

439370

P.- 60.773

8 AGO. 1975

43-21-4185A
SP

Int. 002 007C // 002B; 611D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANYY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PERHIDRATOS DE ETANO-
TETRACARBOXILATO"

2-8-75

ANEXO
-1-
FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO-MATEMÁTICAS
CARRERA DE FÍSICA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a nuevos perhidratos de etano-tetracarboxilato útiles como agentes formadores de complejos para iones de diversos metales y de metales alcalinotérreos (en particular iones tales como calcio y magnesio, que contribuyen a la "dureza" del agua) y que sirven como fuentes de peróxido de hidrógeno para proporcionar funcionalidad oxidante, blanqueante y desinfectante.

10 La utilidad de los compuestos caracterizados por su aptitud para formar iones complejos en medios acuosos que contribuyen a la dureza de los mismos, p.ej., calcio y magnesio, y/o proporcionar en combinación con diversos agentes tensioactivos detergentes, formulaciones de detergentes que exhiben una capacidad de limpieza mejorada, está perfectamente reconocida por los expertos en la técnica. Tales compuestos se utilizan en aplicaciones de tratamiento de 15 aguas para "ablandar" el agua y/o para inhibir la formación de incrustaciones y/o como mejoradores de la detergencia.

20 Además, está perfectamente comprendida la utilidad del peróxido de hidrógeno y de los compuestos que sirven como fuente de este material, los cuales exhiben funcionalidad como blanqueantes y desinfectantes.

25 En las formulaciones de detergentes, a menudo se desean tanto la mejora de la detergencia como la funciona-

5 lidad blanqueante y desinfectante. Como la mejora de la
detergencia y la funcionalidad blanqueante no se encuentran
por lo general en un solo compuesto que tenga una estabili-
dad aceptable, la preparación de una formulación que tenga
ambas funcionalidades requiere normalmente el empleo de
una pluralidad de componentes con problemas concomitantes
relacionados con la compatibilidad química, la formulación
de mezclas uniformes, etc.

10 Es evidente por tanto, que un solo compuesto es-
table que posea ambas funciones, mejoradora de la detergen-
cia y blanqueante, constituiría un adelanto sustancial en
la técnica de los detergentes, siendo útil al mismo tiem-
po en aquellas aplicaciones en las que se desean las funcio-
nalidades independientes.

15

RESUMEN DE LA INVENCION

20 Es un objeto de esta invención proporcionar nuevos
compuestos útiles como agentes formadores de complejos y/o
mejoradores de la detergencia y que sirven también como
fuentes de peróxido de hidrógeno para proporcionar la fun-
cionalidad reconocida asociada con este material.

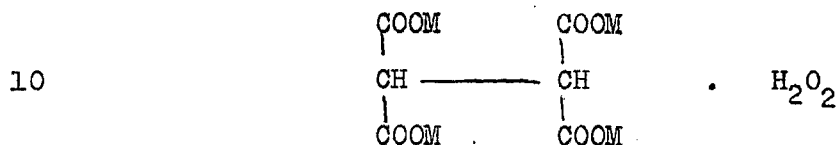
25 Los compuestos de esta invención son perhidratos
de etano-tetracarboxilato cuya estructura, síntesis y uso

se comprenderán a partir de la descripción que sigue de las realizaciones preferidas.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5

Los compuestos de la presente invención se representan por la fórmula



en la que M es metal alcalino o amonio. El compuesto en el que M es sodio es particularmente preferido.

15

Los compuestos de la presente invención se preparan convenientemente haciendo reaccionar etano-tetracarboxilato de tetra-metal alcalino o amonio con peróxido de hidrógeno acuoso. Las condiciones de la reacción tales como concentración, temperatura, presión, etc., no parecen ser críticas. Por ejemplo, la reacción puede realizarse convenientemente utilizando etano-tetracarboxilato anhidro o hidratado y peróxido de hidrógeno acuoso al 30%-50% en peso a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y a la presión atmosférica. El producto se aísla secando la mezcla

20

25

(preferiblemente a la temperatura ambiente).

El etano-tetracarboxilato empleado en la síntesis de los compuestos de la presente invención es un material bien conocido cuya preparación se describe en la bibliografía.

5 Los perhidratos de etano-tetracarboxilato de esta invención son útiles como agentes para formar complejos con iones de diversos metales y/o de metales alcalinotérreos en medios acuosos. La cantidad de tetracarboxilato requerida para formar complejo eficazmente con los iones
10 en un sistema dado dependerá, en cierto grado, de la sal de policarboxilato particular que se utilice y de los iones metálicos o de metales alcalinotérreos particulares existentes en los medios acuosos. Por lo general, la formación del complejo es más eficaz en solución básica. Las condiciones y cantidades óptimas de agente formador de complejo
15 se pueden determinar fácilmente por experimentación de rutina.

 Como fuentes de peróxido de hidrógeno, los compuestos de esta invención se utilizan sustancialmente de la
20 misma manera que el perborato de sodio. Como el resto de etano-carboxilato asociado con el peróxido de hidrógeno proporciona la funcionalidad mejoradora de la detergencia, el compuesto presenta ventajas particulares en contraste con los perboratos, en los que el resto de boro es relativamente inerte con respecto a la funcionalidad de la detergencia.
25

Los perhidratos de etano-tetracarboxilato son particularmente útiles como agentes blanqueantes y como mejoradores en formulaciones de detergentes. Generalmente, se prefiere el uso de las sales de metal alcalino, en particular la sal de sodio.

Las formulaciones de detergentes contendrán al menos 1% en peso y preferiblemente al menos 5% en peso del perhidrato de etano-tetracarboxilato de esta invención. Con el fin de obtener las ventajas máximas, se prefieren particularmente el uso de 5% a 75%. Si la formulación de detergente contiene compuestos nitrogenados capaces de formar aductos $N \rightarrow O$, puede ser deseable limitar la cantidad de perhidrato presente con el fin de inhibir la formación de tales aductos. Se pueden determinar las cantidades adecuadas por ensayos de rutina. El compuesto perhidrato de etano-tetracarboxilato puede ser el único mejorador de la detergencia de la formulación o bien se puede utilizar en combinación con otros mejoradores de detergencia, los cuales pueden constituir desde 0 a 95% en peso de los aditivos mejoradores totales contenidos en la formulación. A modo de ejemplo, mejoradores que pueden emplearse en combinación con los nuevos compuestos de esta invención incluyen sales mejoradoras inorgánicas solubles en agua tales como polifosfatos de metal alcalino, esto es, los tripolifosfatos y pirofosfatos, carbonatos, boratos, bicarbonatos y silica-

tos de metal alcalino, y mejoradores orgánicos solubles en agua que incluyen ácidos amino-policarboxílicos y sales tales como nitrilotriacetatos de metal alcalino, ácidos cicloalcanopolicarboxílicos y sus sales, éter-policarboxilatos, policarboxilatos de alcoholo, policarboxilatos epoxídicos, policarboxilatos de tetrahidrofurano tales como 1,2,3,4 ó 2,2,5,5-tetracarboxilatos de tetrahidrofurano, policarboxilatos de benceno, almidones oxidados, ácido amino(trimetilen-fosfónico) y sus sales, ácidos difosfónicos y sus sales (p. ej., ácido metilen-difosfónico; ácido 1-hidroxi-etiliden-difosfónico) y análogos.

Las formulaciones detergentes contendrán por regla general de 5% a 95% en peso de mejorador de detergencia en total (aunque pueden emplearse, si se desea, cantidades mayores o menores) que, como se ha indicado arriba, pueden ser exclusivamente los compuestos de perhidratos de etano-tetracarboxilato de esta invención, o mezclas de tales compuestos con otros mejoradores. La cantidad total de mejorador de detergencia empleada dependerá del uso a que se destine la formulación detergente, de los restantes ingredientes de la formulación, de las condiciones de pH, y similares. Por ejemplo, las formulaciones en polvo para lavado de ropas de uso general contendrán usualmente de 20% a 60% de mejorador; las formulaciones líquidas para lavado de vajillas, de 11% a 12% de mejorador; las formulaciones

para lavado mecánico de vajillas, de 60% a 90% de mejorador. Los niveles óptimos de contenido de mejorador, así como las mezclas óptimas de los mejoradores de esta invención con otros mejoradores para diversos usos, pueden determinarse por ensayos de rutina de acuerdo con la práctica convencional de la formulación de detergentes.

Las formulaciones detergentes contendrán también un agente tensioactivo detergente soluble en agua. Puede emplearse cualquier agente tensioactivo aniónico, no iónico, de ión híbrido o anfótero, que sea soluble en agua.

Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos adecuados incluyen jabones tales como las sales de ácidos grasos que contienen aproximadamente de 9 a 20 átomos de carbono, p.ej., sales de ácidos grasos derivados del aceite de nuez de coco y del sebo; alcohilbencenosulfonatos, en particular alcohilbencenosulfonatos lineales en los que el grupo alcohilo contiene de 10 a 16 átomos de carbono; sulfatos de alcoholes; sulfatos de alcoholes etoxilados; hidroxialcohilsulfonatos; alcohil-sulfatos y -sulfonatos; sulfatos de monoglicéridos; condensados ácidos de cloruros de ácidos grasos con hidroxialcohilsulfonatos y análogos.

Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos adecuados incluyen condensados de óxido de alcoholeno (p.ej., óxido de etileno) con alcoholes mono y polivalentes, alcohilfenoles, amidas de ácidos grasos y aminas grasas; óxidos de

aminas; derivados del azúcar común tales como monopalmitato de sacarosa; óxidos de fosfinas terciarias de cadena larga; sulfóxidos de dialcoholo; amidas de ácidos grasos (p.ej., mono o dietanolamidas de ácidos grasos que contienen de 10 a 18 átomos de carbono) y análogos.

5 Ejemplos de agentes tensioactivos adecuados de ión híbrido incluyen derivados de compuestos de amonio cuaternario alifáticos tales como 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) propano-1-sulfonato y 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato.

10 Ejemplos de agentes tensioactivos anfóteros adecuados incluyen betainas, sulfobetainas e imidazol-carboxilatos y sulfonatos de ácidos grasos.

15 Se comprenderá que los ejemplos anteriores de agentes tensioactivos no son en modo alguno limitantes, y que son conocidos otros numerosos agentes tensioactivos por los expertos en la técnica. Adicionalmente, se comprenderá que la elección y la utilización de los agentes tensioactivos se harán de acuerdo con técnicas bien conocidas de la formulación de detergentes. Por ejemplo, se prefieren agentes tensioactivos aniónicos, en particular alcohilbencenosulfonatos lineales, para uso en formulaciones de tipo general para lavado de ropa, mientras que para uso en las formulaciones destinadas al lavado mecánico de vajillas se prefieren agentes tensioactivos no iónicos que for-

25

men poca espuma.

La cantidad de agente tensioactivo empleada en las formulaciones detergentes dependerá del agente tensioactivo elegido y de la utilización final de la formulación.

5 En general, las formulaciones contendrán de 5% a 50% de agente tensioactivo en peso, aun cuando puede emplearse, si se desea, tanto como 95% o más del agente tensioactivo. Por ejemplo, las formulaciones en polvo de tipo general para lavado de ropas contienen normalmente de 5% a 50%,

10 preferiblemente de 15% a 25% de agente tensioactivo; las formulaciones para lavado mecánico de vajillas, de 0,5 a 5%; las formulaciones líquidas para lavado de vajillas, de 20% a 45%. La relación en peso de agente tensioactivo a mejorador de detergencia estará comprendida por lo general dentro del intervalo de 1:2 a 2:1.

15

Además de los componentes mejorador de detergencia y agente tensioactivo, las formulaciones detergentes pueden contener cargas tales como sulfato de sodio y cantidades menores de tintes, abrillantadores ópticos, agentes

20 contra la redeposición de la suciedad, perfumes, y análogos.

Si se desea, la formulación puede contener otros agentes blanqueantes para suplementar al perhidrato de etano-tetracarboxilato.

Se pueden emplear ventajosamente activadores del

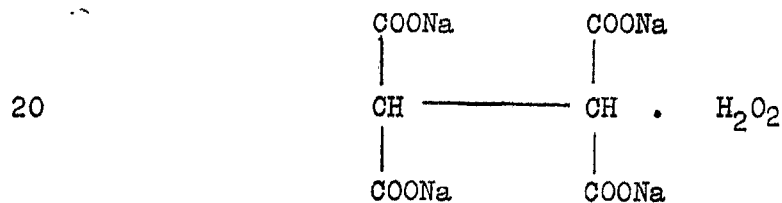
25 blanqueo tales como tetraacetiletildiamina, p-acetoxiben-

cenosulfonato de sodio, o tetraacetilglicourilo para promover la liberación de peróxido de hidrógeno por el etano-tetracarboxilato.

5 La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos siguientes (en los que todas las partes y los porcentajes están expresados en peso, a no ser que se indique otra cosa).

EJEMPLO I

10 Se disuelven diez gramos de 1,1,2,2-etano-tetracarboxilato tetrasódico anhidro en 15 ml de peróxido de hidrógeno acuoso al 50%. La mezcla se evapora para dar un sólido que se seca posteriormente sobre un producto desecante a una temperatura de aproximadamente 25°C. El perhidrato de etano-1,1,2,2-tetracarboxilato tetrasódico resul-
15 tante



25

es un material cristalino que exhibe el siguiente espectro de difracción de rayos X Cu K - λ :

	<u>2θ</u>	<u>Separación d</u>	<u>Intensidad relativa</u>
5	15,65	2,8553	100
	14,28	3,1227	100
	18,30	2,4531	90
	14,05	3,1728	50
	11,55	3,8470	40
10	16,85	2,6572	40
	16,38	2,7313	35
	22,60	2,0043	35

15

EJEMPLO II

Se preparan formulaciones detergentes que contienen aproximadamente 17 partes de alcoholbencenosulfonato de sodio lineal que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 230; 8,5 partes de silicato que tiene una relación 1:2 de Na₂O:SiO₂; 24,5 partes de sulfato de sodio y 50 partes de perhidrato de etano-1,1,2,2-tetracarboxilato tetrasódico. Esta composición se compara en efectividad de limpieza sobre tejidos de poliéster/algodón y tejidos de algodón con una composición idéntica por lo demás pero que

no contiene cantidad alguna de perhidrato de etano-1,1,2,2-tetracarboxilato tetrasódico. La eficacia de detergencia de las formulaciones que contienen el mejorador, tal como se determina por medida de la diferencia de reflectancia de muestras lavadas y sin lavar es, como promedio, doble que la de la formulación que no contiene perhidrato de etano-1,1,2,2-tetracarboxilato tetrasódico. Se obtienen resultados similares con formulaciones que contienen 25 partes y 38 partes de perhidrato de etano-1,1,2,2-tetracarboxilato tetrasódico. Se encuentra también que las formulaciones proporcionan un blanqueo efectivo de los tejidos a temperaturas de lavado superiores a 90°C en ausencia de activadores de blanqueo y a temperaturas más bajas (50-60°C) si se emplean activadores tales como aquellos los a los que se ha hecho referencia previamente.

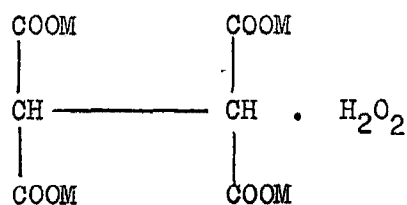
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 15 de Julio de 1974, con el nº 488.382, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para perhidratos de etano-tetracarboxilato representados por la fórmula

10



15

en la que M es metal alcalino o amonio, que comprende mezclar etano-tetracarboxilato de tetra-metal alcalino o amonio con peróxido de hidrógeno acuoso y mantener la mezcla a una temperatura suficiente para que tenga lugar una reacción en la que se forma dicho compuesto, hasta que una porción sustancial de las sustancias reaccionantes haya reaccionado para formar dicho compuesto.

20

2ª.- Un procedimiento para preparar perhidratos de etano-tetracarboxilato.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas y la presente
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid 8 090 1975
P.A.
Fernando de Alencastro
Por Poderes

