



402207

Int. Cl.:	CAD
-----------	-----

Nº 402.207.

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, Holanda.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
 DE COMPUESTOS POLICARBOXILICOS REFORZANTES  
 DE LA DETERGENCIA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 139.225 del 30-4-71

anr,

402207



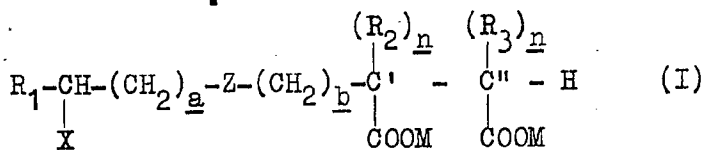
1           Esta invención se refiere a un procedimiento para la pre-  
paración de detergentes y en particular a un procedimiento pa-  
ra la preparación de compuestos reforzantes de la detergencia.

5           En los últimos años, se han realizado estudios rela-  
tivos a los problemas de la eutroficación, que puede ser de-  
finida como un proceso natural de enriquecimiento de las  
aguas con nutrientes, como fósforo y nitrógeno, a ritmo len-  
to. La eutroficación puede ser perjudicial ya que puede pro-  
ducir un aumento del desarrollo de las algas y espumas algá-  
ceas que son antiestéticas, olorosas y desagradables y obtu-  
ran los filtros de las plantas de tratamiento. Se ha postu-  
lado que diversas actividades humanas han acelerado el pro-  
ceso. Los factores que contribuyen a la eutroficación de  
los lagos, ríos y estuarios son el desagüe natural, el drena-  
je agrícola, las aguas subterráneas, la precipitación, las  
10           aguas residuales y los efluyentes de desechos. Se ha postu-  
lado que los reforzantes de la detergencia que contienen  
fósforo, presentes en las composiciones detergentes conven-  
cionales, pueden ser un factor en la eutroficación y, por  
lo tanto, cualquier sustituyente que no contenga fósforo  
15           puede reducir hasta cierto punto el problema de la eutrofi-  
cación. Por lo tanto, los expertos en la técnica han emplea-  
do una gran cantidad de tiempo y dinero para encontrar mate-  
riales adecuados que sustituyan parcial o totalmente a los  
reforzantes de fosfato existentes en las composiciones de-  
20           tergentes.

25           De acuerdo con esta invención, un procedimiento para  
la preparación de una composición detergente comprende un  
compuesto activo detergente y un reforzante de la detergen-  
cia de fórmula general:  
30

402207

1



5

10

15

20

25

30

donde R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxilo (-COOM) o un grupo fenilo; n es 0 ó 1; cuando n es 1, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos metilo o grupos carboximetilo (-CH<sub>2</sub>COOM); cuando n es 0, entre los átomos de carbono C' y C'' se encuentra un doble enlace; X es un grupo carboxilo (-COOM), un grupo sulfato (-OSO<sub>3</sub>M) o un grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub>M); a es 0, 1 ó 2; b es 0 ó 1; Z es un grupo ligante bivalente -O-, -S-, -NH- o -NR<sub>4</sub>- donde R<sub>4</sub> es un grupo alquilo o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo carboximetilo (-CH<sub>2</sub>COOM), con la condición de que cuando Z es -O-, a debe ser 0, X debe ser un grupo carboxilo (-COOM) y R<sub>1</sub> no puede ser un átomo de hidrógeno cuando R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son átomos de hidrógeno y b es 0; y M es un catión de metal alcalino, amonio, o amonio sustituido. Los cationes amonio sustituido son muy conocidos en la técnica y están representados, por ejemplo, por morfolinio, alquilamonio, mono-, di- y tri-alcanolamonio y tetra-alquilamonio. Naturalmente, si no se desea la presencia de nitrógeno en el compuesto reforzante de la detergencia, deben utilizarse los cationes de metales alcalinos.

En la Tabla I dada a continuación se encuentran ejemplos de reforzantes específicos de la detergencia que pueden ser utilizados de acuerdo con esta invención, puestos en forma de los grupos sustituyentes en la fórmula (I) anterior.

402207

402207



1

Compuesto reforzante de la detergencia

Grupos sustituyentes en la fórmula (I)

	R <sub>1</sub>	X	a	Z	b	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C' Y C''	R <sub>4</sub>
1. Lactoxisuccinato trisódico	CH <sub>3</sub>	COOM	0	oxi	0	H	H	enlace sencillo	--
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
2. 2-Gluconoxisuccinato trisódico	Polihidro xilicilo (CA)	COOM	0	oxi	0	H	H	"	--
$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad \quad   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
3. Carboximetiltiosuccinato trisódico	H	COOM	0	S	0	H	H	"	--
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
4. Carboximetilaminosuccinato trisódico	H	COOM	0	NH	0	H	H	"	--
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
5. Sarcosinilsuccinato trisódico	H	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{CH}_3 \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
6. N-(2-Carboxietil)aspartato trisódico	H	COOM	1	NH	0	H	H	enlace sencillo	--
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
7. N-(2-Sulfoetil)aspartato trisódico	H	SO <sub>3</sub> M	1	NH	0	H	H	"	--
$\begin{array}{c} \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									
8. Carboximetiloximalato trisódico	H	COOM	0	oxi	0	--	--	doble enlace	--
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$									

5

10

15

20

25

30

402207

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA I

Compuesto reforzante de la detergencia

Grupos

	R <sub>1</sub>	X
1. Lactexisuccinato trisódico	CH <sub>3</sub>	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{CH} & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
2. 2-Gluconoxisuccinato trisódico	Polihidro xialgúilo (C <sub>4</sub> )	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH} & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
3. Carboximetiltiosuccinato trisódico	H	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{S} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
4. Carboximetilaminosuccinato trisódico	H	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{NH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
5. Sarcosinilsuccinato trisódico	H	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{N} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & &   & &   & &   \\ \text{COONa} & & \text{CH}_3 & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
6. N-(2-Carboxietil)aspartato trisódico	H	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} & - & \text{CH}_2 \\   & &   & &   \\ \text{COONa} & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
7. N-(2-Sulfoetil)aspartato trisódico	H	SO <sub>3</sub> M
$\begin{array}{ccccccc} \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} & - & \text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		
8. Carboximetiloximaleato trisódico	H	COOM
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{O} & - & \text{C} & = & \text{CH} \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$		

402207



TABLA I

Grupos sustituyentes en la fórmula (I)

R <sub>1</sub>	X	a	Z	b	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C' y C''	R <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	CCOM	0	oxi	0	H	H	enlace <u>sen</u> cillo	-
Polihidro xialqñilo (C <sub>4</sub> )	CCOM	0	oxi	0	H	H	"	-
H	CCOM	0	S	0	H	H	"	-
H	CCOM	0	NH	0	H	H	"	-
H	CCOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>3</sub>
H	CCOM	1	NH	0	H	H	enlace sencillo	-
H	SO <sub>3</sub> M	1	NH	0	H	H	"	-
H	CCOM	0	oxi	0	-	-	doble <u>en</u> lace	-

402207

402207

-2 SEP 1971

- 5 -

TABLA I (continuación)

Compuesto reforzante de la detergencia	Grupos sustituyentes en la fórmula (I)									
	R <sub>1</sub>	X	a	Z	b	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C' y C''	R <sub>4</sub>	
9. α-Carboximetiloxi-β-carboximetilsuccinato tetrasódico	H	COOM	0	oxi	0	H	CH <sub>2</sub> COOM	enlace sencillo	-	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
10. N-bis(Carboximetil)aspartato tetrasódico	H	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>2</sub> COOM	
$\begin{array}{c} (\text{NaOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
11. Partronoisuccinato tetrasódico	COOM	COOM	0	oxi	0	H	H	"	-	
$\begin{array}{c} (\text{NaOOC})_2\text{CHOC} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
12. Carboximetiloximetilsuccinato trisódico	H	COOM	0	oxi	1	H	H	"	-	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
13. α-Carboximetiloxi-β-metilsuccinato trisódico	H	COOM	0	oxi	0	H	CH <sub>3</sub>	"	-	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CHCH}_3 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
14. [(1-Carboxi)undecil]oxisuccinato trisódico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	COOM	0	oxi	0	H	H	"	-	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
15. N-(3-Carboxipropil)aspartato trisódico	H	COOM	2	NH	0	H	H	"	-	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										
16. N-(2-Hidroxi)etil-N-carboximetilaspartato trisódico	H	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$										

1

5

10

15

20

25

30

402207

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA I (continuaci

Compuesto reforzante de la detergencia		R <sub>1</sub>	X	a
9.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	0
10.	$\begin{array}{ccccccc} (\text{NaOOCCH}_2)_2\text{N} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & &   & &   \\ \text{COONa} & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	0
11.	$\begin{array}{ccccccc} (\text{NaOOC})_2\text{CH} & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	COOM	COOM	0
12.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & &   & &   \\ \text{COONa} & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	0
13.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CHCH}_3 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	0
14.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH} & - & \text{O} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	COOM	0
15.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & (\text{CH}_2)_2 & - & \text{NH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	2
16.	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} & & & & & & \\ & &   & & & & & & \\ \text{CH}_2 & - & \text{N} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & &   \\ \text{COONa} & & & & \text{COONa} & & \text{COONa} \end{array}$	H	COOM	0

402207



BIA I (continuación)

Grupos sustituyentes en la fórmula (I)

	X	a	Z	b	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C' y C''	R <sub>4</sub>
	COOM	0	oxi	0	H	CH <sub>2</sub> COOM	enlace sencillo	-
	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>2</sub> COOM
	COOM	0	oxi	0	H	H	"	-
	COOM	0	oxi	1	H	H	"	-
	COOM	0	oxi	0	H	CH <sub>3</sub>	"	-
(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	COOM	0	oxi	0	H	H	"	-
I	COOM	2	NH	0	H	H	"	-
I	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H	"	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH

402207



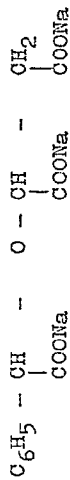
TABLA I (continuación)

402207

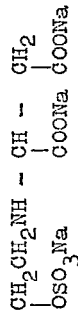
Grupos sustituyentes en la fórmula (I)

Compuesto reforzante de la detergencia	R <sub>1</sub>	X	a	Z	b	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	C' y C''	R <sub>4</sub>
--	----------------	---	---	---	---	----------------	----------------	----------	----------------

17. Mandeloxisuccinato trisódico



18. N-(2-Sulfatoetil)aspartato trisódico



C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOM	0	oxi	0	H	H	H	enlace sen cillo	--
H	OSO <sub>3</sub> H	1	NH	0	H	H	H	"	--

1

5

10

15

20

25

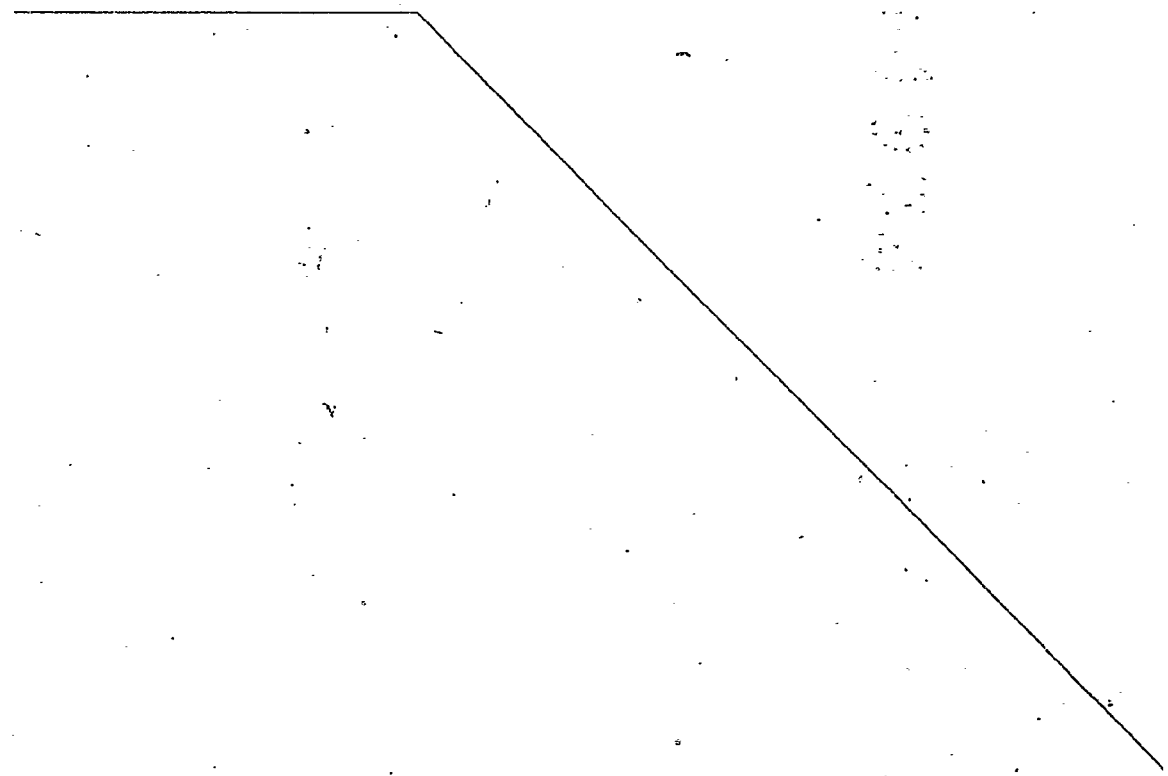
30

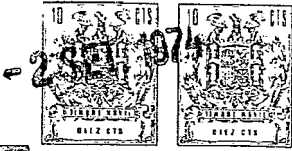
402207

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA I (continuación)

Compuesto reforzante de la detergencia	Grupos s		
	R <sub>1</sub>	X	a
17. Mandeloxisuccinato trisódico $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{O} - \underset{\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOM	0
18. N-(2-Sulfatoetil)aspartato trisódico $\underset{\text{OSO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}}} - \underset{\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$	H	OSO <sub>3</sub> H	1



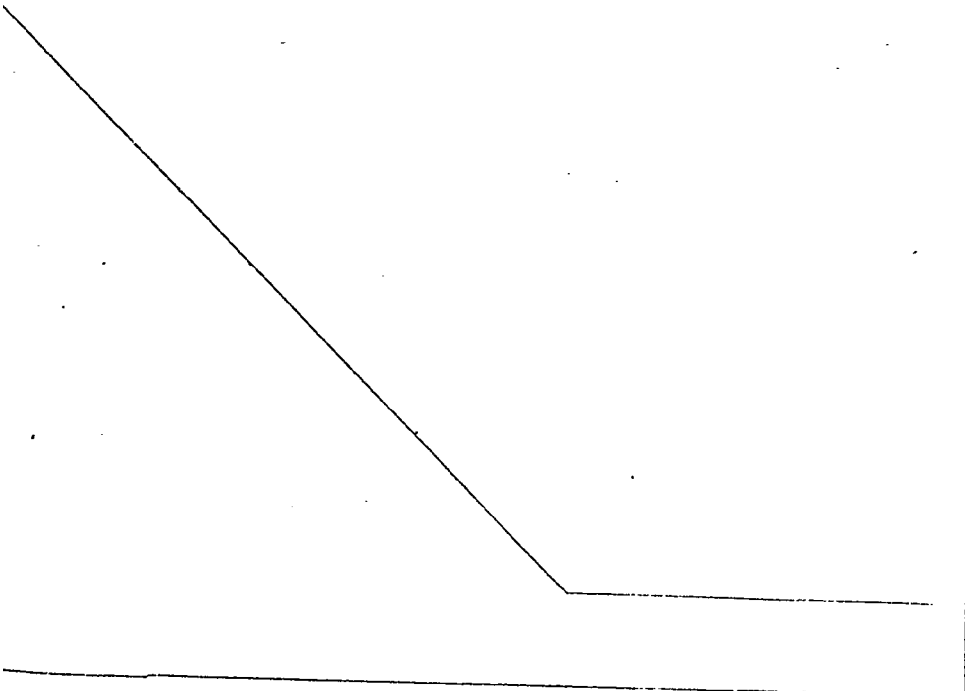


402207

I (continuación)

Grupos sustituyentes en la fórmula (I)

<u>X</u>	<u>a</u>	<u>Z</u>	<u>b</u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>C' y C''</u>	<u>R<sub>4</sub></u>
COOM	0	oxi	0	H	H	enlace sen- cillo	-
OSO <sub>3</sub> H	1	NH	0	H	H	"	-



402207



1           La mayoría de los compuestos reforzantes de la deter-  
gencia de esta invención son compuestos nuevos, pero algunos  
de ellos, que nosotros sepamos, han sido sugeridos en la téc-  
nica anterior, a saber el ácido carboximetiltiosuccínico des-  
5           crito en The Journal of Organic Chemistry Vol. 27 págs.  
3140-6 (1962) por Zienty y colaboradores; ácido carboximetil-  
oximetilsuccínico, descrito en The Chemical Abstracts, Vol.  
49, pág. 4638 (f) (1955); ácidos N-carboximetil- y N,N-bis-  
(carboximetil)-aspárticos, descritos en Chemical Abstracts,  
10           Vol. 50, pág. 14540e; ácido N-β-carboxietilaspártico, des-  
crito en Chemical Abstracts, Vol. 50, pág. 11356f y ácido  
β-carboximetil-tio-tricarbalílico, descrito en la patente  
estadounidense nº 2.797.231. Sin embargo, ninguno de estos  
compuestos ha sido sugerido como reforzante de la detergen-  
15           cia para uso en una composición detergente.

          Las composiciones detergentes comprenden esencialmen-  
te uno o más compuestos activos detergentes aniónicos, no  
iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o mezclas de los mismos,  
además de los reforzantes de la detergencia.

20           Los compuestos activos detergentes sintéticos que  
pueden ser utilizados en el procedimiento de esta invención.  
son preferiblemente compuestos activos detergentes anióni-  
cos, que son fácilmente asequibles y relativamente baratos,  
así como sus mezclas. Estos compuestos son habitualmente sa-  
25           les solubles en agua de metales alcalinos y sulfatos y sul-  
fonatos orgánicos, con radicales alquilo que contienen al-  
rededor de 8 a 22 átomos de carbono, empleándose el término  
alquilo para referirse a la porción alquílica de radicales  
acilo superiores. Son ejemplos de estos compuestos activos  
30           detergentes aniónicos sintéticos los alquilsulfatos de so-

402207



1 dio y potasio, especialmente los obtenidos por sulfatación  
de los alcoholes superiores (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) producidos en la re-  
ducción de los glicéridos del sebo o del aceite de coco; al-  
quil(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>)benzosulfonatos de sodio y potasio, especialmen-  
5 te alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonatos de sodio lineales secunda-  
rios; alquilgliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente  
los éteres de los alcoholes superiores derivados del sebo o  
del aceite de coco y de los alcoholes sintéticos derivados  
del petróleo; sulfatos y sulfonatos sódicos del monoglicérid-  
10 do de los ácidos grasos del aceite de coco; sales sódicas y  
potásicas de ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos  
superiores (C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)-óxido de alquileo, especialmente pro-  
ductos de reacción de óxido de etileno, productos de reac-  
ción de ácidos grasos como los ácidos grasos del coco este-  
15 rificados con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxi-  
do sódico; sales sódicas y potásicas de amidas de ácido gra-  
so de metiltaurina; alcanomonosulfonatos como los deriva-  
dos por reacción de α-olefinas (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) con bisulfito sódico  
y los obtenidos por reacción de parafinas con SO<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>  
20 y después hidrólisis con una base para producir un sulfona-  
to estadístico; y olefinsulfonatos, cuyo término se utili-  
za para referirse al material preparado por reacción de ole-  
finas, especialmente α-olefinas, con SO<sub>3</sub> y después neutrali-  
zación e hidrólisis del producto de reacción.

25 Si se desea, también pueden utilizarse compuestos  
activos detergentes no iónicos. Son ejemplos de estos los  
productos de reacción de los óxidos de alquileo, habitual-  
mente óxido de etileno, con alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)fenoles, general-  
mente de 5 a 25 OE, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de  
30 etileno por molécula; los productos de condensación de al-

402207



1 coholes alifáticos (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) con óxido de etileno, generalmen-  
te 6 a 30 OE y los productos preparados por condensación de  
5 óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de  
propileno y etilendiamina. Otros compuestos activos deter-  
gentes llamados no iónicos son los óxidos de aminas tercia-  
rias de cadena larga, óxidos de fosfinas terciarias de ca-  
dena larga y dialquilsulfóxidos.

10 En estas composiciones detergentes pueden utilizarse  
mezclas de compuestos activos detergentes, por ejemplo mez-  
clas de compuestos aniónicos o aniónicos y no iónicos com-  
binados, especialmente para comunicar propiedades de espuma  
controlada. Esto es especialmente beneficioso en las compo-  
siciones destinadas al uso en máquinas lavadoras automáticas  
que no toleran la espuma. También son beneficiosas las mez-  
15 clas de óxidos de aminas y compuestos no iónicos etoxilados.

Muchos compuestos activos detergentes adecuados son  
comerciales y están descritos en la bibliografía, por ejem-  
plo en la obra "Surface Active Agents and Detergents" por  
Schwartz, Perry y Berch.

20 También pueden utilizarse en el procedimiento de --  
esta invención determinadas cantidades de compuestos acti-  
vos detergentes anfóteros o zwitteriónicos, pero normalmen-  
te esto no interesa debido a su precio relativamente alto.  
Si se utiliza cualquier compuesto activo detergente anfóte-  
ro o zwitteriónico, generalmente se emplea en pequeñas can-  
25 tidades en composiciones a base de los compuestos activos  
detergentes aniónicos o no iónicos, mucho más utilizados.

La cantidad de compuesto o compuestos activos deter-  
gentes sintéticos empleada está comprendida generalmente en-  
30 tre 10 % y 50 %, preferiblemente entre alrededor de 15 % y

402207



1 30% del peso de las composiciones, según las propiedades  
deseadas.

5 La relación ponderal de los compuestos reforzantes de la detergencia de esta invención a compuestos activos detergentes, cuando se utilizan en composiciones para el lavado de ropa y el lavado manual de vajilla, oscila generalmente entre alrededor de 1:20 y 20:1, preferiblemente alrededor de 1:3 y 10:1 y especialmente alrededor de 1:1 y 5:1. Sin embargo, cuando los reforzantes de la detergencia se utilizan en composiciones para máquinas lavavajillas, la relación de reforzante de la detergencia a compuesto detergente es generalmente alrededor de 10:1 a 50:1, ya que entonces habitualmente se emplean cantidades mucho menores del compuesto activo detergente.

15 Los compuestos reforzantes de la detergencia que se utilizan en el procedimiento de esta invención pueden ser empleados como únicos reforzantes de la detergencia o, cuando se desee, pueden ser empleados en asociación con otros reforzantes de la detergencia, de los que son ejemplos el pirofosfato tetrasódico y tetrapotásico, el tripolifosfato pentasódico y pentapotásico, el nitrilo-triacetato trisódico y tripotásico, los éter-policarboxilatos, citratos, almidón oxidado y derivados de celulosa, especialmente los que contienen unidades dicarboxilo, alquenil (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)succinatos de sodio, sales sódicas de ácidos sulfograsos, carbonatos y ortofosfatos de metales alcalinos y reforzantes polielectrolíticos como poliacrilato sódico y copolietilénmaleato sódico.

30 En el procedimiento de preparación de composiciones detergentes de esta invención pueden encontrarse otros

402207



1 materiales convencionales, por ejemplo agentes suspenso-  
res de la suciedad, hidrotropos, inhibidores de la corro-  
sión, colorantes, perfumes, cargas, abrasivos, abrillan-  
tadores ópticos, enzimas, estimulantes de la espuma, de-  
5 presores de la espuma, germicidas, agentes contra el empa-  
ñamiento, detergentes catiónicos, agentes suavizadores de  
los tejidos, agentes liberadores de cloro, blanqueadores  
liberadores de oxígeno como perborato sódico con o sin pre-  
cursores de perácido, reguladores de pH y similares. El res-  
10 to de las composiciones detergentes es agua, por ejemplo  
alrededor de 5 a 15% del peso de las composiciones detergentes  
en polvo.

Las composiciones detergentes en el procedimiento de  
esta invención pueden encontrarse en cualquiera de las for-  
15 mas físicas habituales para estas composiciones, como pol-  
vos, perlas, escamas, barras, pastillas, fideos, líquidos  
pastas, y similares. Las composiciones detergentes se pre-  
paran y utilizan en la forma habitual, por ejemplo en el -  
caso de las composiciones detergentes en polvo, pueden pre-  
20 pararse por secado por atomización de papillas acuosas de  
los ingredientes detergentes o por procesos de mezclado en seco.

Quando se utilizan las composiciones detergentes ela-  
boradas con el procedimiento de la invención para el lavado  
de ropa, las soluciones de lavado deben tener un pH compren-  
25 dido entre 7 y 12 aproximadamente y de preferencia entre 9  
y 11 aproximadamente. Por lo tanto, habitualmente es aconse-  
jable la presencia de un regulador de pH en la composición  
detergente. Como ejemplos de estos reguladores de pH citare-  
mos el silicato, el carbonato y el bicarbonato sódicos.

30 Cuando el pH de la solución de lavado es inferior a 8.6



1 aproximadamente, algunas de las sales de los compuestos re-  
forzantes de la detergencia se encuentran en forma de sal áci-  
da y otras en forma de sal normal. En este aspecto, también  
podemos mencionar que cuando los compuestos reforzantes de  
5 la detergencia de esta invención se emplean como ácidos li-  
bres o como sales parcialmente neutralizadas, los compuestos  
son útiles en composiciones limpiadoras de metales a un pH  
de 2 a 5 aproximadamente.

La invención se refiere a un método de preparación de  
10 los compuestos reforzantes de la detergencia de la misma. En  
este método, se hace reaccionar con un ácido policarboxili-  
co  $\alpha, \beta$  insaturado un compuesto que contiene una función con  
hidrógeno activo, por ejemplo un grupo  $-OH$ ,  $-SH$  o  $-NH_2$  y un  
radical formador de sal, por ejemplo un grupo  $-COOH$ ,  $-SO_3H$   
15 o  $-SO_3H$ . Las dos sustancias reaccionantes se encuentran en -  
forma de mezcla de sales de metales alcalino-térreos, prefe-  
riblemente la sal cálcica, aunque pueden utilizarse otras sa-  
les polivalentes como las de magnesión, estroncio, bario, cinc,  
hierro, manganeso y cobalto. La reacción se lleva a cabo en -  
20 un medio acuoso a un pH comprendido entre 8 y 12,5 aproxi-  
madamente y preferiblemente a pH 11-12. El pH del medio acuo-  
so debe ser ajustado con un reactivo metálico alcalino-térreo  
como hidróxido cálcico, hidróxido de estroncio, hidróxido -  
bárico y similares o los óxidos correspondientes. Si se desea,  
25 puede emplearse un hidróxido de metal alcalino para ajustar  
el pH del medio, siempre que también se encuentre presente  
el reactivo metálico alcalinotérreo.

Se ha encontrado que en este proceso de reacción, cuan-  
do se utilizan hidróxidos de metales alcalino-térreos rela-  
30 tivamente insolubles como el hidróxido magnesio, el pH --

402207



1 inicial a la temperatura ambiente de la mezcla de reac-  
ción, incluso con un exceso del hidróxido, es solamente al-  
rededor de 8. ó 9. Sin embargo, calentando la mezcla de reac-  
ción a las temperaturas de reflujo o calentando a presiones  
superiores a la atmosférica, pueden obtenerse rendimientos  
5 satisfactorios del producto deseado.

La relación molar de las sustancias reaccionantes  
en el proceso, específicamente del compuesto que contiene  
el hidrógeno activo y los radicales formadores de sales, de-  
nominado en adelante compuesto con hidrógeno activo, y el  
10 ácido policarboxílico  $\alpha, \beta$ -insaturado, denominado en adelan-  
te ácido insaturado, está comprendida preferiblemente en-  
tre 1:1 y 2:1 aproximadamente. Las concentraciones del com-  
puesto con hidrógeno activo y del ácido insaturado no son  
críticas para la invención, aunque se prefiere utilizar con-  
centraciones alrededor de 0,5 a 5 M en la especie salina  
15 mixta. Se ha encontrado que el uso de mayores concentracio-  
nes aumenta la velocidad de reacción.

La temperatura a la cual pueden efectuarse las reac-  
ciones para formar los compuestos reforzantes de la deter-  
gencia es la temperatura de reflujo normal (100-102°C) e  
20 temperaturas inferiores a las de reflujo, por ejemplo de  
60°C. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo a tempe-  
raturas superiores a las de reflujo, es decir desde 102° a  
200°C, aumenta la velocidad de reacción de forma que a cier-  
tas temperaturas elevadas, la reacción puede ser completada  
25 en un tiempo muy corto.

Aunque no se conoce totalmente el mecanismo completo  
de la reacción, se cree que implica una reacción intramole-  
cular del tipo de Michael catalizada por las bases. Sin em-  
bargo, esta reacción difiere de la de Michael en que nues-  
tra reacción implica una adición intramolecular de especies  
30

402207



1 nucleofílicas a través de un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado. La reac-  
ción de Michael generalmente es una reacción intermolecular  
que implica un carbanión y habitualmente se lleva a cabo en  
disolventes orgánicos anhidros. También se cree que esta  
5 reacción implica iones alcóxido, iones mercapturo o grupos  
amina y se lleva a cabo en un medio acuoso.

La sal polivalente mixta se cree que es crítica para  
la reacción ya que proporciona y mantiene los centros reaccio-  
nantes de los compuestos en estrecha proximidad para conse-  
10 guir una adición intramolecular. De hecho, cuando la función  
con hidrógeno activo es hidroxilo, la reacción no ocurre en  
soluciones acuosas en absoluto en ausencia de un ión metáli-  
co polivalente, incluso a pH alto.

Un producto intermediario interesante formado duran-  
te el proceso es la sal quelato polivalente del producto de  
15 reacción. Esta sal puede implicar a dos o más moléculas del  
producto de reacción y generalmente puede ser fácilmente ais-  
lada de la mezcla de reacción debido a su escasa solubilidad.  
En algunos casos, la sal quelato polivalente del producto de  
reacción es muy soluble, como en el caso del lactoxisuccina-  
20 to. En este caso, si se desea aislar la sal polivalente, se  
utilizan métodos corrientes como precipitación con un disol-  
vente orgánico, tal como etanol, metanol o acetona. La sal  
monoquelato convencional que implica solamente una molécula  
del producto de reacción que es soluble, puede ser obtenida  
25 por intercambio de catión parcial o total de la sal quelato  
con protones, seguido de neutralización con el hidróxido me-  
tálico polivalente apropiado o con el hidróxido metálico po-  
livalente y un hidróxido de metal alcalino. Son ejemplos de  
sales polivalentes el lactoxisuccinato cálcico monosódico,  
30



402207

1 el lactoxisuccinato hidrógeno cálcico y el bis(lactoxisuccinato)tricálcico.

5 Debe entenderse que el catión particular empleado en la reacción determinará la sal quelato metálica polivalente particular. También se observará que las sales quelatos de calcio son útiles como piensos para animales, nutrientes ve-  
getales o en cualquier otro campo que necesite calcio. Naturalmente, también pueden formarse otras sales de metales alcalino-térreos y otras sales polivalentes como las de cinc,  
10 hierro, manganeso, cobalto y similares, que pueden utilizarse para los mismos o semejantes fines.

15 Aunque las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de los compuestos reforzantes de la detergencia de esta invención son útiles como reforzantes, también pueden ser eficaces como eliminadores de las incrustaciones de las calderas, desengrasantes, degradantes de la grasa y eliminadores del orín y de las manchas.

20 La invención es ilustrada mediante los siguientes ejemplos en los que las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLOS 1 a 17

Procedimiento de reacción general

25 Se disuelven 0,20 moles de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado en 200 ml de agua. Si el ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado se encuentra en forma de anhídrido, la mezcla se agita durante 10-15 minutos para convertir el anhídrido en el ácido. Después se añaden de 0,20 a 0,24 moles del compuesto con hidrógeno activo que contiene un radical formador de  
30 sal, preferiblemente en su forma ácida. A continuación se añade hidróxido cálcico suficiente para neutralizar todos

402207



1 los grupos ácidos y llevar el pH a 8-12,5 aproximadamente,  
medido inicialmente a la temperatura ambiente. Después la  
mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 a 8 ho-  
5 ras (la conversión al producto se sigue por análisis RMN de  
una muestra descalcificada de la mezcla de reacción). Des-  
pués de enfriar la mezcla de reacción a 60°C, se añade un  
exceso del 10 % de carbonato sódico (calculado sobre el  
Ca(OH)<sub>2</sub> empleado) y la mezcla se agita durante 10-15 minutos.  
10 Se filtra el carbonato cálcico precipitado y el filtrado,  
después de ajustarlo a pH 8,6 con ácido sulfúrico diluido o  
empleando una resina cambiadora de catión, se evapora a se-  
quedad para dar el producto. El análisis del producto, quan-  
do es posible, se efectúa por RMN utilizando un patrón in-  
terno de biftalato potásico y un patrón externo de tetrame-  
15 tilsilano. Los productos pueden ser purificados más, si se  
desea, por recristalización en etanol acuoso o por precipi-  
tación en agua con etanol. El exceso de carbonato puede ser  
separado acidulando en primer lugar, preferiblemente con una  
resina cambiadora de catión, para liberar CO<sub>2</sub> y después neu-  
20 tralizando hasta el pH requerido con la base deseada para  
volver a formar la sal, que es fácilmente aislada por filtra-  
ción de la resina y evaporación del filtrado.

25 Cuando se desea obtener las sales potásicas o líticas,  
se emplean los correspondientes carbonatos en lugar de car-  
bonato sódico. Cuando se desea obtener sales amónicas o de  
amonio sustituido, el producto obtenido en la preparación  
utilizando un carbonato de metal alcalino es posteriormente  
30 cambiado de catión con protones, seguido de neutralización  
con el reactivo alcalino apropiado, por ejemplo hidróxido  
amónico.

402207



1

Los compuestos de los Ejemplos 1 a 17 se preparan utilizando el procedimiento general antes descrito y en la siguiente Tabla II se encuentran las sustancias reaccionantes, el tiempo de reflujo y cualquier condición de reacción especial.

5

10

Sin embargo, en el caso del compuesto del Ejemplo 7, el procedimiento general fue modificado como sigue. Después de calentar a reflujo, la mezcla de reacción se filtra en caliente para separar el taurato cálcico insoluble. Se deja enfriar el filtrado, con lo que precipita la sal cálcica pura del producto deseado. La sal cálcica se descompone después suspendiéndola en agua y añadiendo un exceso del 10 % de carbonato sódico (calculado sobre el calcio presente). El  $\text{CaCO}_3$  se separa por filtración y la solución se acidula suspendiéndola con una resina cambiadora de catión para descomponer el carbonato en exceso. Con la resina cambiadora de ión todavía presente, se añade hidróxido sódico diluido hasta que el pH de la solución que sobrenada es de 10,5. Después se filtra el residuo y el filtrado se evapora para dar un residuo que contiene 88 % de N-(2-sulfoetil)-aspartato trisódico (por RMN).

15

20

25

30

Para los compuestos donde en la fórmula (I)  $R_1$  es un grupo sustituyente distinto de H y Z es -O-, como los lactoxisuccinatos, el tiempo de reacción puede ser considerablemente reducido operando en el extremo superior del intervalo de pH preferido, por ejemplo pH 12. Así, en el caso del lactoxisuccinato, cuando la reacción se efectúa a pH 12 y calentando a reflujo a  $100^\circ\text{C}$ , es suficiente un tiempo de reacción de 1 hora.

402207

- 18 -

402207



TABLA II

Ej.	Compuesto reforzante de la detergencia	Compuesto con hidrógeno activo/radical formador de sal	Acido o anhídrido carboxílico α,β-insaturado	Tiempo de reflujo, horas
1	Lactoxisuccinato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	ácido láctico	anhídrido maleico	7
2	2-Gluconoxisuccinato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	ácido glucónico	anhídrido maleico	5
3	Carboximetiltiosuccinato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	ácido mercaptoacético	anhídrido maleico	6
4	Carboximetilaminosuccinato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	glicina	anhídrido maleico	4
5	Sarcosinilsuccinato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{CH}_3 \quad \text{COONa} \end{array}$	sarcosina	anhídrido maleico	4 (130°C; reacción a presión)
6	N-(2-Carboxietil)aspartato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	β-alanina	anhídrido maleico	7
7	N-(2-Sulfoetil)aspartato trisódico $\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa}$	taurina	anhídrido maleico	8
8	Carboximetiloximalato trisódico $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	ácido glicólico	ácido acetilendí-carboxílico	1,5

1

5

10

15

20

25

30

402207

TABLA II

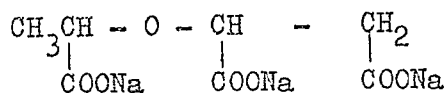
Compuesto con hidrógeno activo/radical formador de sal

1

Ej. Compuesto reforzante de la detergencia

5

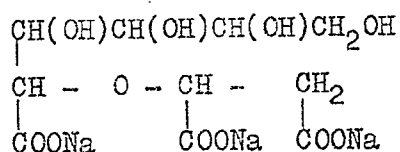
1 Lactoxisuccinato trisódico



ácido láctico

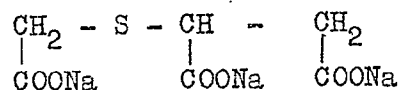
10

2 2-Gluconoxisuccinato trisódico



ácido glucónico

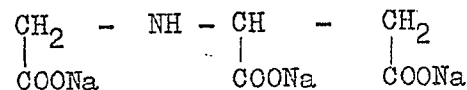
3 Carboximetiltiosuccinato trisódico



ácido mercaptoacético

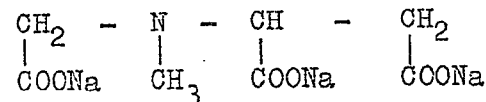
15

4 Carboximetilaminosuccinato trisódico



glicina

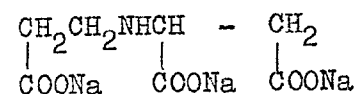
5 Sarcosinilsuccinato trisódico



sarcosina

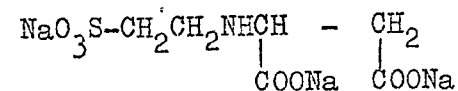
20

6 N-(2-Carboxietil)aspartato trisódico



β-alanina

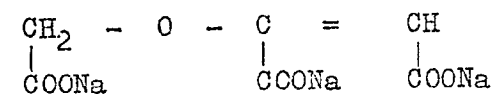
7 N-(2-Sulfoetil)aspartato trisódico



taurina

25

8 Carboximetiloximaleato trisódico



ácido glicólico

30

402207

LA II

<u>Grupo con hidrógeno activo/radicalizador de sal</u>	<u>Acido o anhídrido carboxílico <math>\alpha,\beta</math>-insaturado</u>	<u>Tiempo de reflujo, horas</u>
ácido láctico	anhídrido maleico	7
ácido glucónico	anhídrido maleico	5
ácido mercaptoacético	anhídrido maleico	6
alicina	anhídrido maleico	4
arcosina	anhídrido maleico	4 (130°C; reacción a presión)
-alanina	anhídrido maleico	7
aurina	anhídrido maleico	8
ácido glicólico	ácido acetilendicarboxílico	1,5

402207

402207

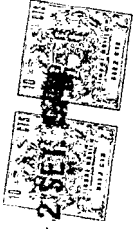


TABLE II (continuación)

Ej.	Compuesto reforzante de la detergencia	Compuesto con hidrógeno activo/medicinal formador de sal	Acido o anhídrido carboxílico α,β-insaturado	Tiempo de reacción, horas
9	α-Carboximetiloxi-β-carboximetilsuccinato tetrasódico $\text{CH}_2\text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido glicólico	ácido o anhídrido carboxílico α,β-insaturado	5
10	N-bis(Carboximetil)aspartato tetrasódico $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{N-CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido iminodiacético	anhídrido maleico	4 (1500C; reacción a presión)
11	Tartroxisuccinato tetrasódico $(\text{NaOOC})_2\text{CHOCH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido tartarónico	anhídrido maleico	11
12	Carboximetiloximetilsuccinato trisódico $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido glicólico	anhídrido itacónico	8
13	α-Carboximetiloxi-β-metilsuccinato trisódico $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CHCH}_3$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido glicólico	anhídrido citracónico	4 (1400C; reacción a presión)
14	[(1-Carboxi)undecil]oxisuccinato trisódico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido 2-hidroxidodecanoico	anhídrido maleico	4
15	N-(3-Carboxipropil)aspartato trisódico $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2\text{-NH-CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido γ-aminopropiónico	anhídrido maleico	4
16	N-(2-hidroxiethyl)-N-carboximetilaspartato trisódico $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	N-(hidroxietil)-glicina	anhídrido maleico	4
17	N-(2-Sulfatoetil)aspartato trisódico $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{OSO}_3\text{Na} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$	ácido 2-aminoetil sulfúrico	anhídrido maleico	4

402207

TABLA II (continuaci

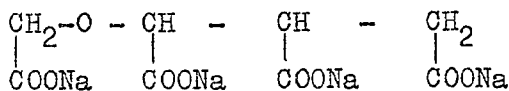
Compuesto con hidr  
geno activo/radica  
formador de sal

1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

Ej. Compuesto reforzante de la detergencia

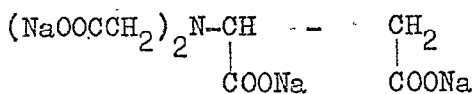
9  $\alpha$ -Carboximetiloxi- $\beta$ -carboximetilsuccina-  
to tetrasódico

ácido glicólico



10 N-bis(Carboximetil)aspartato tetrasódico

ácido iminodiace



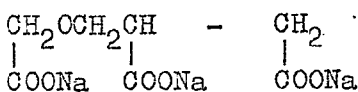
11 Tartronoxisuccinato tetrasódico

ácido tartrónico



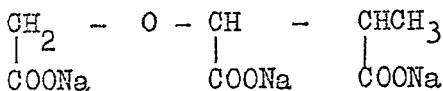
12 Carboximetiloximetilsuccinato trisódico

ácido glicólico



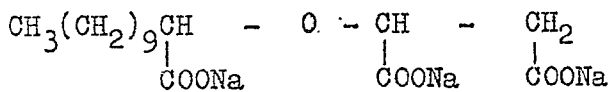
13  $\alpha$ -Carboximetiloxi- $\beta$ -metilsuccinato tri-  
sódico

ácido glicólico



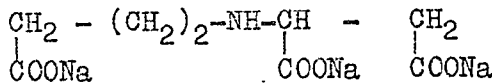
14 [(1-Carboxi)undecil]oxisuccinato trisódico

ácido 2-hidroxi-  
dodecanoico



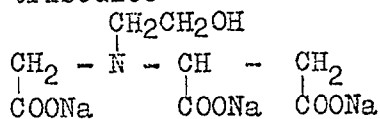
15 N-(3-Carboxipropil)aspartato trisódico

ácido  $\gamma$ -aminopropi-  
ónico



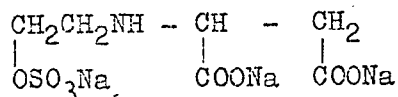
16 N-(2-hidroxietil)-N-carboximetilaspartato  
trisódico

N-(hidroxietil)-  
glicina



17 N-(2-Sulfatoetil)aspartato trisódico

ácido 2-aminoet-  
sulfúrico



402207



Tabla II (continuación)

<u>Compuesto con hidrógeno activo/radical formador de sal</u>	<u>Acido o anhídrido carboxílico <math>\alpha,\beta</math>-insaturado</u>	<u>Tiempo de reflujo, horas</u>
ácido glicólico	ácido aconítico	5
ácido iminodiacético	anhídrido maleico	4 (150°C; reacción a presión)
ácido tartrónico	anhídrido maleico	11
ácido glicólico	anhídrido itacónico	8
ácido glicólico	anhídrido citracónico	4 (140°C; reacción a presión)
ácido 2-hidroxidodecanoico	anhídrido maleico	4
ácido $\gamma$ -aminopropiónico	anhídrido maleico	4
N-(hidroxietyl)-glicina	anhídrido maleico	4
ácido 2-aminoethyl sulfúrico	anhídrido maleico	4



# 402207

## EJEMPLOS 18-33

1

5

Se preparó una serie de composiciones detergentes mezclando entre sí los componentes citados, empleando diferentes compuestos reforzantes de la detergencia de los Ejemplos 1 a 8, y en las composiciones resultantes se determinó la detergencia o la capacidad de limpieza mediante un ensayo en Terg-O-Tometer. Los detalles de las composiciones y los resultados de los ensayos se encuentran en la siguiente Tabla III.

10

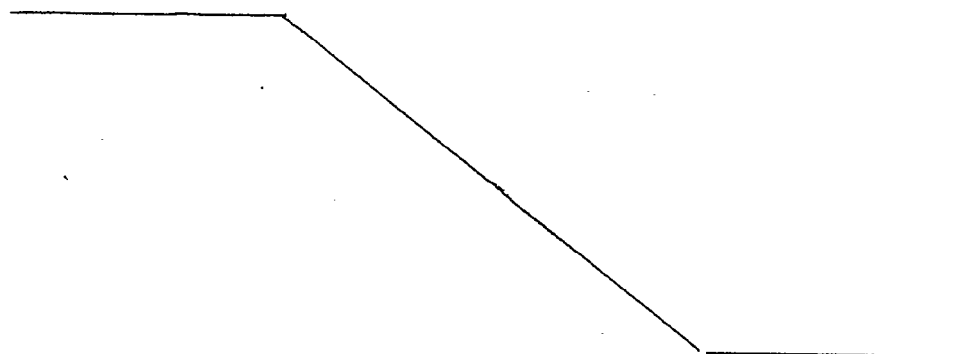
15

20

En los ensayos de detergencia, se utilizó un tejido de ensayo constituido por 65 % de poliéster "Dacron" y 35 % de algodón, manchado con polvo de aspirador, empleando agua con una dureza de 180 ppm debida a los iones  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  (2/1), a pH 10 y a una temperatura de 120°F (49°C), utilizando una concentración del producto de 0,2 % de la formulación total en la solución de lavado. En caso necesario, el pH de cada solución de lavado fue ajustado por adición de hidróxido sódico (NaOH) o ácido sulfúrico. Las unidades de detergencia medias (ÚD) de las composiciones expresan la reflectancia final del tejido lavado menos la reflectancia inicial del tejido sucio (promedio de dos pruebas), midiéndose la reflectancia con un aparato automático para medir la diferencia de color Gardner, Modelo AC-3.

25

30



402207

- 21 -



402207

TABLA III

In ingrediente	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Compuesto del Ejemplo 1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 2	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 3	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 4	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 5	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
Compuesto del Ejemplo 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O, 2,4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Alquil(C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> )benzosulfonato sódico secundario lineal	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Agua	e.l. resto hasta 100															
Unidades de detergencia medias (UD)	22,1	29,4	23,1	28,9	18,7	27,0	25,6	26,8	27,4	28,7	26,3	28,4	12,6	29,1	27,2	28,8

1

5

10

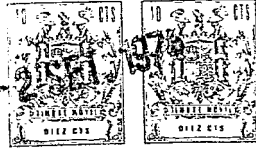
15

20

25

30





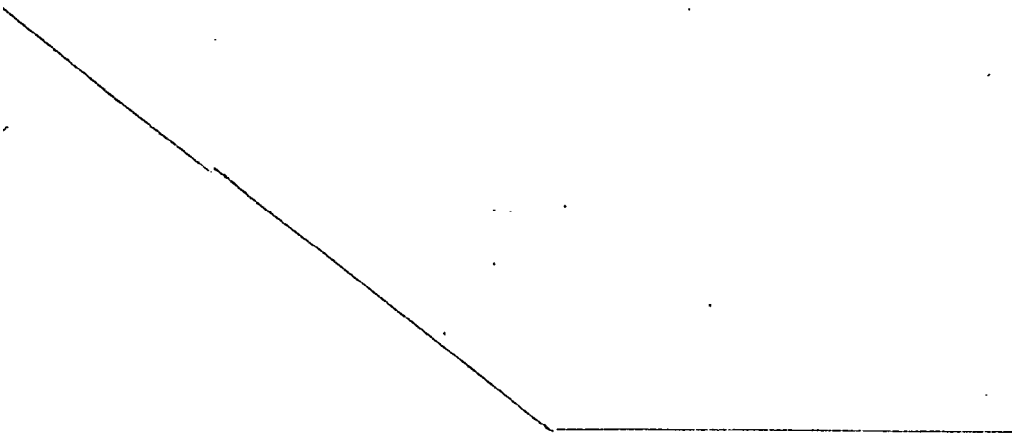
402207

TABLA III

<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

el resto hasta 100

18,7 27,0 25,6 26,8 27,4 28,7 26,3 28,4 12,6 29,1 27,2 28,8





402207

- 23 -



402207

TABLA IV

Ingrediente	% de ingredientes en los Ejemplos									
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Lactoxisuccinato trisódico	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-
Tripolifosfato sódico	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O, 2,4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Sec-alkil(C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> )benzo sulfonato sódico lineal	18	18	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Olefin(C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> )sulfonato sódico	-	-	18	18	-	-	-	-	-	-
Hidroxiálquil(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-N-metil-taurato sódico	-	-	-	-	18	18	-	-	-	-
Cocodimetil-sulfopropil-betaína	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-
Sec-Alquil(C <sub>11</sub> -C <sub>15</sub> )lineal - 7 OE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Agua	hasta 100									
Unidades de detergencia medias (UD)	22,1	18,7	13,1	14,7	11,7	13,4	17,1	18,5	21,4	21,6

1

5

10

15

20

25

30

TABLA IV

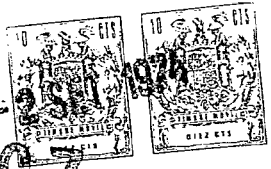
Ingrediente	% de ingrediente				
	34	35	36	37	38
Lactoxisuccinato trisódico	50	-	50	-	50
Tripolifosfato sódico	-	50	-	50	-
Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O, 2,4:1)	10	10	10	10	10
Sec-alquil(C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> )benzosulfonato sódico lineal	18	18	-	-	-
α-Olefin(C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> )sulfonato sódico	-	-	18	18	-
Hidroxialquil(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-N-metil-taurato sódico	-	-	-	-	18
Cocodimetil-sulfopropil-betaina	-	-	-	-	-
Sec-Alquil(C <sub>11</sub> -C <sub>15</sub> )lineal - 7 OE	-	-	-	-	-
Agua	hasta				
Unidades de detergencia medias (UD)	22,1	18,7	13,1	14,7	11,1

15

20

25

30

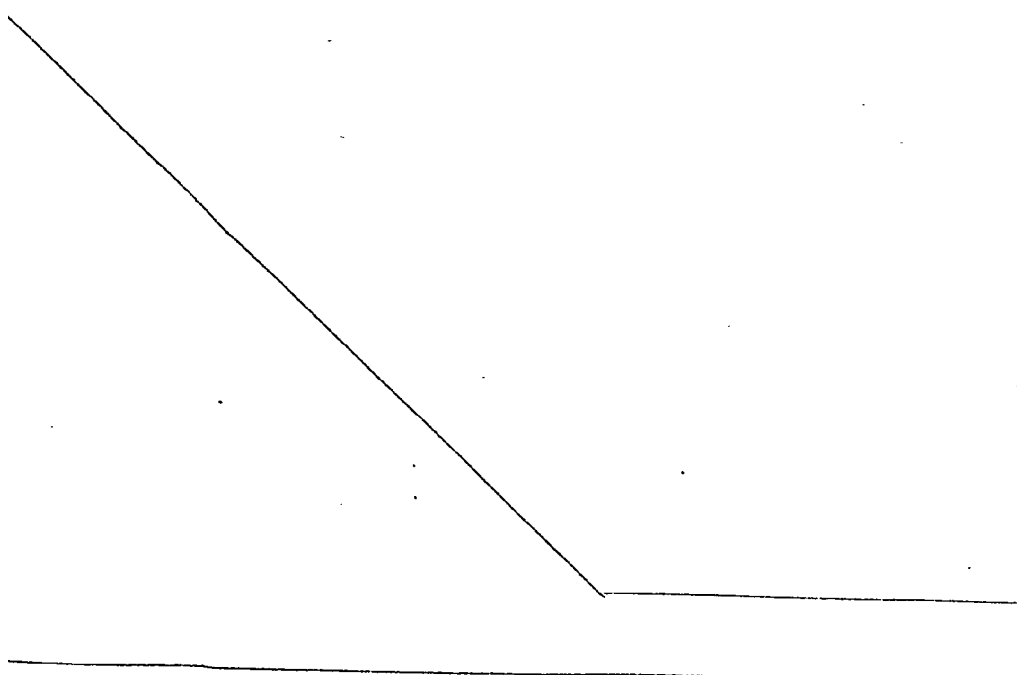


402207

TABLA IV

% de ingrediente en los Ejemplos

36	37	38	39	40	41	42	43
50	--	50	--	50	--	50	--
--	50	--	50	--	50	--	50
10	10	10	10	10	10	10	10
--	--	--	--	--	--	--	--
18	18	--	--	--	--	--	--
--	--	18	18	--	--	--	--
--	--	--	--	18	18	--	--
--	--	--	--	--	--	20	20
hasta 100 →							
13,1	14,7	11,7	13,4	17,1	18,5	21,4	21,6





402207

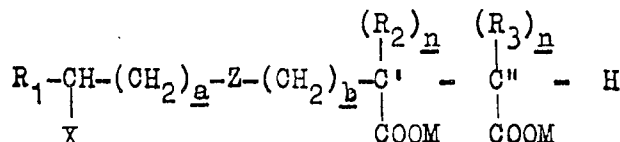


1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos policarboxílicos reforzantes de la detergencia caracterizado por la fórmula general:

5



10

15

20

25

30

donde R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxilo (-COOM) o un grupo fenilo; n es 0 ó 1; cuando n es 1, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos metilo o grupos carboximetilo (-CH<sub>2</sub>COOM); cuando n es 0, se encuentra un doble enlace entre los átomos de carbono C' y C''; X es un grupo carboxilo (-COOM), un grupo sulfato (-OSO<sub>3</sub>M) o un grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub>M); a es 0, 1 ó 2; b es 0 ó 1; Z es un grupo ligante bivalente -O-, -S-, -NH- o -NR<sub>4</sub>- donde R<sub>4</sub> es un grupo alquilo o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo carboximetilo (-CH<sub>2</sub>COOM) y M es un átomo de hidrógeno o un catión formador de sal; con la condición de que cuando Z es -O-, a debe ser 0 y X debe ser un grupo carboxilo (-COOM) y R<sub>1</sub> no puede ser un átomo de hidrógeno cuando R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son átomos de hidrógeno y b es 0, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

1) formar una mezcla de sales de un compuesto con hidrógeno activo y un ácido insaturado, por reacción de dicho compuesto con hidrógeno activo y dicho ácido insaturado en un medio acuoso, en presencia de un hidróxido o de un óxido

*Handwritten signature or initials.*

402207



- 1 de un metal alcalino-térreo o cinc o una mezcla de ambos, a un pH comprendido entre 8,0 y 12,5 aproximadamente, medido a unos 25°C.
- 5 2) calentar dicha mezcla de sales para formar una mezcla de reacción que contiene una sal de cinc o de un metal alcalino-térreo del compuesto deseado y
- 10 3) opcionalmente tratar dicha mezcla de reacción con objeto de sustituir los cationes de cinc o de metal alcalino-térreo por átomos de hidrógeno o cationes de metales alcalinos, amonio o amonio sustituido en los compuestos resultantes.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el compuesto  $R_1$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo carboxilo (-COOM); X es un grupo carboxilo (-COOM); a y b son 0; y Z es -O-.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido carboximetiloximaleico o una sal del mismo.
- 25 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido lactoxisuccínico o una sal del mismo.
- 30 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido 2-gluconoxisuccínico o una sal del mismo.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido sarcoxinilsuccínico o una sal del mismo.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-

ME



402207

1 terizado porque el compuesto es ácido N-(2-sulfoetil)aspártico o una sal del mismo.

5 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido  $\alpha$ -carboximetiloxi- $\beta$ -carboximetilsuccínico o una sal del mismo.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido tartronoxisuccínico o una sal del mismo.

10 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido  $\alpha$ -carboximetiloxi- $\beta$ -metilsuccínico o una sal del mismo.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido (1-carboxi)undeciloxisuccínico o una sal del mismo.

15 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido N-(3-carboxipropil)-aspártico o una sal del mismo.

20 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido N-(2-hidroxietil)-N-carboximetilaspártico o una sal del mismo.

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido mandeloxisuccínico o una sal del mismo.

25 15. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto es ácido N-(2-sulfatoetil)-aspártico o una sal del mismo.

30 16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el compuesto está en forma ácida.

*CE* 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-

402207



1        dicaciones 1 a 15, caracterizado porque el compuesto está  
en forma de sal de metal alcalino, de amonio o de amonio  
sustituído.

5        18. Un procedimiento según la reivindicación 17, ca-  
racterizado porque el compuesto está en forma de sal sódi-  
ca.

19. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 15, caracterizado porque el compuesto está  
en forma de una sal de metal alcalino-térreo o de cinc.

10       20. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 15, caracterizado porque el compuesto está  
en forma de sal mixta de sodio y calcio.

15       21. Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 20, caracterizado por calentar las sa-  
les mixtas a temperaturas comprendidas entre 102°C y 200°C  
aproximadamente.

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, carac-  
terizado porque la reacción se efectúa en presencia de -  
hidróxido cálcico.

20       23. Un procedimiento según la reivindicación 21, ca-  
racterizado porque la reacción se efectúa en presencia de  
óxido cálcico.

24. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la patente de invención que se solicita:

25       UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS POLICAR-  
BOXILICOS REFORZANTES DE LA DETERGENCIA.

30

*mg*



402207

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve - páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 28 de abril de 1.972

BERNARDO UNGRIA

*B. Ungria*  
P.D.

10

15

20

25

*atc*

30