

Fe. 18-7-75



Int. Cl.²: C11D

417899

417899

COMO DIVISIONAL DE LA PATENTE DE INVENCION Nº 391.439

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM

(Holanda)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UNA SAL DEL ACIDO CARBOXIMETILOXISUCCI-

NICO

Prioridad: Patente n.º del

14 FEB 1953



417899

1

La presente invención se relaciona a composiciones detergentes, particularmente a composiciones detergentes adaptadas para lavado de telas, y a nuevos mejoradores de detergencia y la producción de los mismos.

5

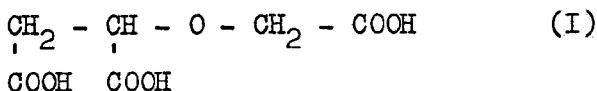
Las composiciones detergentes convencionales están basadas sobre compuestos detergentes activos y mejoradores de detergencia, de los cuales los más comunes son fosfatos condensados tales como tripolifosfato de sodio. Se ha sugerido que el uso de mejoradores de detergencia conteniendo fósforo puede ser un factor que contribuye a la eutroficación, esto es, a la fertilización excesiva de plantas acuáticas. Se ha propuesto utilizar como mejoradores de detergencia ciertos compuestos que no contienen fosfato, pero los materiales sugeridos tienden a tener desventajas, ya sea con respecto a sus propiedades físicas que evitan su empleo en polvos detergentes, o bien adolecen de propiedades inferiores como mejoradores de detergencia.

10

15

20

De acuerdo con la presente invención, los mejoradores de detergencia exentos de fósforo para utilizarse en composiciones detergentes son sales solubles en agua o dispersables en agua de ácido carboximetiloxisuccínico, que tiene la fórmula:



25

Las sales preferidas son las sales de metal alcalino, particularmente la sal de sodio, pero pueden usarse si se desea, sales con cationes de amonio y amonio sustituido tales como morfolinio, alquilamonio o mono- di- y trialquilamonio. Los cationes de alquilo y alcanolamonio generalmente contienen grupos de alquilo inferior que tienen de 1 a 3

30

417899

- 3 -



1 átomos de carbono.

5 Las composiciones detergentes pueden formularse con estos mejoradores de detergencia de carboximetiloxisuccinato que tiene buenas propiedades detergentes y al mismo tiempo no contiene fósforo. Adicionalmente, una propiedad importante del ácido carboximetiloxisuccínico y de sus sales es sus excelentes características de biodegradabilidad, medidas tanto por las pruebas standards BOD₅ (demanda de oxígeno bioquímico durante 5 días) como la Prueba de Lodo Activado Semicontínua de la Soap and Detergent Association's (Asociación de Jabon y Detergente).

10 Ejemplos de sales apropiadas son los carboximetiloxisuccinatos trisódicos, tripotásicos, de trilitio y triamonio las sales de monoetanolamina, deitanolamina y trietanolamina del ácido carboximetiloxisuccínico, carboximetiloxisuccinatos de tetrametilamonio y tri(etilamonio) las sales de monoisopropanolamina y diisopropanolamina del ácido carboximetiloxisuccínico, carboximetiloxisuccinatos de monosodio y dipotasio y de disodio y monopotásicos y el carboximetiloxisuccinato de morfolinio.

15 Se entenderá que por lo general se utilizarán en las composiciones detergentes las sales normales, es decir, las sales totalmente neutralizadas, aún cuando neutralización puede llevarse a cabo en el licor de lavado si se desea. Sin embargo, si el valor de pH de la solución de lavado es inferior a aproximadamente 8,6 parte de las sales del ácido carboximetiloxisuccínico estarán presentes en la forma de sal de ácido y parte en la forma de sal normal.

20 Cuando los mejoradores de detergencia se utilizan en composiciones detergentes, es necesario también tener

30

417899

- 4 -

14 AGO 1968



1 presente uno o más compuestos activos detergentes. Los com-
puestos activos detergentes apropiados incluyen compuestos
aniónicos (jabón y no jabón), noniónicos, suiteriónicos y
amfótericos que son bien conocidos en el arte. Compuestos
5 específicos que pueden mencionarse como vía de ejemplo son
los sulfonatos de alquibenceno, sulfatos de alquilo y éter
alquílico, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de olefina
(por medio de cuyo término queremos decir el producto de
sulfonación de trióxido de azufre con una olefina seguida
10 por la neutralización e hidrólisis del producto de reacción)
metiltaurinas de N-hidroxiálquilo, alcansulfonatos de
trialquilamonio, condensados de óxido de polialquileno con
alcoholes alifáticos y alquilfenoles. Ejemplos adicionales
se encuentran en la literatura tal como "Surface Active
15 Agents" de Schwartz y Perry y "Surface Active Agents and
Detergents" de Schwartz, Perry y Berch.

La relación por peso de los mejoradores de deter-
gencia de carboximetiloxisuccinato con los compuestos acti-
vos detergentes cuando se usan en composiciones de lavande-
20 ría y para el lavado de trastos de cocina, por lo general
queda en la gama de aproximadamente 1:20 hasta 20:1, y de
preferencia de aproximadamente 1:3 a 10:1. Sin embargo,
cuando se utilizan estos mejoradores de detergencia en com-
posiciones para lavadoras de trastos mecánicos, la relación
25 del mejorador de detergencia con el compuesto detergente
activo por lo general es de aproximadamente 10:1 a 50:1. La
cantidad del mejorador de detergencia por lo general está
en la gama de aproximadamente 25 a 75% por peso.

30 Los mejoradores de detergencia de carboximetiloxi-
succinato pueden utilizarse ya sea como el único mejorador

417899

- 5 -

14 AUN



1

de detergencia o si se desea, pueden utilizarse junto con otros mejoradores de detergencia conocidos, ejemplos de los cuales incluyen los fosfatos de tetrasodio y tetrapotasio, tripolifosfatos de pentasodio y pentapotasio, nitrilotriacetatos de trisodio y tripotasio, poliacrilato de sodio, copolietilenmaleato de sodio y similares.

5

10

Las composiciones detergentes de la invención pueden incluir aditivos convencionales, como por ejemplo agentes de suspensión de suciedad, hidrotropos, inhibidores de la corrosión, tintes, perfumes, llenadores, abrillantadores ópticos, enzimas, auxiliares espumantes, depresivos de espuma, germicidas, agentes antimanchas, compuestos activos de detergentes catiónicos, agentes ablandadores, agentes blanqueadores, y similares. Cuando se utilizan las composiciones detergentes de la invención para lavar ropa, las soluciones de lavado normalmente deben tener un pH de aproximadamente 7 a 12, y de preferencia de aproximadamente 9 a 11. Por lo tanto, por lo general es deseable incluir un tamponador de pH en la composición detergente, por ejemplo, silicato, carbonato o bicarbonato de sodio. El resto de la composición detergente es agua.

15

20

25

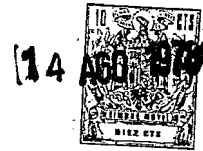
Las composiciones detergentes pueden estar en cualquiera de las formas físicas usuales para dichas composiciones, tales como polvos, perlas, escamas, barras, tabletas, hebras, líquidos, pastas y similares. Las composiciones detergentes pueden prepararse y utilizarse de manera convencional.

30

Las sales mejoradoras de detergencia de carboximetiloxisuccinato pueden fácilmente prepararse por neutralización del ácido carboximetiloxisuccínico con la base apro-

417899

- 6 -



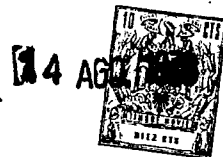
1 piada, por ejemplo, hidróxido de sodio para hacer la sal
de sodio. En forma similar, pueden prepararse sales mezcla-
das de ácido carboximetiloxisuccínico neutralizando el áci-
do con las cantidades proporcionales requeridas de compues-
5 tos básicos que contengan los cationes deseados.

Las sales del ácido carboximetiloxisuccínico de
preferencia de preparar reaccionando sales de ácido máleico
y ácido glicólico en un medio alcalino acuoso conteniendo
zinc o cationes de metal alcalino térreo. El pH del medio
10 debe ser de cuando menos 8 y de preferencia de 11,3 a 12,5,
medido a 25°C.

La cantidad de cationes de zinc o metal alcalino
térreo de preferencia es de aproximadamente 0,05 a 2,5
equivalentes molares por cada mol de ácido maléico. Estos
15 cationes pueden añadirse en la forma de cualquier sal con-
veniente de zinc o metales alcalinos térreos. Si se utili-
zan los óxidos o hidróxidos esto también puede llevar el
pH, pero si se utilizan otras sales, o si se desea particu-
larmente un pH elevado, es necesario añadir otros materia-
20 les alcalinos, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino.
La concentración total de ácido maléico y glicólico en el
medio acuoso normalmente es de aproximadamente 0,5 a 5,0
molar, y de preferencia de 2 a 3,5 molar.

La relación molar del ácido glicólico a ácido má-
25 leico utilizado en la reacción normalmente es de aproxima-
damente 1:2 a 2:1 y de preferencia de 1,05:1 a 1,2:1. La
temperatura a la que se lleva a cabo la reacción normalmen-
te es de aproximadamente 40°C a 200°C. y de preferencia de
aproximadamente 60°C a 130°C., por ejemplo, a temperatura
30 de reflujo de aproximadamente de 100 a 102°C. A temperaturas

417899

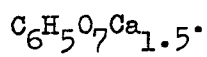


1
5
10
15
20
25
30

elevadas la reacción necesita llevarse a cabo bajo presión.

Cuando la preparación se lleva a cabo en la presencia de iones de calcio dentro de la gama preferida de pH se pueden obtener producciones de carboximetiloxisuccinato de 90% o más en menos de dos horas. Bajo condiciones óptimas de concentraciones aumentadas de ácido maléico, ácido glicólico y cationes de calcio, y a elevadas temperaturas y con un pH elevado, la reacción puede completarse en cuestión de minutos. Sin embargo, las condiciones deben seleccionarse cuidadosamente para reducir al mínimo la formación de sales de ácido fumárico, las que tienden a formarse reversiblemente por la descomposición del producto de carboximetiloxisuccinato que se desea obtener, particularmente bajo calentamiento prolongado con un pH elevado.

Un producto intermediario interesante formado durante la reacción del proceso preferido utilizando cationes de calcio, es la sal de quelato de calcio del ácido carboximetiloxisuccínico que tiene la fórmula empírica:



El compuesto aún representado en la forma anhidra, por lo general se obtiene en la forma hidratada. La sal se deriva de dos moles de quelato monocálcico de ácido carboximetiloxisuccínico que tiene la fórmula empírica $C_6H_6O_7Ca$, por neutralización con hidróxido de calcio.

La sal de quelato cálcico y de quelato monocálcico pueden utilizarse para alimentos de animales, nutrientes de plantas y otros fines que requieren calcio. Pueden también formarse otras sales de metal alcalino térreo y otras sales polivalentes tales como zinc, hierro, manganeso, cobalto y similares que pueden utilizarse para propósitos iguales o

417899



1 similares.

5 Aún cuando la sal de quelato de calcio puede aislarse directamente de la reacción debido a su baja solubilidad, el quelato monocálcico, que es altamente soluble, debe obtenerse ya sea parcialmente descalsificando la sal de quelato de calcio, por ejemplo por técnicas de intercambio iónico o, por ejemplo, o descalsificación total seguida por neutralización con un mol de hidróxido de calcio y un mol de hidróxido de sodio por un mol de ácido carboximetiloxisuccínico. El producto se mezcla con la sal de sodio de monocalcio que tiene la fórmula empírica $C_6H_5O_7CaNa$.

10 El producto de reacción de la reacción preferida descrita anteriormente es una solución acuosa de sales de ácido carboximetiloxisuccínico. Si sólo se utilizan cantidades menores de iones de zinc o metal alcalino térreo en el proceso, puede ser satisfactorio aislar el producto de carboximetiloxisuccinato por evaporación de agua o utilizando la solución directamente en la producción de las composiciones detergentes. Sin embargo, si la cantidad de iones de zinc o de metal alcalino térreo utilizados es más elevada, necesitan cambiarse los cationes por cationes de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido. Esto convenientemente se hace en forma particular cuando el producto es carboximetiloxisuccinato de calcio, por la adición de carbonato de sodio a una solución de sal de calcio, para precipitar el carbonato de calcio y dejar una solución de carboximetiloxisuccinato de sodio, que posteriormente puede utilizarse en forma directa para la fabricación de la composición detergente. En este caso, el carbonato de calcio puede utilizarse nuevamente como fuente de iones de calcio,

417899

- 9 -

14 AUN



1 facilitando así la operación de un proceso de reciclado más económico.

5 Aun cuando las sales de metal alcalino, de amonio o de amonio substituído del ácido carboximetiloxisuccínico son mejoradores de detergencia efectivos, también son efectivos como removedores de incrustaciones en las calderas, desgrasadores, cortadores de grasa y removedores de errumbre y manchas.

10 La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son por peso excepto cuando se indica en otra forma. Los ejemplos de 1 a 19 muestran la preparación de las sales del ácido carboximetiloxisuccínico.

EJEMPLO 1

15 Se suspende en agua (100 ml.) anhídrido maléico (0,2 mol; 19,6 g.) a la temperatura ambiente y se agita entre 10 y 15 minutos para obtener una solución de ácido maléico. Posteriormente se añade el ácido glicólico (0,24 mol; 18,3 g) y se disuelve con agitación. Se añade enseguida
20 hidróxido de calcio (aproximadamente 0,36 mol; 27 g), suficiente para lograr un pH de 11,4 medido inicialmente a 25°C., mientras se agita vigorosamente la mezcla de reacción. La mezcla se calienta a la temperatura de reflujo y se mantiene a esta temperatura de reflujo durante 2 horas
25 mientras se agita vigorosamente. Después de enfriar a 60°C., se añade carbonato de sodio finamente molido (0,4 mol; 42,4 g.) y se continúa la agitación durante 15 minutos a 60°C. La mezcla posteriormente se enfría a la temperatura ambiente y el CaCO_3 suspendido se filtra y se lava con agua.
30 El filtrado (incluyendo las lavadas) contiene el producto,

417899

14 AGO 1960



1 carboximetiloxisuccinato de trisodio, con un rendimiento de aproximadamente 95%, como se determina por medio del análisis NMR.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utiliza 0,21 mol de ácido glicólico en vez de 0,24 mol. La cantidad de hidróxido de sodio utilizado fué de 24 g. (0,324 mol). Después de 2 horas de reflujo a 100°C., la conversión del anhídrido maléico a carboximetiloxisuccinato fué de 93%, basado en el análisis de NMR.

EJEMPLO 3

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que después de enfriar la mezcla de reacción y antes de tratarla con el carbonato de sodio, se aísla la sal de quelato de sodio intermedia por filtración (% de Ca calculado para $C_6H_5O_7Ca_{1.5} \cdot H_2O$, 22,5%; encontrado, 22,9%). Este producto posteriormente se descalcificó tratándolo con una pasta acuosa del producto con una resina de intercambio catiónico seguida por filtración y evaporación del filtrado. El residuo del ácido carboximetiloxisuccínico solidificó al enfriarse hasta hacer una masa cristalina, punto de fusión 112-113°C. El ácido posteriormente se convirtió a una sal por neutralización parcial o completa con hidróxido de sodio para formar carboximetiloxisuccinato de mono-, di- o tri-sodio.

EJEMPLO 4 a 8

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se reemplazó el hidróxido de calcio del Ejemplo 1, por los hidróxidos de metal divalentes $Mg(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ y $Zn(OH)_2$ en los Ejemplos 4 a 7, respectivamente,

30

417899



1 y se varió el pH como se describe en seguida. En el Ejemplo 8, se utilizó aún el hidróxido de calcio pero el pH se varió del Ejemplo 1.

5 En el Ejemplo 4, utilizando $Mg(OH)_2$ con 200 ml. de agua en vez de 100 ml. de agua y un pH inicial hasta de 9 (medido a la temperatura ambiente) dió una conversión de 79% de anhídrido maléico a carboximetiloxisuccinato de sodio después de 17 horas de reflujo a $100^{\circ}C$.

10 En el Ejemplo 5, utilizando $Sr(OH)_2$ a un pH inicial de 11,5 (medido a la temperatura ambiente), la conversión fué de 88% en cuatro horas a $100^{\circ}C$.

En el Ejemplo 6, utilizando $Ba(OH)_2$ a un pH inicial de 10-11, la conversión fué de 54% después de 10 horas a $100^{\circ}C$.

15 En el Ejemplo 7, utilizando $Zn(OH)_2$ a un pH inicial de 8, se obtuvo una conversión de 47% después de 9 horas a $100^{\circ}C$.

20 En el Ejemplo 8, utilizando $Ca(OH)_2$ a un pH inicial de 11, la conversión fué de 91,5% en menos de 15 minutos a $150^{\circ}C$. La velocidad de la reacción con el $Ca(OH)_2$ hace posible que el proceso siga en forma continua.

EJEMPLOS 9 a 14

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 200 ml. de agua y la cantidad de hidróxido de calcio utilizada se varió para obtener diferentes pH, de acuerdo con las mediciones iniciales a la temperatura ambiente en los diferentes Ejemplos. Se determinó el porcentaje de conversión de anhídrido maléico a carboximetiloxisuccinato de trisodio después de 2 horas de reflujo a los diferentes pH's, y los resultados se muestran en la Ta-

30

417899

-12 -

14 AGO. 1979



1 bla l siguiente:

TABLA 1

<u>Ejemplo</u>	<u>pH</u>	<u>% Conversión</u>
9	10,2	10
5 10	10,5	9
11	11,0	52
12	11,3	97
13	11,6	91
14	12,1	81

10 Estos resultados demuestran los resultados mejorados al utilizar pH más elevados. Sin embargo, se cree que a un pH más elevado y con reflujo continuo, el producto de carboximetiloxisuccinato sufre una reacción de retro-Michael para producir la sal de fumarato correspondiente.

15 EJEMPLO 15

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 200 ml. de agua y 27,5 g. de óxido de zinc (0,338 mol) en vez de los 27,0 g. de hidróxido de calcio, para ajustar el pH hasta aproximadamente 8,0. El porcentaje de conversión de anhídrido maléico a carboximetiloxisuccinato de trisodio después de dos horas de reflujo, fué de 41% determinado por análisis de NMR.

20 EJEMPLO 16

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la mezcla se reflujo durante 30 minutos en vez de dos horas, y el pH de la solución obtenida después de filtrar y eliminar el CaCO_3 se ajustó hasta 8,6 con ácido sulfúrico al 10%. Se obtuvo un rendimiento aproximado de 93%.

30 Cuando la temperatura de reacción se disminuyó a 60°C. y se continuó calentandola durante 2 horas, el rendi-

417899

-13-

14 ABO



1 miento del carboximetiloxisuccinato fué de 88%.

EJEMPLO 17

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el carbonato de calcio (35 g.) recuperado de los experimentos anteriores se utilizó para reemplazar parte del hidróxido de calcio utilizado originalmente, para neutralizar la mayor parte de los reactivos ácidos. Posteriormente se añadió una pequeña cantidad de hidróxido de calcio (5 g) como anteriormente, para obtener el pH requerido. Después
10 de 30 minutos de reflujo a 100°C. la conversión de maleato a carboximetiloxisuccinato, fué de 91%.

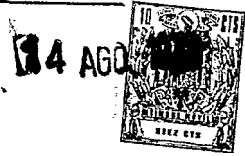
EJEMPLO 18

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se ajustó el pH a 12,0 y la mezcla de reacción se reflujo durante 15 minutos. La conversión de ácido maléico a carboximetiloxisuccinato fué de 90%, basado en el análisis de NMR.

EJEMPLO 19

20 Se suspendió anhídrido maléico (0,3 mol, 29,4 g.) en agua (40 ml.) a la temperatura ambiente y se agitó entre 10-15 minutos para obtener una solución de ácido maléico. Se añadió posteriormente ácido glicólico (0,36 mol, 67% p/p de agua, 40,8 g.), seguido hidróxido de calcio (0,03 mol, 2,25 g.) que se disolvió en la solución de ácido mezclada. Se añadió rápidamente una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para hacer llegar el pH a 10,0, medido
25 a la temperatura de reflujo (durante la adición de la solución de hidróxido de sodio, el calor desprendido por la neutralización hizo llegar a la mezcla de reacción hasta
30 la temperatura de reflujo). El reflujo se mantuvo durante

417899

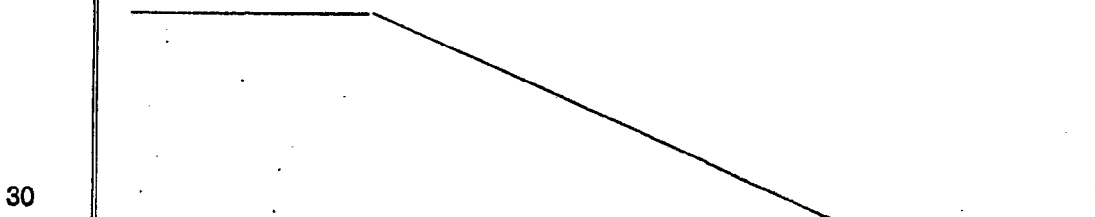


1 30 minutos. Después de este tiempo, el análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear de una muestra de la
mezcla de reacción mostró que se había formado carboxim-
tiloxisuccinato con un rendimiento de 60%, basado en la can-
5 tidad original de ácido maléico.

Los Ejemplos de 20 a 30 muestran las composiciones
detergentes de acuerdo con la invención y algunas composi-
ciones comparativas. En el caso de composiciones detergen-
tes para lavar telas, se dan las propiedades detergentes.
10 Excepto en el caso en que se indique en otra forma, las
pruebas de detergencia se llevaron a cabo en un Terg-O-Tome
ter en el que una tela de "Dacron" (RTM) poliéster 65%/algo
dón 35% ensuciada con polvo de una aspiradora al vacío, se
lavó a 49°C. en una solución de composición detergente bajo
15 prueba en agua conteniendo 18 partes por millón de calcio y
magnesio (2:1), con un pH inicial de 10. Las unidades de
detergencia promedias (DU's) de las composiciones se calcu-
laron como la reflectancia final de la tela lavada menos
la reflectancia inicial de la tela sucia (promedio de las
20 dos pruebas) midiéndose la reflectancia con un medidor de
diferencia de color automático Gardner modelo AC-3.

EJEMPLOS 20 a 29

Se prepararon una serie de composiciones detergentes
mezclando los ingredientes, y se determinó su detergencia
25 como se muestra en la Tabla II siguiente:



417899

417899



TABLA II

Ingredientes	Formulación (%) de los Ejemplos									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Carboximetiloxisuccinato de trisodio.	50	--	50	--	50	--	50	--	50	--
Tripolifosfato de sodio	--	50	--	50	--	50	--	50	--	50
Silico de sodio (SiO ₂ :Na ₂ O,2,4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Sulfonato de alquilbenceno secundario	18	18	--	--	--	--	--	--	--	--
lineal de sodio(C ₁₀ -C ₁₅) ¹	--	--	10	10	--	--	--	--	--	--
Neodol 45-11	--	--	10	10	--	--	--	--	--	--
N-metiltaurato de hidroxialquilo de sodio (C ₁₄ -C ₁₆)	--	--	--	--	18	18	--	--	--	--
Sulfopropilbetaino de cocodimetilo	--	--	--	--	--	--	18	18	--	--
Alfa-olefinsulfonato de sodio C ₁₅ -C ₁₈	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Agua	Resto hasta 100									
Detergencia promedia (DU ^m) ²	23,0	24,3	21,6	24,1	19,7	24,1	23,5	24,3	22,6	24,9

¹ Un compuesto activo detergente no iónico que es un aducto de un alcohol modificado de tipo "OXO" de C₁₄-C₁₅ con un promedio de 11 moles de óxido de etileno.

² Medido para los Ejemplos 20 y 21 a una concentración de 0,2% y para los Ejemplos 22 a 29 a una concentración de 0.25%.

417899

TABLA II

1	Ingredientes	Formula					
		20	21	22	23	24	
	Carboximetiloxisuccinato de trisodio.	50	--	50	--	50	
5	Tripolifosfato de sodio	--	50	--	50	--	
	Silico de sodio (SiO ₂ :Na ₂ O,2,4:1)	10	10	10	10	10	
	Sulfonato de alquilbenceno secundario lineal de sodio(C ₁₀ -C ₁₅) ¹	18	18	--	--	--	
	Neodol 45-11	--	--	10	10	--	
10	N-metiltaurato de hidroxialquilo de sodio (C ₁₄ -C ₁₆)	--	--	--	--	10	
	Sulfopropilbetaino de cocodimetilo	--	--	--	--	--	
	Alfa-olefinsulfonato de sodio C ₁₅ -C ₁₈	--	--	--	--	--	
	Agua						R
15	Detergencia promedia (DU ^m) ²	23,0	24,3	21,6	24,1	10	

¹ Un compuesto activo detergente no iónico que es un aducto de un a con un promedio de 11 moles de óxido de etileno.

² Medido para los Ejemplos 20 y 21 a una concentración de 0,2% y pa ción de 0.25%.

20

25

30

417899



TABLA II

Formulación (%) de los Ejemplos

	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
risodio.	50	--	50	--	50	--	50	--	50	--
	--	50	--	50	--	50	--	50	--	50
4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
secundario										
	18	18	--	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	10	10	--	--	--	--	--	--
ilo de										
	--	--	--	--	18	18	--	--	--	--
etilo	--	--	--	--	--	--	18	18	--	--
C ₁₅ -C ₁₈	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Resto hasta 100

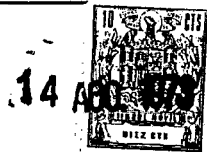
23,0 24,3 21,6 24,1 19,7 24,1 23,5 24,3 22,6 24,9

gente no iónico que es un aducto de un alcohol modificado de tipo "OXO" de C₁₄-C₁₅ es de óxido de etileno.

20 y 21 a una concentración de 0,2% y para los Ejemplos 22 a 29 a una concentra-

417899

-16 -



1

Estos resultados muestran que el carboximetiloxi-succinato de trisodio es un mejorador de detergencia efectivo con una variedad de compuestos activos detergentes.

EJEMPLO 30

5

Se prepara una composición para una máquina de lavar trastos con los siguientes materiales:

10

<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
Carboximetiloxisuccinato de trisodio	43,0
Fosfato de trisodio clorado	21,0
Silicato de sodio ($\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$)	14,0
Silicato de sodio ($\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$)	12,0
Pluronio I62 ¹	2,5
Sulfato de sodio	4,7
Agua	2,8

15

¹Un tensioactivo no iónico vendido por Wyandotte Chemical Corporation que es un condensado de óxido de etileno de un polioxipropilenglicol.

20

Este producto tenía propiedades aceptables para lavar trastos que eran similares a los de la misma fórmula conteniendo tripolifosfato de sodio en vez de carboximetiloxisuccinato de trisodio.

EJEMPLOS 31 a 33

25

Se prepararon composiciones detergentes adicionales y se determinó su detergencia como lo muestra la Tabla III siguiente:

30

417899

- 17 -

14 AGO



TABLA III

Componente	Formulación de los Ejemplos (%)		
	31	32	33
Bencilsulfonato de alquilo secundario líneal de sodio (C ₁₀ -C ₁₅)	18	18	18
Carboximetiloxisuccinato de trisodio.	40	40	--
Tripolifosfato de sodio	--	--	40
Sulfato de sodio	23	--	23
Silicato de sodio (SiO ₂ :Na ₂ O, 2,4:1)	10	10	10
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Detergencia ¹ (DU's)	22,7	21,9	22,8
¹ Medido a una concentración de 0,1%.			

EJEMPLOS 34 a 37

Se prepararon una serie de composiciones detergentes utilizando diferentes cantidades de compuesto activo detergente aniónico. Se determinaron las detergencias de las composiciones y la de una composición de comparación, basada en productos comercialmente obtenibles, y los resultados se muestran en la Tabla IV siguiente:



417899

TABLA IV

Ingrediente	Formulación de los Ejemplos (%)			
	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
Carboximetiloxisuccinato de trisodio	50	50	50	--
Tripolifosfato de sodio	--	--	--	50
Silicato de sodio (SiO ₂ :Na ₂ O, 2,4:1)	10	10	10	10
Bencensulfonato de alquilo lineal secundario de sodio (C ₁₀ -C ₁₅)	18	27	36	18
Agua	balance a 100			

Detergencia promedia medida a una concentración de 0,1% (DU)

	22,6	24,4	24,7	22,7
--	------	------	------	------

Los resultados muestran el beneficio al aumentar el nivel de compuesto activo detergente por arriba del nivel usual, esto es, arriba de aproximadamente 25% en el caso de los compuestos activos detergentes aniónicos, sui-teriónicos y anfótericos. Los bencensulfonatos de alquilo de sonido y los olefinsulfonatos de sodio son muy efectivos a este respecto.

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de una sal de ácido carboximetiloxisuccinico, caracterizado por calentar juntas sales de ácido glicólico y ácido maleico en un medio acuoso conteniendo iones de zinc o metal alca-

417899

- 19 -

14



1 linotérreo a un pH de cuando menos 8,0, medido a aproximadamente 25°C.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de ácido glicólico a ácido maleico es de aproximadamente 1,05:1 a 1,2:1.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la relación molar de los iones de zinc o metal alcalino térreo a ácido maleico es de aproximadamente 0,05 a 2,5:1.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH es de aproximadamente 11,3 a 12,5, medido a 25°C.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60°C a 130°C aproximadamente.

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye la etapa de tratar la mezcla de reacción para sustituir los cationes de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido por cationes de zinc o metal alcalino térreo, para formar las sales de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido del ácido carboximetiloxisuccinico.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el carboximetiloxisuccinato de zinc o de metal alcalino térreo se pone en contacto con una resina de intercambio iónico para dar el ácido, que posteriormente se neutraliza con un compuesto de metal alcalino, de amonio sustituido.

417899



1

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque hay presentes iones de calcio durante la reacción y los iones de calcio en el producto se reemplazan por cationes de metal alcalino de amonio o de amonio sustituido por la adición de carbonato de metal alcalino, de amonio o amonio sustituido para precipitar carbonato de calcio.

5

10

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por incluir la etapa de reciclar el carbonato de calcio como fuente de iones de calcio en la reacción.

15

10.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SAL DEL ACIDO CARBOXIMETILOXISUCCINICO.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 21 de Mayo de 1.971

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30