

Int. No. CMD

No 422.428



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1,

ROTTERDAM (HOLANDA).-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UNA COMPOSICION DETERGENTE LIQUIDA  
FLUIDA.-

Prioridad: Patente británica n.º 2907/73 del 19.1.73.



1                   Esta invención se refiere a un procedimiento  
para la preparación de composiciones detergentes líquidas  
fluídas.

5                   La preparación de composiciones detergentes lí-  
quidas fluídas que son soluciones acuosas que contienen com-  
plejos micelares detergentes y son capaces de mantener a las  
partículas sólidas en dispersión está descrita en la soli-  
10                   citud de patente española 422.427. Estas composiciones pre-  
sentan un valor del esfuerzo límite, es decir, poseen caracte-  
rísticas plásticas de Benham y requieren la aplicación de  
un umbral definido de esfuerzo antes de fluir. Si la fuer-  
za que causa la deposición de las partículas, a saber, la  
fuerza de la gravedad que actúa sobre las partículas sólidas  
dispersas, relativa a la que actúa sobre el medio líquido,  
15                   con una magnitud proporcional a la diferencia de densidades  
entre el medio y las partículas, es menor que el valor del  
esfuerzo límite, las partículas dispersadas en el medio no  
se separan. La composición se vuelve fluída después de  
20                   haber sido aplicado un esfuerzo de cizallamiento superior  
al esfuerzo límite, por ejemplo cuando el esfuerzo de ciza-  
llamiento proporcionado por la fuerza de la gravedad o por  
la inclinación de la vasija que contiene la composición es  
mayor que el valor del esfuerzo límite.

25                   La incorporación de hipoclorito alcalino en tal  
composición detergente líquida hace deseable el control de  
su pH con objeto de evitar el desplazamiento del pH hacia  
la región ácida debido a la absorción de dióxido de carbono  
atmosférico. Este desplazamiento puede ser compensado uti-  
lizando un pH suficientemente alto pero es indeseable que  
30                   la composición sea excesivamente cáustica. Para evitar este



1 desplazamiento puede emplearse un regulador del pH soluble  
en agua, por ejemplo un fosfato sódico regulador, pero estas  
composiciones detergentes son sensibles a la cantidad de  
cación presente y este regulador introduce cationes y, por  
5 lo tanto, reduce la libertad de formulación para obtener  
las propiedades deseadas.

Ahora se ha encontrado una solución al problema  
de regular estas composiciones detergentes introduciendo un  
regulador sólido cuya mayor parte permanece en suspensión  
10 como partículas sólidas que las composiciones, debido a sus  
características de esfuerzo límite, mantienen en un estado  
disperso como reserva de regulador que es empleada en caso  
necesario pero que proporciona solamente una adición limi-  
tada a la concentración de cación.

15 Como el hipoclorito presenta una notoria ten-  
dencia a perder el cloro disponible a un pH inferior a 10,  
la invención proporciona una solución al problema de obtener  
una composición detergente blanqueadora que contenga hipo-  
clorito y que no se descomponga rápidamente debido al des-  
20 plazamiento del pH durante el almacenamiento.

La invención proporciona un procedimiento para  
la preparación de una composición detergente líquida fluída,  
caracterizado por hacer reaccionar partículas sólidas de  
hidróxido de calcio o magnesio con una solución acuosa de  
25 detergente, que contiene hipoclorito metálico alcalino con  
un valor del esfuerzo límite a 20°C de 1 a 21 dinas/cm<sup>2</sup>, por  
lo que el pH de la solución es regulado al pH de regulación  
del hidróxido.

30 Preferiblemente, la solución detergente acuosa  
utilizada es aquella preparada por la incorporación de dos



1976

1 o más compuestos activos detergentes que interaccionan pa-  
ra formar micelas proporcionando un valor de esfuerzo  
límite, como el manifestado por una solución de los mismos  
que contiene cualquier agente necesario promotor de la  
5 formación de complejos, por ejemplo electrolitos, con una  
viscosidad mayor que la media de las viscosidades presenta  
das por las soluciones correspondientes en las que solamen  
te está presente uno de cada uno de los compuestos activos  
detergentes constituyentes; este efecto se observa mejor  
10 midiendo la viscosidad a bajas velocidades de cizallamien  
to. Especialmente adecuadas son las soluciones detergen  
tes acuosas preparadas por el procedimiento descrito en la  
solicitud de patente española 422.427, donde el valor ne  
cesario del esfuerzo límite es proporcionado por una com  
15 binación de dos o más compuestos activos detergentes que  
presentan interacción micelar, junto con una red tridimen  
sional de filamentos enmarañados insolubles; por ejemplo,  
una solución que contenga un alquil-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)sulfato de  
metal alcalino junto con un óxido de trialquilamina, un  
20 óxido de trialquillfosfina o un sulfoxido de dialquilo como  
compuesto activo detergente, en presencia de un electrólito  
con un catión univalente o divalente y una red tridimensio  
nal de filamentos enmarañados insolubles, especialmente  
25 filamentos de jabón, por ejemplo estearato sódico, encon  
trándose estos ingredientes en cantidades tales que pro  
porcionan una viscosidad a 20°C comprendida entre 1 y 60  
poises a una velocidad de cizallamiento de 7 seg<sup>-1</sup> y un  
valor del esfuerzo límite a 20°C comprendido entre 1 y 21  
30 dinas/cm<sup>2</sup>. También pueden utilizarse las soluciones deter  
gentes en las que el valor necesario del esfuerzo límite



1 es proporcionado por arcillas dispersadas como bentonita y  
cuyas propiedades son especialmente sensibles a la concen-  
tración de electrolito.

5 Por "valor del esfuerzo límite" se entiende el  
valor del esfuerzo determinado en el límite de la veloci-  
dad de cizallamiento cero que se aproxima a la velocidad  
de cizallamiento cero, utilizando las bajísimas veloci-  
dades de cizallamiento conseguidas en el viscosímetro de baja  
velocidad de cizallamiento descrito por van den Tempel y Lu-  
cassen-Reynders, J. Phys. Chem., 1963, 67, 731.

10 Pueden utilizarse los óxidos de calcio y de  
magnesio en lugar de los hidróxidos convirtiéndose éstos  
por reacción con agua en los correspondientes hidróxidos.  
15 El óxido y el hidróxido cálcicos proporcionan un pH regula-  
do de 12,5 y el óxido y el hidróxido magnésicos proporcionan  
un pH regulado de 10,4.

20 Los reguladores hidróxidos pueden ser utiliza-  
dos en proporciones del 0,01 %, preferiblemente no más del  
0,1 %, sobre la cantidad que se disuelva en la solución  
acuosa de los complejos micelares detergentes hasta el 20,  
50 o incluso el 75 % del peso de la composición. Las par-  
tículas de regulador pueden ser de un diámetro comprendido  
entre las partículas sólidas más pequeñas, por ejem-  
plo las obtenidas por precipitación de cloruro cálcico  
25 o magnésico con un hidróxido metálico alcalino y  
500 micras.

30 Preferiblemente, el procedimiento consiste en dis-  
persar también en la solución detergente acuosa otras par-  
tículas sólidas distintas de las requeridas como regulador.



1 Estas partículas sólidas dispersas pueden ser utilizadas para  
comunicar propiedades abrasivas a la composición, cuando  
preferiblemente tienen la dureza de 1 a 9 y especialmente  
de 2 a 6 en la escala de Moh. El material regulador con un  
5 tamaño de partícula adecuado puede ejercer por sí mismo la  
función de este material abrasivo: así, las partículas de óxi  
do magnésico utilizadas en cantidades superiores a las nece-  
sarias para realizar la función reguladora pueden actuar como  
abrasivo. Como ejemplos de partículas sólidas adecuadas  
10 distintas del regulador para uso como abrasivos citaremos  
la calcita, la dolomita, el feldespató, la tierra de diato-  
meas, el talco, la bentonita, la piedra pomez, la alúmina y  
la sílice. Las partículas sólidas pueden encontrarse presen-  
tes para otros fines que el abrasivo: por ejemplo, pueden  
15 ser un pigmento coloreado. Preferiblemente son de un diáme-  
tro comprendido entre 0,1 y 500 micras y especialmente de un  
diámetro medio de 15 a 100 micras. Normalmente se utilizan  
en un intervalo de 0,1 a 75 % del peso de la composición.

20 El hipoclorito puede ser utilizado como hipoclorito  
sódico en una proporción de 0,2 a 4 o 5 %, preferi-  
blemente de 0,1 a 2 % en peso o utilizando la cantidad equi-  
valente de un hipoclorito precursor, por ejemplo una clorami-  
na como la Cloramina T.

25 Para preparar la composición, las partículas  
sólidas del regulador hidróxido o del óxido correspondiente  
pueden ser dispersadas agitándolas en la solución detergen-  
te acuosa. Así, puede dispersarse un 0,2 % en peso de hi-  
dróxido magnésico calcinado agitándolo en la composición  
30 preparada por el procedimiento de cualquiera de los ejemplos



1 de la solicitud de patente española 422.427. Las partículas  
sólidas de regulador pueden formarse agregando a la solución  
acuosa de detergente una cantidad de una sal soluble de cal-  
cio o magnesio, por ejemplo el cloruro, suficiente para  
5 neutralizar el álcali cáustico presente en la solución y el  
hidróxido cálcico o magnésico precipitado puede ser comple-  
mentado con partículas reguladoras sólidas adicionales, si  
así se desea. La invención es ilustrada mediante los si-  
guientes ejemplos.

10

EJEMPLO 1

Se prepara una composición limpiadora y blanqueado-  
ra detergente, líquida, fluída, a partir de sustancias comer-  
ciales conteniendo los siguientes ingredientes en peso.

15	Laurilsulfato sódico	1,27
	Estearato sódico	0,90
	Oxido de dimetil-laurilamina	0,54
	Sulfato sódico	0,23
	Cloruro sódico	0,75
	Hipoclorito sódico acuoso	4,32
20	Oxido magnésico (hidróxido magnésico precipitado calcinado)	0,12
	Perfume ( $\beta$ -ionona)	0,12
	Agua	51,75
	Dolomita en polvo	40,00

25

El hipoclorito sódico acuoso utilizado contiene  
15 % de cloro "disponible"; es decir, se liberan 15 partes  
de cloro por acidulación de 100 partes con un exceso de áci-  
do clorhídrico; la solución contiene realmente 15,7 % de hi-  
poclorito sódico, 12,3 % de cloruro sódico y 0,86 % de hidró-  
xido sódico, en peso. La dolomita en polvo está constituida

30

3 MAY 1978



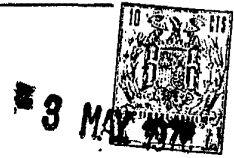
1 per partículas de un tamaño totalmente por encima de 0,1 micras y por debajo de 100 micras de diámetro y tienen un diámetro medio de 35 micras y una densidad de 2,8 y una dureza de 3,5.

5 El laurilsulfato sódico (en forma de fideos conteniendo el sulfato sódico y una pequeña cantidad de agua), el estearato sódico y el óxido de amina (como solución en parte del agua) se calientan con el resto del agua, elevándose la temperatura hasta unos 75°, hasta que se obtiene una solución  
 10 transparente. Los restantes materiales solubles en agua y el perfume disperso en el agua residual se agitan y la mezcla se deja después enfriar a la temperatura ambiente, cuando el jabón ha precipitado como una red tridimensional de filamentos enmarañados y la mezcla tiene una viscosidad a 20°C de  
 15 45 poises a una velocidad de cizallamiento de 7 seg<sup>-1</sup>. El óxido magnésico y la dolomita en polvo se agitan suavemente en el medio líquido para dar una composición líquida fluida que contiene partículas homogéneamente dispersadas, teniendo la composición un valor del esfuerzo límite de 9 dinas/cm<sup>2</sup>.

20 Se prepara una segunda composición de la misma manera, a excepción de que se omite el óxido magnésico. Después las dos composiciones se almacenan en condiciones idénticas y su pH y el contenido en cloro disponible se determinan antes del almacenamiento y al final de cada mes durante  
 25 4 meses, con los siguientes resultados.

Meses de almacenamiento		0	1	2	3	4
Composición con regulador	pH	10,9	10,5	10,5	10,5	10,5
	Cloro, %	0,50	0,44	0,40	0,37	0,34

30



1		pH	10,9	10,4	9,9	9,5	9,5
	Sin regulador	Cloro, %	0,50	0,42	0,30	0,12	0,06

5 Se observará que al cabo de 4 meses, la composición preparada con óxido magnésico ha retenido el 68 % de su cloro mientras que la preparada sin óxido magnésico ha retenido solamente el 12 %.

EJEMPLO 2

10 Se prepara una composición limpiadora y blanqueadora detergente, líquida, fluída, de características físicas similares pero regulada a pH 12,5, en la forma descrita en el Ejemplo 1, pero empleando 0,6 % en peso de hidróxido cálcico en polvo en lugar del óxido magnésico y, en lugar de la dolomita, calcita en polvo con un tamaño de partícula totalmente superior a 0,1 micras e inferior a 100 micras de diámetro, siendo el 95 % menor de 53 micras y siendo el diámetro medio de 30 micras; la densidad es de 2,8 y la dureza es 3.

EJEMPLO 3

20 Se prepara una composición limpiadora y blanqueadora detergente, líquida, fluída, de características físicas similares a las del Ejemplo 1, como se describe en dicho Ejemplo 1, pero utilizando la misma cantidad de solución acuosa de hipoclorito sódico a la que se ha incorporado 0,04 partes de cloruro magnésico para eliminar el hidróxido sódico libre con formación de solución reguladora de hidróxido magnésico finamente dividida in situ.

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

30



1

REIVINDICACIONES

5

1.- Un procedimiento para la preparación de una composición detergente líquida fluída, caracterizado por hacer reaccionar partículas sólidas de hidróxido de calcio o magnesio con una solución acuosa de detergente, que contiene hipoclorito metálico alcalino con un valor del esfuerzo límite a 20°C de 1 a 21 dinas/cm<sup>2</sup> por lo que el pH de la solución es regulado al pH de regulación del hidróxido.

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador hidróxido es hidróxido cálcico.

13

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador hidróxido es hidróxido magnésico.

20

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de detergente se prepara mediante la incorporación de dos o más compuestos activos detergentes que se interaccionan formando micelas que proporcionan un valor del esfuerzo límite.

25

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la solución detergente acuosa contiene un alquil (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)sulfato de metal alcalino junto con un óxido de trialquilamina, un óxido de trialquilfosfina o un sulfóxido de dialquilo como compuesto activo detergente, en presencia de un electrolito con un catión univalente o divalente, y una red tridimensional de filamentos enmarañados insolubles, encontrándose estos ingredientes en cantidades tales que proporcionan una viscosidad a 20°C de 1 a 60 poises a una velocidad de cizallamiento de 7 seg<sup>-1</sup> y un valor del esfuerzo límite a 20°C de 1 a 21 dinas/cm<sup>2</sup>.

A handwritten signature in dark ink, written over the number "39". The signature is stylized and appears to be a set of initials or a name.



1

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alquil ( $C_{12}-C_{18}$ ) sulfato de metal alcalino es laurilsulfato sódico y el compuesto óxido activo detergente es el óxido de dimetil-laurilamina.

5

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque los filamentos son de estearato sódico.

10

8.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque dichas partículas sólidas del regulador hidróxido son dispersadas agitándolas en la solución detergente acuosa.

15

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las partículas sólidas del regulador hidróxido están formadas por la dispersión del óxido de calcio o magnesio en la solución acuosa de detergente.

20

10.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque las partículas sólidas de regulador hidróxido forman agregando a la solución acuosa de una cantidad de detergente, una sal soluble de calcio o de magnesio suficiente para neutralizar al álcali cáustico, presente en la solución.

25

11.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque también se dispersa en la solución detergente acuosa, un sólido en partículas distinto del regulador.

12.- 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 COMPOSICION DETERGENTE LIQUIDA FLUIDA ".

3 MAY 1978



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 18 de Enero de 1974

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

10

15

20

25

30