iónicos o aniónicos convencionales, en presencia de agentes eliminadores.

374511



49.- Pueden utilizarse con proporciones sustanciales de tripolifosfato.sódico sin que se precipite.

54.- Pueden usarse bien en composiciones detergentes, líquidas o en polvo.

5.- En términos más amplios, los compuestos surfactantes, de acuerdo con el invento, son sales parcialmente sulfonadas solubles en agua, es decir ácidos, ésteres de sustancia ácida policarboxilica insaturada en alfa-beta, en que el grupo sulfonado está presente a través del doble enlace, con un grupo hidroxilo de un agente surfactivo no iónico. Los compuestos, de acuerdo con el invento, se caracterizan así por poseer por lo menos un grupo carboxilo libre en la molécula, e incluyen ésteres complejos de dichas ácidos, contando con que tales ésteres complejos tengan por lo menos dos grupos carboxilo libres, por ejemplo en los extremos de la molécula de éster complejo.

10.- Los ácidos policarboxílicos sin saturar alfa-beta son preferentemente ácidos carboxílicos di- tri- o tetra-instaurados, incluyendo por ejemplo ácido, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, glutárico y aconítico (incluyendo los alquil-sustituídos, en especial el ácido aconítico metil-sustituído) y ácido, o mezclas de uno o más de tales ácidos o el ácido buteno-policarboxilico descrito en la Especificación de la Patente Belga 720,049. Una sustancia ácida especialmente útil que puede emplearse para preparar los compuestos surfactivos de acuerdo con el invento se obtiene mediante un proceso que comprende la pirolización de un citrato alcalino-térreo o una temperatura de 250 á 400° durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento en la alcalinidad valorable de la mezcla reactiva

15.- Los ácidos policarboxílicos sin saturar alfa-beta son preferentemente ácidos carboxílicos di- tri- o tetra-instaurados, incluyendo por ejemplo ácido, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, glutárico y aconítico (incluyendo los alquil-sustituídos, en especial el ácido aconítico metil-sustituído) y ácido, o mezclas de uno o más de tales ácidos o el ácido buteno-policarboxilico descrito en la Especificación de la Patente Belga 720,049. Una sustancia ácida especialmente útil que puede emplearse para preparar los compuestos surfactivos de acuerdo con el invento se obtiene mediante un proceso que comprende la pirolización de un citrato alcalino-térreo o una temperatura de 250 á 400° durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento en la alcalinidad valorable de la mezcla reactiva

20.- Los ácidos policarboxílicos sin saturar alfa-beta son preferentemente ácidos carboxílicos di- tri- o tetra-instaurados, incluyendo por ejemplo ácido, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, glutárico y aconítico (incluyendo los alquil-sustituídos, en especial el ácido aconítico metil-sustituído) y ácido, o mezclas de uno o más de tales ácidos o el ácido buteno-policarboxilico descrito en la Especificación de la Patente Belga 720,049. Una sustancia ácida especialmente útil que puede emplearse para preparar los compuestos surfactivos de acuerdo con el invento se obtiene mediante un proceso que comprende la pirolización de un citrato alcalino-térreo o una temperatura de 250 á 400° durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento en la alcalinidad valorable de la mezcla reactiva

25.- Los ácidos policarboxílicos sin saturar alfa-beta son preferentemente ácidos carboxílicos di- tri- o tetra-instaurados, incluyendo por ejemplo ácido, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, glutárico y aconítico (incluyendo los alquil-sustituídos, en especial el ácido aconítico metil-sustituído) y ácido, o mezclas de uno o más de tales ácidos o el ácido buteno-policarboxilico descrito en la Especificación de la Patente Belga 720,049. Una sustancia ácida especialmente útil que puede emplearse para preparar los compuestos surfactivos de acuerdo con el invento se obtiene mediante un proceso que comprende la pirolización de un citrato alcalino-térreo o una temperatura de 250 á 400° durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento en la alcalinidad valorable de la mezcla reactiva

30.- Los ácidos policarboxílicos sin saturar alfa-beta son preferentemente ácidos carboxílicos di- tri- o tetra-instaurados, incluyendo por ejemplo ácido, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, glutárico y aconítico (incluyendo los alquil-sustituídos, en especial el ácido aconítico metil-sustituído) y ácido, o mezclas de uno o más de tales ácidos o el ácido buteno-policarboxilico descrito en la Especificación de la Patente Belga 720,049. Una sustancia ácida especialmente útil que puede emplearse para preparar los compuestos surfactivos de acuerdo con el invento se obtiene mediante un proceso que comprende la pirolización de un citrato alcalino-térreo o una temperatura de 250 á 400° durante un período de tiempo hasta que se observe un aumento en la alcalinidad valorable de la mezcla reactiva



5.- va, y con preferencia hasta que queda no más de un 5 % en peso del citrato original, e hidrolizando el producto de este modo obtenido, bien antes o después de la sulfonación para obtener una sustancia ácida que posee más de tres equivalentes de ácido carboxílico, conforme se describe en dicha Especificación de Patente Británica 1.082.179.

10.- El anhídrido de tales ácidos puede emplearse donde sea obtenible. Después de la reacción con dicho agente surfactivo no iónico, uno o más de los restantes grupos de ácido carboxílico, es decir, que no son esterificados con el citado agente surfactivo no iónico y están en estado sin reaccionar, pueden neutralizarse con una base, por ejemplo, una base alcalina o una base metal alcalino-térreo, o con hidróxido amónico o --  
15.- una base de amonio cuaternario, o puede reaccionarse con un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, una amina o una amida, por medio del cual se neutraliza o hace reaccionar el 95% de los restantes grupos ácidos carboxílicos.

20.- Los ésteres surfactivos solubles en agua, de acuerdo con el invento, pueden comprender esteres complejos en los que dos o más residuos ácidos se ester-enlazan uno con otro mediante un compuesto polihidróxi, por ejemplo glicol etileno, glicol polietileno, glicol-propileno o un glicol polipropileno. Dichos esteres complejos pueden constituirse a partir de componentes ácidos policarboxílicos sin saturar antes o después de que se haya efectuado la fase de sulfonación.

25.-  
30.- Una clase preferida de esteres surfactivos según el invento, puede representarse por la fórmula general:



X - Y

en que X es

R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>

Z OOC --- C -- C --- COO

R<sub>3</sub> R<sub>4</sub>

5.-

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes, y H puede ser un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, y en el que no más de dos de los mismos pueden ser un grupo de --- (CH<sub>2</sub>-COOy); y en el que bien sea R<sub>3</sub> ó R<sub>4</sub> es hidrógeno y el otro es-

10.-

un grupo de -SO<sub>3</sub>M en el que M es un catión formador de sal; siendo Z el residuo combinado con ester, de un agente surfactivo no iónico que contiene en la molécula original por lo menos un grupo de hidroxil; siendo Y -

15.-

equivalente a H, o en los casos en los que estén presentes 2 o más grupos de Y, por lo menos uno de dichos grupos de Y es H, mientras que el o los otros grupos (s) restante (s), si los hubiera, son equivalentes a M, tal como se ha definido arriba, o un grupo alquil, por ejemplo el grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o un grupo alquilo sustituido por OH, ó X con o sin el grupo Z unido al mismo y

20.-

combinado con ester mediante un compuesto orgánico polihídrico, por ejemplo dihidrico. De este modo, los compuestos según el invento pueden ser esteres complejos que contienen residuos repetidos de ácido.

25.-

En dicha fórmula general, la posición del -SO<sub>3</sub>M y los grupos R<sub>3</sub> pueden invertirse por ser químicamente equivalentes. Además, el grupo X puede ser representado del derivado sulfonado de la sustancia ácida insaturada obtenida por el citado proceso descrito en

30.-

dicha Especificación de Patente Británica 1.082.179 y -



conforme anteriormente se ha descrito, se hace reaccionar con el grupo hidroxilo de un agente surfactivo no iónico.

5.- Para facilitar las necesarias propiedades solubles en agua a los compuestos surfactivos según el invento, los grupos sustituyentes de la molécula de los mismos se seleccionan para donar la solubilidad en agua exigida de acuerdo con principios bien conocidos para cualquier químico bien informado. Con preferencia, la sulfonación se lleva a efecto antes de la esterificación.

10.- Los agentes surfactivos hidroxilo no iónicos utilizados en la preparación de los compuestos detergentes aniónicos de acuerdo con el invento constituyen una clase bien conocida de compuestos que cuentan con las propiedades surfactivas por la presencia en la molécula de una parte hidrófoba del hidrocarburo y una parte hidrófila que contiene oxígeno.

15.- Los agentes surfactivos no iónicos que contienen uno o más grupos oxhidrilo libres que pueden emplearse para esterificar el ácido sulfónico policarboxílico para producir dicha sustancia surfactiva mejorada incluyen los descritos en el Capítulo 8 de "Agentes Surfactivos" escrito por Schwartz-Perry - Interscience Publishers Inc., Nueva York, 1949. Las clases específicas de agentes surfactivos no iónicos incluyen hidroxilo compuestos hidrofóbicos alcoxilados, por ejemplo el producto de reacción de un alcohol o fenol con más de un mol por grupo hidroxilo de óxido de etileno o propileno. Los alcoholes idóneos que así pueden alcoxilarse incluyen alcoholes alifáticos C8-C24, por ejemplo, los alcoholes grasos, alcoholes olefínicos, glicoles, B-naftol alquilizado, oxoalcoholes, eteralcoholes de eter, alcoholes se

cundarios constituidos reduciendo las cetonas obtenidas por la pirolisis de ácidos grasos parafínico sintética, polialquil ciclohexanos, constituidos por la reducción de las isoforonas correspondientes, alquil fenoles por ejemplo nonil fenol, fenoles complejos derivados de la condensación de un fenol simple con un aldehído o cetona por ejemplo condensación de alquil ciclohexano y fenol.

5.  
10.-  
15.-  
20.-  
25.-  
30.-

Los agentes surfactivos no iónicos preferidos que pueden utilizarse para esterificar las sustancia ácida de acuerdo con el invento, son el polietoxilado o polipropoxilado C8-C24 monohídrico o alifático polihídrico o alcoholes cíclicos, por ejemplo alcohol oleílico, cetílico o de estearil, alcoholes de cera y sebo, y alcoholes cíclicos tales como los naftoles, fenoles, bisfenoles, y en especial los alquil fenoles, por ejemplo, los alquil fenoles C8-C12.

Otros alcoholes que pueden emplearse incluyen los eter-alcoholes, por ejemplo, los "Carbitols" (este término responde a una marca comercial) y los "Cellsolves" (tambien es una marca registrada), y los poliglicoles, alcoholes obtenidos de azúcares y esterés parciales de los mismos, por ejemplo esterés de sorbitol, glicoles incluyendo glicoles etileno o propileno, y pentaritritol o esterés parciales del mismo.

Otros detergentes específicos no iónicos son aquellos obtenidos por la etoxilación de un producto condensado de óxido de propileno y glicol propileno, constituyendo el grupo etoxi hasta el 50% del peso total, obtenido bajo la marca registrada "Pluronio"; mediante la etoxilación de un producto condensado de etilenodiamina y óxido de propileno, los grupos etoxi constituyen



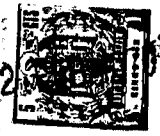
5.- del 40 al 80% del peso total; mediante la etoxilación de los alquil fenoles C6-C12 con 5 á 25 mols de óxido de etileno por mol de alquil fenol; y mediante la etoxilación de las dietanolamidas de los ácidos grasos, por ejemplo aceite de coco, aceite de palma, aceite de soja y sebo o ácidos sintéticos que se obtiene por ejemplo mediante la oxidación del petróleo.

10.- Los ésteres parciales del invento pueden obtenerse neutralizando el derivado de ácido sulfónico, del ácido policarboxílico alfa-beta que ha sido parcialmente esterificado con el grupo hidroxil contenido agente surfactivo no iónico por medio del cual únicamente se neutraliza el grupo ácido sulfónico. Si se desea, el derivado sulfonado de este modo obtenido puede ser posteriormente

15.- neutralizado o hecho reaccionar de otro modo, hasta que quede el grado exigido de equivalencia de ácido carboxílico. Mientras que los compuestos surfactivos según el invento se caracterizan por tener por lo menos un grupo ácido carboxílico libre, la citada neutralización posterior u otra reacción puede continuarse hasta que quede 20.- menos de un equivalente de ácido carboxílico, obteniéndose con ello una mezcla de compuestos surfactivos totalmente neutralizados y los compuestos surfactivos de ester parcial según el invento.

25.- La biodegeneración de los surfactantes de ester parcial según el invento es una función de la biodegeneración del agente surfactivo no iónico utilizado como agente esterificante. De este modo cuando así se emplea un agente surfactivo biodegenerable, el ester parcial resultante es totalmente biodegenerable.

30.- Los compuestos surfactivos de ester parcial según el invento pueden formularse con otros compuestos y-



sustancias para formar compuestos líquidos, de emulsión gel y polvo, para una gran diversidad de fines, incluyendo las de limpieza, humidificación, anti-espumante y otros.

5.- A título de ejemplo, se facilita la siguiente formulación general de composiciones de polvo detergente, que pueden adaptarse para empleo en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo uso doméstico e industrial:

- |      |                               |                    |        |                      |
|------|-------------------------------|--------------------|--------|----------------------|
|      | Compuesto ester surfactivo    | según el invento 2 | - 35%  | en peso              |
| 10.- | Carboxi-metil celulosa sódica |                    | 0 -5%  | en peso              |
|      | Tripolifosfato sódico         |                    | 0 -80% | en peso              |
|      | Perborato sódico              |                    | 0 -30% | en peso              |
|      | Carbonato sódico              |                    | 0 -18% | en peso              |
| 15.- | Pirofosfato sódico            |                    | 0 -20% | en peso              |
|      | Metasilicato sódico           |                    | 0 -40% | en peso              |
|      | Agua                          |                    |        | conforme se precise. |

20.- Ha de comprenderse que la formulación general que antecede no es limitadora, pudiendo aportarse otros sintetizadores y/o excipientes, incluyendo por ejemplo el sulfato sódico y componentes sulfatados o surfactivos sulfonados hasta ahora conocidos y utilizados en formulaciones comparables.

25.- Además, o alternativamente, los ésteres parciales pueden asociarse con sales tampón, por ejemplo sales ácidas orgánicas y/o sales ácidas fosfóricas. Además, o alternativamente, dichas composiciones pueden contener uno o más agentes surfactantes aniónicos o no iónicos, por ejemplo conforme se ha descrito anteriormente.

30.- Una peculiaridad de los compuestos del presente invento es su utilidad cuando se incorpora en compuestos-depuradores líquidos, es decir, soluciones acuosas o le-



5.- dhadas. Tales compuestos líquidos depuradores son especialmente icóneos para limpiar textiles. Mientras que los compuestos depuradores pueden caracterizarse por la ausencia de agentes complejos o eliminadores tales como el tripolifosfato sódico, ellos pueden incluir el tripolifosfato sódico en proporciones hasta el que convencionalmente se emplea, por ejemplo 12% en peso basado en el compuesto total, de tripolifosfato sódico.

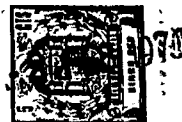
10.- En compuestos detergentes que contienen agentes surfactivos iónicos o no iónicos convencionales, existe una tendencia para que dichos agentes surfactivos se precipiten en presencia de electrolitos, por ejemplo los polifosfatos. Sin embargo, cuando los agentes surfactivos conteniendo grupo de ácido carboxílico del presente invento, se utilizan en compuestos detergentes en presencia de electrolitos, especialmente polifosfatos, la tendencia a precipitar se disminuye considerablemente.

15.- Se dan ejemplos siguientes de compuestos líquidos de acuerdo con el invento en el que los compuestos líquidos no contienen tripolifosfatos.

20.- EJEMPLOS 1-5:

25.- Se preparó una sustancia sulfo-ácida mediante la pirolisis controlada del citrato cálcico a una temperatura de 250/350°C, durante tres horas, seguido por hidrólisis y sulfonación del material ácido resultante. Se preparó 38 litros de una solución acuosa de dicho sulfo-ácido, teniendo una concentración de 10,500 miliequivalentes/litro.

30.- 40 kilos de una mezcla etoxilada de alcoholes secundario y líneal sintético C11-C-15 obtenidos haciendo reaccionar 7 mols de óxido etilónico por equivalente-hidroxí y poseyendo un valor oxhidrilo de casi 110, fue-



ton introducidos en un recipiente de reacción equipado con un agitador, conteniendo dicha solución acuosa de sustancia sulfúrica, y el contenido se hizo reaccionar agitando a una temperatura entre 60 y 90° bajo una reducida presión de casi 75 mm Hg. El agua se fué destilando continuamente bajo vacío. Después de casi tres horas, la evolución de agua cesó y la acidez del restante ácido carboxílico fué gradualmente neutralizada con una solución de hidróxido sódico, y se tomaron cinco muestras a intervalos con el grado de neutralización siguiente:

- 5.- Ejemplo 1: Grupo de ácido sulfónico solamente neutralizado.
- 10.- Ejemplo 2: 25% del equivalente restante ácido del ejemplo 1 neutralizado.
- Ejemplo 3: 50% del equivalente restante ácido del ejemplo 1 neutralizado
- 15.- Ejemplo 4: 75% del equivalente restante ácido del ejemplo 1 neutralizado.

Ejemplo 5: Sustancialmente, pero no totalmente neutralizado para producir una solución de pH 7.45. Entonces se prepararon cinco soluciones acuosas, A, B, C, D y E; cada una conteniendo exclusivamente 0,4 grm/litro de los Ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5, respectivamente.

20.- Se realizaron una serie de ensayos de lavado - utilizando como detergente cada una de dichas cinco soluciones sobre dos tipos de ensayos de muestras sucias de algodón standard, Tipo I constituyendo el llamado "U.S. TESTING COMPANY STANDARD", y el tipo II constituyendo el llamado "TEST FABRICS INC. STANDARD". El lavado fué efectuado en una máquina lavadora standard "Tergotometer" a una temperatura de 50°C, durante 15 minutos, utilizando agua con una dureza de 220 partes por millón expresado -

30.-



como  $\text{CaCO}_3$ , utilizándose la misma cuantía de solución en cada prueba. La eliminación de suciedad en cada caso fué la siguiente:

| Ejemplo | Ph de solución de lavado | Trozo de prueba Tipo I | Trozo de prueba Tipo II |
|---------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 5.- 1   | 4,05                     | 17,7                   | 35,1                    |
| 2       | 5,15                     | 17,0                   | 33,3                    |
| 3       | 5,85                     | 16,8                   | 34,9                    |
| 4       | 6,80                     | 17,7                   | 32,0                    |
| 5       | 7,45                     | 18,0                   | 31,0                    |

10.- De los resultados que anteceden ha de observarse que, empleando un detergente conteniendo únicamente el éster parcialmente sulfonado, según el invento, el rendimiento de lavado quedó sustancialmente sin afectar por el pH de la solución de lavado a valores tan bajos como 4,05

15.- (siendo debido el pH a la acidez residual de la solución-detergente utilizada), y fué en realidad comparable, bajo condiciones similares, con el efecto de lavado utilizando una solución conteniendo 5 grm/litro de detergente comercial en polvo, obtenido bajo la marca registrada "Dixan",

20.- que vende la firma Persil-Heinkel, y conteniendo como componente surfactivo una mezcla de sulfonados alquil-aril, surfactantes no iónicos y jabón.

25.- Se facilitan los ejemplos siguientes de compuestos detergentes líquidos de acuerdo con el invento y que tambien muestran el efecto mejorado de lavado obtenido mediante la incorporación al mismo de tripolifosfato sódico.



Ejemplos 7 - 15

Se prepararon 9 composiciones de detergente líquido poseyendo concentraciones distintas de ingrediente activo correspondiente al Ejemplo 5, es decir neutralizado a un pH de 7.45.

|      |           | <u>Ingrediente activo</u> | <u>Tripolifosfato sódico</u> |
|------|-----------|---------------------------|------------------------------|
| 5.-  | Ejemplo 7 | 35 grms/litro             | 0                            |
|      | 8         | 70 "                      | 0                            |
|      | 9         | 105 "                     | 0                            |
| 10.- | 10        | 35 "                      | 70 grms/litro                |
|      | 11        | 70 "                      | 70 "                         |
|      | 12        | 105 "                     | 70 "                         |
|      | 13        | 35 "                      | 140 "                        |
|      | 14        | 70 "                      | 140 "                        |
| 15.- | 15        | 105 "                     | 140 "                        |

Las composiciones detergentes líquidas así preparadas fueron totalmente transparentes excepto un pequeño depósito que fué filtrado.

La detergencia fué probada en agua corriente -- (de grifo) muy dura con una dureza de 400 ppm expresada como CaCO<sub>3</sub>, lavando los trozos de prueba Tipo I y II en una Launder -O-Meter a 85°C durante 20 minutos a una concentración de 7.5 cc/lit. de compuesto detergente líquido.

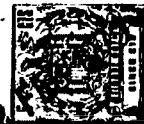
El porcentaje de eliminación de suciedad, como se ha dicho antes, fué el siguiente:

|      | <u>Ejemplo</u> | <u>Tipo I</u> | <u>Tipo II</u> |
|------|----------------|---------------|----------------|
|      | 7              | 15,6          | 25,8           |
|      | 8              | 25,0          | 32,2           |
|      | 9              | 26,5          | 34,9           |
| 30.- | 10             | 16,9          | 40,7           |
|      | 11             | 15,7          | 52,6           |
|      | 12             | 19,4          | 66,2           |
|      | 13             | 20,9          | 67,5           |
|      | 14             | 19,1          | 66,2           |
| 35.- | 15             | 21,7          | 69,1           |

374511



- De los resultados con las muestras del tipo 2, ha de observarse que un incremento en la proporción de tripolifosfato sódico en los compuestos líquidos según el invento, producían una mejora sustancial en el rendimiento de lavado en condiciones de agua dura sobre compuestos similares que no contenían tripolifosfato sódico. El ingrediente activo, de acuerdo con el invento ayuda igualmente a mantener la dureza, ya sea eliminada completa ó incompletamente por el polifosfato, en la solución.
- 5.-
- 10.- Una característica notablemente valiosa de los compuestos detergentes del presente invento es que se obtiene un efecto sinérgico tanto en las composiciones en polvo como líquidas, por la presencia en el mismo de un compuesto surfactivo no iónico, que puede ser de cualquier de los tipos anteriormente descritos. El efecto mejorado se manifiesta de por sí tanto en la elevación del punto nube de dicho compuesto surfactivo no iónico a un punto en que desaparecen, como en la mejora del efecto humectante de los compuestos que conducen a un efecto de lavado mejorado. Los agentes surfactivos no iónicos particularmente ideales para la inclusión en los compuestos de lavado, de acuerdo con el invento, son los alcoholes alifáticos etoxilados C8-C24 conteniendo de 3 a 50 grupos etoxi por molécula, por ejemplo los alcoholes primarios obtenibles bajo la marca registrada "Alfols" vendidos por Condea GmbH, que son posteriormente etoxilados para formar el surfactante no iónico requerido y los alcoholes secundarios etoxilados vendidos bajo la marca registrada "Tergitol" de la Unión Carbide. Dichos agentes surfactivos no iónicos pueden estar presentes en los compuestos líquidos ó en polvo, en proporciones del orden de 5% a 1.000%, con preferencia del 20 al 200% basado en
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



el compuesto detergente de acuerdo con el invento.

Se facilitan los ejemplos siguientes de compuestos en polvo según el invento tanto con componente surfactante no iónico como sin él.

5.-

Ejemplos 16 y 17.-

Se formuló el siguiente compuesto en polvo (ejemplo 16) siendo todas las proporciones en peso:

|      |                                   |     |
|------|-----------------------------------|-----|
|      | Compuesto detergente de ejemplo 1 | 4%  |
|      | Tripolifosfato sódico             | 35% |
| 10.- | Perborato sódico                  | 20% |
|      | Silicato sódico                   | 5%  |
|      | Subfato sódico                    | 15% |
|      | Resto agua.                       |     |

15.-

Se formuló (ejemplo 17) una posterior composición en polvo conteniendo todos los componentes del ejemplo 16 junto con el 2% de alcoholes secundarios alifáticos etoxilados C11-C15 conteniendo 7 grupos etoxi por molécula, y obtenibles bajo la marca registrada "Tergitol - 15S-7".

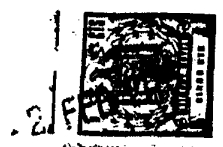
20.-

Los ejemplos 16 y 17 fueron ensayados lavando muestras sucias de algodón standard tipo I y II, conforme se ha descrito anteriormente.

25.-

El lavado fué efectuado tanto en una máquina lavadora Launder-O-Meter a 85°C durante 20 minutos como en una máquina lavadora Terg-O-Meter a 50°C durante 15 minutos, utilizando en ambos tipos de máquina, agua con una dureza de 220 partes por millón expresado como CaCO<sub>3</sub> y 5-grs/lt. de los polvos de los ejemplos 16 y 17, La eliminación de suciedad fué comparada con un polvo de lavado detergente pesado comercial obtenido bajo la marca registrada "Dash" vendido por Procter & Gamble conteniendo 18-20% de material surfactivo total, comprendiendo una mezcla de s

30.-



sulfonatos alquil/aril, sulfatos de alcoholes grasos, un surfactante no iónico y jabón.

Los resultados fueron los siguientes, expresados como % de eliminación de suciedad:

|     |                |               |                |               |                 |
|-----|----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| 5.- | Aunder-O-Meter |               | Terg-O-tometer |               |                 |
|     | <u>Tipo 1</u>  | <u>Tipo 2</u> | <u>Tipo 1</u>  | <u>Tipo 2</u> |                 |
|     | 19,10          | 70,60         | 24,50          | 48,60         | Ejemplo 16      |
|     | 32,00          | 76,30         | 32,30          | 53,10         | Ejemplo 17      |
|     | 26,20          | 70,40         | 28,70          | 53,50         | Polvo comercial |

10.- Ha de apreciarse que el polvo del ejemplo 17 con teniendo surfactante no iónico en asociación con el compuesto detergente, de acuerdo con el invento, proporcionó una considerable mejora en el rendimiento de lavado sobre el ejemplo 16.

15.- A continuación se facilitan los ejemplos 18 y 19 respectivamente de un compuesto detergente, de acuerdo con el invento, derivados de un ester-complejo de la sustancia ácida obtenida pirolizando un citrato alcalinotérreo de acuerdo con la indicada especificación de patente británica 1.082.179 como se ha mencionado anteriormente, estando derivado el ester-complejo de dicho material ácido, dietileno glicol y un alcohol primario alifático, y de un compuesto en polvo conteniendo dicho compuesto detergente junto con un agente surfactivo no iónico.

25.- Ejemplo 18.-

500 ml. de una solución acuosa de material sulfoácido teniendo una concentración ácida de 12.500 miliequivalentes/litro y obtenida por la pirólisis controlada de citrato cálcico a una temperatura inicial de 250°C hasta una temperatura final de 350°C en casi 3 horas seguido por hidrólisis y sulfonación del material ácido resultante, y 126.5 grs. de dietilenoglicol, fueron introducidos en un -



- recipiente de reacción equipado con un agitador y hecho reaccionar allí agitando a una temperatura entre 60 y 100°C bajo una presión reducida de casi 150 mm Hg. El agua fué destilada y después de casi 2 horas cesó la evolución (desprendimiento) de agua. El contenido del reactor se mantuvo entonces bajo presión reducida y se calentó hasta que la acidez restante había decrecido a casi el 60% de su valor inicial. Seguidamente se introdujo en el reactor 721 gramos de un alcohol primario alifático sintético C12Cl8 etoxilado, obtenido haciendo reaccionar nueve moles de óxido de etileno por equivalente oxhidrilo y poseyendo un valor oxhidrilo de casi 92.5. El contenido se hizo reaccionar de nuevo bajo presión reducida de casi 150 mm Hg a una temperatura de 90 a 100°C durante 3 horas aproximadamente hasta que la acidez restante había decrecido a casi el 40% de su valor inicial. El ácido sulfónico restante y las funciones de carboxilo libre del sulfo-ester ácido complejo viscoso resultante fueron entonces neutralizadas con solución de hidróxido-sódico diluido hasta un pH de 8.0, quedando sin neutralizar uno ó más grupos carboxilos por molécula, de acuerdo con el invento.
- 5.-
  - 10.-
  - 15.-
  - 20.-

El sulfo-ester complejo obtenido era un líquido altamente viscoso pardo-amárido, totalmente soluble y que poseía notables propiedades surfactantes como se demuestra en el ejemplo 19.

Ejemplo 19.-

La sustancia sulfo-ácida ester del ejemplo 18 fué formulada con excipientes/sintetizadores en un polvo de lavar altamente eficaz de la siguiente composición, siendo todas las partes en peso:



|  |       |
|--|-------|
| Material surfactivo del ejemplo 18..   | 5 %   |
| Agente surfactivo no iónico auxiliar<br>obtenido bajo el nombre comercial de<br>'Tergitol S-7' ..... | 2 %   |
| Tripolifosfato sódico .....  | 35 %  |
| Perborato sódico .....   | 20 %  |
| 5.- Silicato sódico .....  | 7,5 % |
| Sulfato sódico .....   | 15 %  |
| Agua .....   | resto |

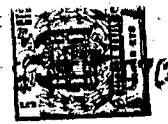
10.- El rendimiento de lavado de este compuesto en polvo fué comparado con un polvo comercial obtenido bajo la marca registrada "SKIP" vendido por Unilever, y conteniendo sulfonatos de alquil"aril, sulfatos de alquil, surfactantes no iónicos y jabones, ..... conteniendo 18-20% activos. Los polvos fueron ensayados lavando -- muestras sucias de algodón standard tipo I y II, conforme se ha descrito anteriormente.

15.- El lavado fué llevado a efecto en una Launder-0-Meter a 85°C durante 20 minutos y en una Terg-0-tometer a 50°C durante 15 minutos, utilizando en ambos casos, agua -- con una dureza de 220 ppm expresado como CaCO<sub>3</sub>, y una concentración de 5 grs/l de dichos polvos.

20.- Los rendimientos, expresados como % de eliminación de suciedad, fueron los siguientes:

|      | Launder-0-meter |               | Terg-0-tometer |               |                 |
|------|-----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
|      | <u>Tipo I</u>   | <u>Tipo 2</u> | <u>Tipo 1</u>  | <u>Tipo 2</u> |                 |
| 25.- | 25,7            | 73.5          | 28.2           | 45.8          | ejemplo 19      |
|      | 19.1            | 61.1          | 18.4           | 47.7          | Polvo comercial |

30.- La solución de lavado del Ejemplo 19 fué limpia- (no viscosa) al disolverse el polvo, mientras que la solución de lavado conteniendo el detergente comercial, resultó turbia de apariencia y floculada a temperatura elevadas.



Se facilitan los ejemplos 20, 21 y 22, que siguen respectivamente de un compuesto detergente de acuerdo con el invento, derivado del alfa-beta ácido dicarboxílico y un agente surfactivo no iónico; y a composiciones en polvo conteniendo dicho compuesto, ambos con y sin surfactante no iónico.

EJEMPLO 20.-

500 ml. de ácido sulfosuccinico obtenidos por la sulfonación del ácido maleico y teniendo una concentración ácida de 12.525 miliequivalentes/litro y 1242 grs. de nonil fenol etoxilado obtenidos haciendo reaccionar 8.5 mols. de óxido de etileno por equivalente oxhidrilo y teniendo un valor oxhidrilo de casi 94.3, fueron introducidos en un recipiente de reacción equipado con un agitador y hecho reaccionar allí agitando a una temperatura de 60° a 100° C bajo una presión reducida de casi 150 mm Hg. El agua fué destilada y la evolución (desprendimiento) de agua cesó después de tres horas, manteniéndose el contenido del reactor durante un corto tiempo bajo presión reducida hasta que la acidez restante había decrecido hasta casi 2/3 de su valor inicial.

La función ácido sulfónico y la restante función carboxilo libre del sulfo-ester ácido viscoso resultante fueron entonces parcialmente neutralizados con solución de hidróxido sódico diluido hasta un pH de 8.0 para obtener un ester acido, según el invento. El producto obtenido fué un líquido viscoso ligeramente amarillo que era completamente soluble en agua y poseía propiedades surfactantes con forme se demuestra en los Ejemplos 21 y 22.

EJEMPLO 21.-

Se formuló el compuesto en polvo siguiente, siendo todas las proporciones en peso:

374511



|     |   |       |
|-----|---|-------|
| 5.- | Compuesto surfactivo preparado como se describe ..... | 8 %   |
|     | Tripolifosfato sódico .....                           | 35 %  |
|     | Perborato sódico .....                                | 20 %  |
|     | Silicato sódico .....                                 | 5 %   |
|     | Sulfato sódico .....                                  | 15. % |
|     | Resto agua .....                                      |       |

EJEMPLO 22.-

10.- Se formuló un compuesto en polvo, conteniendo - todos los componentes del Ejemplo 21, junto con 2% de --- "Tergitol 15S7".

15.- El rendimiento de lavado de los compuestos en - polvo de los Ejemplos 21 y 22 fué comparado lavando mues- tras sucias de algodón tipos I y II conforme ha descrito- anteriormente en una máquina lavadora Launder-O-Meter y - Terg-O-Tometer bajo las condiciones indicadas en el Ejem- plo 19, y comparadas con el rendimiento de lavado de un - polvo detergente comercial obtenido bajo la marca regis- trada "Dasch"

20.- Los resultados expresados como porcentaje de -- eliminación de suciedad fueron los siguientes:

|      | Launder-O-Meter |               | Terg-O-tometer |               |                 |
|------|-----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
|      | <u>Tipo I</u>   | <u>Tipo 2</u> | <u>Tipo 1</u>  | <u>Tipo 2</u> |                 |
| 25.- | 16,6            | 71,9          | 29,9           | 58,0          | Ejemplo 21      |
|      | 21.2            | 69.9          | 30.5           | 59.4          | Ejemplo 22      |
|      | 22.0            | 70.0          | 26.0           | 54.8          | Polvo comercial |

30.- De los resultados mostrados en la Tabla se apre- ciará que mientras se obtuvieron resultados excelentes uti- lizando el polvo del ejemplo 21 de acuerdo con el invento, la presencia de un surfactante no iónico en tales compues- tos mejora aún más el rendimiento de lavado.

Se facilita el Ejemplo siguiente de un compuesto detergente de acuerdo con el invento, derivado del ácido tetracarboxílico.



EJEMPLO 23.-

500 ml. de una solución acuosa de ácido sulfotricarbálico obtenidos por la sulfonación del ácido aconítico y teniendo una concentración ácida de 11.000 miliequivalentes/litro, y 698 grs. de un alcohol C11-C15 secundario sintético etoxilado teniendo 7 mols de óxido de etileno por equivalente oxhidrilo y poseyendo un valor oxhidrilo de casi 110.4 obtenido bajo la marca registrada "Tergitol 15S7" de la Unión Carbida Corp., fueron introducidos en un recipiente de reacción equipado con un agitador y el contenido hecho reaccionar mediante agitación a una temperatura entre 60 y 100° bajo presión reducida de casi 150 mm Hg.

Después de tres horas, la destilación de agua fué virtualmente total y el contenido del reactor se mantuvo durante un corto tiempo bajo presión reducida y calentado hasta que la acidez restante había decrecido a casi 3/4 de su valor inicial.

El sulfo-éster ácido viscoso resultante, se neutralizó después gradualmente con solución de hidróxido sódico diluido hasta un pH de 8.0, quedando sin neutralizar una ó más funciones carboxilo, según el invento.

El mono-éster del ácido sulfotricarbálico así obtenido era soluble en agua, proporcionando una solución de color paja y poseyendo propiedades surfactantes.

Se facilita el Ejemplo comparativo siguiente, para demostrar la mejora en el efecto de lavado obtenido por el empleo de sustancias surfactantes según el invento, sobre el semi-éster del ácido sulfosuccínico aludido en el presente, al mencionar la especificación de patente alemana 1.273.670.



EJEMPLO 24 y 25. (De acuerdo con el invento)

5.- Se obtuvo un material ácido sulfopolicarboxílico mediante la pirolísis controlada del citrato cálcico des de una temperatura de 250°C a una temperatura final de -- 350°C durante un periodo de tiempo de tres horas, seguido por la hidrólisis y consiguiente sulfonación del material ácido, según la Especificación de Patente .....

10.- Se preparó una solución acuosa de dicho material ácido, teniendo una concentración ácida de 12.500 - miliequivalentes/litro, y se introdujo en un depósito de reacción equipado con un agitador, junto con 573 grms. - de alcoholes C12-C14 etoxilados conteniendo 6 grupos etoxi por molécula. El contenido del recipiente de reacción fué calentado mientras se agitaba a una temperatura de - 15.- 60° a 100°C bajo una presión reducida de casi 150 mm. Hg. Durante la reacción, se desprendió agua durante tres horas aproximadamente, y fué eliminada por destilación. El contenido del recipiente de reacción fué mantenido entonces a la temperatura de reacción hasta que la acidez restante decreció a casi el 80% de su valor inicial. La acidez restante se neutralizó entonces parcialmente con hidróxido sódico diluido hasta un pH de 5.

20.- La sustancia ester sulfopolicarboxilica resultante fué incorporada en dos polvos detergentes de las - 25.- formulaciones siguientes, siendo todos los porcentajes - en peso:

|   | <u>Ejemplo 24</u> | <u>Ejemplo 25</u> |
|---|-------------------|-------------------|
| 30.- -Ester sulfopolicarboxílico de acuerdo con el invento. | 5%                | 5%                |
| -Agente surfactivo no iónico (Tergitol 15S7).....           | -                 | 2%                |
| -Tripolifosfato sódico.....                                 | 35%               | 35%               |
| -Perbórate Sódico .....                                     | 20 %              | 20 %              |

|                  |     |          |
|------------------|-----|----------|
| -Silicato sódico | 5 % | 5 %      |
| -Sulfato sódico  | 20% | 20% 2 FB |
| Resto agua       |     |          |



5.- Ha de apreciarse que la única diferencia entre los Ejemplos 24 y 25 está en la presencia de 2% de agente surfactivo no iónico en el Ejemplo 25,

10.- El rendimiento de lavado de los Ejemplos 24 y 25 fué comparado con dos polvos A y B, respectivamente. Los polvos A y B diferían de los Ejemplos 24 y 25 en el hecho de que en vez del agente surfactivo de acuerdo con el invento, se incorporó 5% de la sal sódica del semi-

15.- ter de ácido sulfosuccinico con un alcohol lauril etoxilado conteniendo casi 6 grupos etoxi por molécula, y obtenido bajo la marca registrada "Steinabol SBSA-P30, vendido por Rewo Chemische Fabrik GmbH. Este compuesto está de acuerdo con la fórmula general de la especificación de patente alemana 1.278.670, a la que anteriormente se ha hecho mención.

20.- Los cuatro polvos fueron utilizados en ensayos de lavado llevados a cabo en una máquina lavadora Laun-- der-O-Meter a 85°C durante 20 minutos, utilizando agua - corriente de una dureza de 200 ppm, expresada como CaCO<sub>3</sub>. Se utilizaron muestras sucias de algodón standard tipos- I y II conforme se ha descrito anteriormente.

25.- Los resultados expresados en términos de por-- centaje de eliminación de suciedad, fueron como sigue:

|                 | <u>Tipo I</u> | <u>Tipo II</u> |
|-----------------|---------------|----------------|
| Ejemplo 24      | 15.7          | 67.1           |
| Polvo A         | 13.6          | 62.1           |
| 30.- Ejemplo 25 | 28.1          | 78.4           |
| Polvo B         | 19.5          | 70.0           |



De estos resultados ha de deducirse que los -  
compuestos en polvo conteniendo material surfactivo deri-  
vado del ácido sulfopolicarboxílico, de acuerdo con el -  
invento teniendo algunos grupos ácidos reaccionaban con-  
5.- el alcohol etoxilado y teniendo grupos carboxilo libres-  
presente son superiores a los que contienen material sur-  
factivo en los que se hace reaccionar ácidos sulfopoli-  
carboxílicos con alcohol etoxilado similar, pero que no-  
10.- tienen presente grupos de ácido libre, y además los com-  
puestos conteniendo una pequeña proporción de agentes --  
surfactivos no iónicos libre son sustancialmente mejores  
que los compuestos comparables que no contienen agentes-  
surfactivos.

Como es fácilmente comprensible para los enten-  
15.- didos en la materia, podrán ser introducidas cuantas mo-  
dificaciones se consideren necesarias para un mejor lo-  
gro de los fines del invento, siempre que no se altere la  
esencialidad del mismo, y cuya descripción ha sido faci-  
litada a título informativo y no limitativo, debiéndose-  
20.- interpretar los conceptos expuestos en su más amplia - -  
acepción.

#### N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del ob-  
jeto de la presente solicitud, se declara de propia y nue-  
25.- va invención, lo contenido en las siguientes

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Perfeccionamiento introducidos en la obten-  
ción de sustancias surfactantes susceptibles de actuar co-  
mo agentes depuradores en medios ácidos o como agentes hu-  
mectantes y dispersantes, conteniendo un agente, soluble-  
30.- en agua, surfactivo, que consta de una sal de sulfonato -

374511



de un ester, siendo dicho ester de un alfa-beta polycarboxílico sin saturar con un agente surfactivo, no iónico que contenga un grupo hidroxilo en donde dicho grupo de sulfonato se ha formado por dicha unión doble alfa-beta, caracterizados por el hecho de que dicho ester de sulfonato contiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico libre.

5.- 2º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 1, caracterizados por el hecho de que dicho ácido polycarboxílico sin saturar es un ácido dicarboxílico sin saturar alfa-beta.

10.- 3º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizados por el hecho de que dicho ácido polycarboxílico sin saturar es un ácido tricarboxílico sin saturar alfa-beta.

15.- 4º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 1, caracterizados por el hecho de que dicho ácido polycarboxílico sin saturar es un ester complejo de un compuesto polihidroxílico y de un ácido polycarboxílico sin saturar, y que tiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico libre.

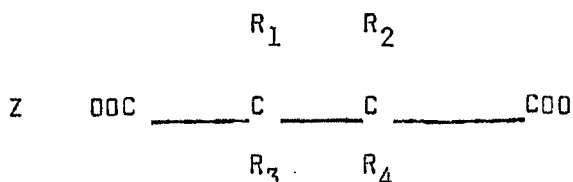
20.- 5º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes hu-



humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 1, caracterizados por el hecho de que el ester de sulfonato responde a la fórmula general.



5.- en la que X es



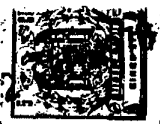
10.- donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser iguales o diferentes, y H puede ser un grupo alquílico  $C_1-C_3$ , y en el que no más de dos de los mismos pueden ser un grupo de  $-(CH_2-COOY)$ ; y en el que bien sea  $R_3$  ó  $R_4$ , es hidrógeno y el otro es un grupo de  $SO_3M$  en el que M es catión formador de sal; siendo Z el residuo combinado con ester, de un agente surfactivo,

15.- no iónico que contiene en la molécula original por lo menos un grupo hidroxilo; siendo Y equivalente a H, o en los casos en los que estén presentes 2 ó más grupos de Y, por lo menos uno de dichos grupos de Y es H, mientras que el o los grupos (s) restante(s), si los hubiera, son equivalentes a

20.- M tal como se ha definido arriba, o un grupo alquílico por ejemplo el grupo alquílico  $C_1-C_{20}$ , o un grupo alquílico -- substituido por OH, o X con o sin el grupo Z unido al mismo y combinado con ester mediante un compuesto orgánico polihídrico, por ejemplo dihidrico.

25.- 62.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 1, caracterizados por hecho de que se obtiene dicho ácido-

30.- policarboxílico sin saturar mediante un proceso que comprende el calentamiento de una sal de ácido de tierra alca

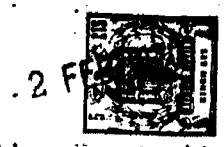


lina, de ácido cítrico, a una temperatura que oscila entre 250 y 400° durante un periodo de tiempo hasta que se observa un aumento de la alcalinidad tratable de la mezcla de reacción, así como la hidrolización del producto obtenido de esta forma, antes o después de la sulfonación del mismo, al correspondiente ácido.

5.- 7º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 6, caracterizados por el hecho de que dicho ácido se reacciona con un compuesto polihidroxico con objeto de formar un complejo de ester que contiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico libre.

10.- 8º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizados por que una parte de los grupos de ácido carboxílico libre presente después de la reacción de dicho ácido policarboxílico (bien sea antes o después de la sulfonación del mismo) con dicho agente surfactivo, no-iónico, ha sido neutralizado con una base o esterificada con un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

15.- 9º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes-humectantes y dispersantes, caracterizados por el hecho de que se prepara una mezcla de compuestos surfactivos que contiene un ester de sulfonato conforme a la reivindicación 8, y que comprende la reacción de una sal de sulfonato, soluble en agua, de un ester conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o del correspondiente es-



ter de ácido sulfónico; con una base metálica en proporción tal que se neutraliza hasta un 95% de los equivalentes de ácido carboxílico libre presentes.

- 5.- 10<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes, caracterizados por el hecho de que se prepara una mezcla de compuestos surfactivos que contienen un ester de sulfonato conforme a la reivindicación 8, comprendiendo dicho proceso la reacción de una sal sulfónica, soluble en agua, de un ester según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con una base neutralizada que comprende hidroxido amónico, una base de amonio cuaternario, una amina o amida, o con un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, por medio del cual se reacciona hasta un 95 % de los equivalentes de ácido carboxílico libre presentes.

- 20.- 11<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes, según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizados por el hecho de formarse un compuesto de polvo detergente, que comprenda por lo menos un ester de sulfonato y uno o más agentes de formación y/o de relleno.

- 25.- 12<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes, y dispersantes, según se reivindica en el punto 11, caracterizados por el hecho de contener entre 5 y 1000% por peso, con base a dicho ester de sulfonato, de un agente surfactivo no-iónico.

- 30.- 13<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar



2

como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes, según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizados por formarse un compuesto de detergente líquido que comprende un medio acuoso y por lo menos un ester de sulfonato como ha sido reivindicado, conteniendo entre 5 y 1000% por peso a base de dicho ester de sulfonato, de un agente surfactivo no iónico.

5.-

14º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes, según se reivindica en el punto 13, caracterizados porque se incluye también el tripolifosfato sódico, en una proporción hasta el límite de solubilidad en el mismo.

10.-

15.-

15º.- Perfeccionamientos introducidos en la obtención de sustancias surfactantes susceptibles de actuar como agentes depuradores en medios ácidos o como agentes humectantes y dispersantes.

20.-

Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de la presente memoria se reivindica en su nota y se representa a título de ejemplo en las adjuntas hojas.

Esta memoria consta de treinta y dos hojas foliadas y mecanografiadas a dos espátios y por una sola de sus caras.

25.-

Madrid,

12 FEB 1971

*M. S. S. S.*

374511