



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----|-----------------------|-------|
| 19 ES | 11 | NUMERO | 10 A1 |
| | 21 | 447.427 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 28-4-76 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-----------------|----------|------------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | |
| 17789/75 | 26-4-75 | INGLATERRA |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C11D | |

| |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION |
| MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE LIQUIDA ACUOSA REFORZADA. |

| |
|--------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| UNILEVER N.V. |

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| Burg. s'Jacobplein 1 Rotterdam, HOLANDA. |

| |
|----------------------------|
| 72 INVENTOR (ES) |
| PIETER HUBERTUS KREISCHER. |

| |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
| |

| |
|-----------------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU. |

1 Esta invención se refiere a una composición detergente líquida y más especialmente a una composición detergente líquida acuosa, reforzada, donde el reforzante es o contiene un tripolifosfato de metal alcalino.

5 Las composiciones detergentes líquidas acuosas reforzadas son muy conocidas en la técnica. Aunque presentan varias ventajas sobre otras formas de composiciones detergentes como polvos, tales como mejor solubilidad y mayor facilidad de dosificación, su formulación es bastante difícil ya que
10 deben ser físicamente estables y presentar una capacidad de vertido satisfactorio. Estas dificultades de formulación están bien representadas por las numerosas propuestas realizadas durante las últimas décadas en la técnica anterior, re-
15 lativas a composiciones detergentes líquidas reforzadas, estables y vertibles. En especial, las composiciones detergentes líquidas acuosas reforzadas no son tan fáciles de formular ya que contienen cantidades relativamente grandes de ma-
20 teria sólida, tales como sales reforzantes. Esto crea un problema de estabilidad, cuya solución puede crear a su vez un problema de capacidad de vertido.

 La técnica anterior enseña principalmente el uso de más ingredientes solubles en agua, tales como pirofosfato tetrapotásico, en composiciones que están fundamentalmente basadas en un material activo detergente no iónico. Estos sistemas pueden ser estabilizados mediante la ayuda de un agente estabilizante polimérico. Las variaciones de estas fórmulas implican el uso de una cantidad adicional de un jabón de ácido graso o de un agente activo detergente aniónico, así
25 como combinaciones particulares de agentes estabilizantes poliméricos.
30

1 Sin embargo, aunque estas formulaciones pueden proporcionar composiciones aceptables en lo que se refiere a sus características físicas, con frecuencia su detergencia no es totalmente satisfactoria. Además, para aplicaciones
5 particulares, su estabilidad de fases y su capacidad de vertido pueden no ser óptimas.

Las composiciones del tipo citado están descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana 2.302.367. En esta memoria se describen unas composiciones detergentes
10 líquidas acuosas que contienen 5-30 % en peso de un jabón sódico de ácido graso, 5-200 % del peso del jabón de agentes activos detergentes sintéticos aniónicos particulares y 0,1-6 % en peso de un copolímero de éter vinilalquílico-anhídrido maleico como estabilizante. Estas composiciones pueden
15 contener también opcionalmente un material activo detergente no iónico, así como hasta 20 % de sales reforzantes como silicatos. También puede haber presente pirofosfatos y tripolifosfatos de metales alcalinos pero este caso es menos preferido.

20 Estos sistemas, que incorporan alquil-, alquiléter- o alquilariléter-sulfatos como agente activo detergente aniónico sin embargo no comunican propiedades de suspensión satisfactorias para la incorporación del tripolifosfato sódico como sal reforzante.

25 Ahora se ha encontrado que una combinación particular de agentes detergentes activos junto con un agente estabilizante polimérico particular proporciona un sistema suspensor satisfactorio para el tripolifosfato sódico que puede ser
30 formulado en una composición detergente líquida acuosa. En esencia, la composición detergente líquida contiene cinco in-

1

5

10

15

20

25

30

- gredientes esenciales, a saber:
- a) un alquilbencenosulfonato potásico
 - b) un jabón potásico de ácido graso
 - c) un material activo detergente no iónico
 - d) un copolímero neutralizado, parcialmente esterificado, de anhídrido maleico con éter vinilmetílico, etileno o estireno
 - e) tripolifosfato sódico.

No solo es esencial la presencia de estos ingredientes sino también las cantidades relativas de ellos, así como la relación entre estos ingredientes. Está especialmente cierto para los ingredientes a, b y c. Estas relaciones son:

- para a): 3-12, preferiblemente 6-8 %
- b): 2-8 , preferiblemente 3-6 %
- c): 0,5-5, preferiblemente 2-4 %
- d): 0,1-2, preferiblemente 0,3-1,5 % y
- e): 1-25, preferiblemente 15-20 %,

variando la relación de a:b entre 1:2 y 6:1 y la relación de a:c entre 3:5 y 25:1. La cantidad total de a + b + c oscila entre 7,5 y 20 %.

Mediante una selección razonable de estos ingredientes dentro de los intervalos antes establecidos, se obtiene un sistema suspensor para el tripolifosfato sódico que proporciona una composición detergente líquida acuosa, reforzada, con una estabilidad de fases y una capacidad de vertido satisfactorias.

El primer ingrediente es el alquilbencenosulfonato potásico, donde el grupo alquilo es una cadena alquílica C₁₀-C₁₈, lineal o ramificada. En una realización preferida de la invención como se describe más adelante, la sal potá-

1 sica se forma in situ en la composición pero también es po-
sible utilizar la sal alquilbencenosulfonato potásico tal
como es.

5 El segundo ingrediente es un jabón potásico de áci-
do graso, donde el radical ácido graso deriva de ácidos gra-
sos saturados o insaturados, C_8-C_{22} , preferiblemente $C_{10}-C_{18}$
entre los que están incluidos los ácidos grasos polimeriza-
dos tales como ácido oleico y linoleico dimerizados. De nue-
vo en la realización preferida, este jabón potásico se for-
10 ma in situ en la composición pero también puede ser utiliza-
do en forma previamente neutralizada. Se observa que con una
cantidad constante de ingrediente c), cuanto mayor cantidad
de ingrediente b) se utilice, menor cantidad de ingrediente
a) se requiere (pero este último debe estar siempre presente)
15 y viceversa.

El tercer ingrediente es un material activo detergen-
te no iónico. Estos materiales son muy conocidos en la técnica
y en general están constituidos por un radical hidrófobo or-
gánico que se ha vuelto hidrofílico por reacción con un óxi-
do de alquileo. Son ejemplos típicos los productos de con-
densación de 2-25 moles, v.g. 5-15 moles, de óxido de etile-
no y/o de propileno, con alcoholes C_9-C_{18} primarios o secun-
20 darios, alquilfenoles C_8-C_{18} , amidas de ácidos grasos $C_{10}-C_{20}$,
etc. El material activo detergente no iónico a utilizar en
esta invención debe tener un punto de turbidez (solución acu-
sa al 1 %) comprendido entre 30 y 100, preferiblemente entre
25 60 y 100°C. Son ejemplos típicos el Dobanol[®] 45-11, un
alcohol lineal $C_{14}-C_{15}$ condensado con 11 moles de óxido de
etileno, Tergitol[®] 15-S-9, un alcohol lineal $C_{11}-C_{15}$ secun-
30 dario, condensado con 9 moles de óxido de etileno, además

1

Ucanol [®]-87, de UGINE Kuhlmann, un alcohol lineal C₁₃-C₁₅ primario, condensado con 11 moles de óxido de etileno y Dobanol [®] 25-12, de Shell, un alcohol primario lineal C₁₂-C₁₅ condensado con 12 moles de óxido de etileno y Dobanol [®] 91-8, un alcohol primario lineal C₉-C₁₁, condensado con 8 moles de óxido de etileno.

5

10

El cuarto ingrediente es un copolímero de anhídrido maleico con éter vinilmetílico, etileno o estireno, cuyo copolímero ha sido parcialmente esterificado con una pequeña cantidad de material activo detergente no iónico, el tercer ingrediente mencionado más arriba, y posteriormente neutralizado con hidróxido potásico. Los copolímeros preferidos son los copolímeros de anhídrido maleico con éter vinilmetílico o etileno. Estos copolímeros, así como los derivados neutralizados parcialmente esterificados de los mismos como se entiende en esta memoria, incluida la forma de prepararlos, son conocidos en la técnica y han sido totalmente descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 3.328.309, 3.457.176 y 3.235.505.

15

20

Los copolímeros de éter vinilmetílico con anhídrido maleico son productos comerciales de GAF Corp. bajo el nombre registrado de "Gantrez [®]". Estos copolímeros tienen una viscosidad específica comprendida entre 0,1 y 4,5 (1 g en 100 ml de metiletilcetona a 25°C). El copolímero preferido de este tipo tiene una viscosidad específica de 0,1-0,5.

25

30

Los copolímeros de anhídrido maleico con etileno son productos comerciales de la Monsanto Co. bajo la marca registrada de EMA [®], v.g. EMA 11, 21, 31 y 1103. Estos son copolímeros lineales con una viscosidad (solución acuosa al 2 % a 25°C) de 2, 5, 7 y 2 cP.

1 El copolímero, ingrediente d), es parcialmente este-
rificado con una pequeña cantidad de ingrediente c) en la
forma descrita, por ejemplo, en las referencias anteriores.
5 La relación de ingrediente d) a ingrediente c) para obtener
el copolímero parcialmente esterificado oscila entre 50:1 y
1:2,5, preferiblemente entre 25:1 y 1:2,5. El copolímero
parcialmente esterificado es posteriormente neutralizado,
como también se ha descrito, por ejemplo, en las referencias
anteriores.

10 El ingrediente e) es el tripolifosfato sódico, del
cual hasta el 50 % y preferiblemente no más del 20 % puede
ser sustituido por tripolifosfato potásico. El tripolifosfato
sódico debe ser preferiblemente de un tipo que se hidrate
15 rápidamente, v.g. con un elevado contenido en fase I o puede
estar ya parcialmente hidratado.

La composición de la invención puede contener además
otros ingredientes adicionales como agentes suspensores de
la suciedad, como CMC, metilcelulosa, PVP, PVP/VA y simila-
res, en proporciones de hasta 1 %, perfumes, fluorescentes
20 y materiales colorantes en cantidades pequeñas, enzimas, ta-
les como proteasa, amilasa, celulasas, lipasas y sus mezclas,
disolventes, hidrotropos, etc. El pH de la composición se ajus-
ta a un valor de 10 como mínimo.

25 Con objeto de aumentar todavía más la detergencia, es
conveniente que la composición contenga también un silicato
de metal alcalino, preferiblemente en una proporción de 2 a
10 %. El silicato de metal alcalino es un silicato sódico con
una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1 a 1:3,5.

30

1 La presencia del silicato requiere que la composición final
tenga un pH de 11 como mínimo, que puede ser ajustado median-
te KOH por ejemplo.

5 Las composiciones de esta invención se preparan
mezclando los diversos ingredientes, siendo sin embargo
esencial que el polímero estabilizante, ingrediente d), sea
esterificado primero con una pequeña cantidad del ingredien-
te c) no iónico. Además, es esencial que los ingredientes a)
d) se mezclen entre sí primero, antes de haber agregado los
10 otros ingredientes. Si se incorpora un silicato de metal
alcalino, es esencial que este sea agregado después de haber
añadido el tripolifosfato sódico.

En una realización preferida de la invención, el pro-
ceso de manufactura comprende las operaciones de:

- 15
- 1) disolver una proporción del ingrediente c) en agua sufi-
ciente, preferiblemente calentando;
 - 2) agregar el ingrediente d) a la solución anterior para es-
terificar parcialmente el ingrediente d);
 - 3) agregar un exceso de KOH a esta solución;

20

 - 4) agregar los ingredientes a) y b) en forma ácida a la so-
lución obtenida en la etapa 3, que contiene KOH suficien-
te para neutralizar tanto el ácido sulfónico como el áci-
do graso;

25

 - 5) agregar el resto del ingrediente c) a la mezcla obtenida
en 4 y
 - 6) posteriormente agregar el tripolifosfato sódico, así como
los otros ingredientes opcionales.

Las etapas 4 y 5 pueden llevarse a cabo simultánea-
mente.

30 Las composiciones de la invención son fácilmente ver-

1 tibles, su viscosidad (medida a la temperatura ambiente con
un viscosímetro Brookfield, husillo n°3, 30 rpm) oscila en-
tre 200 y 2000 cP. Su estabilidad de fases al permanecer en
reposo durante 3 meses a 37°C ha mejorado significativamente.

5 La invención será ilustrada además mediante los
ejemplos.

EJEMPLO 1

Se prepara una composición detergente líquida esta-
ble, de acuerdo con la invención, de la siguiente forma:

10 Se disuelven 0,3 g de un detergente no iónico (alco-
hol primario C₁₄₋₁₅ condensado con 11 OE) en 150 g de agua.
Se añaden 7,5 g de un copolímero de anhídrido maleico con
éter vinilmetílico con una viscosidad específica de 0,1-0,5
15 (Gantrez [®]An-119) y la mezcla se calienta a 80°C hasta que
se ha disuelto el copolímero.

Se mezclan 280 g de agua y 65 g de KOH (solución al
50 %) con la solución de copolímero. Posteriormente se añaden
con agitación 65 g de ácido dodecibencenosulfónico, 20 g de
20 ácido graso de coco y 30 g de ácido oleico, que son neutra-
lizados in situ por el exceso de KOH presente. Después de
neutralizar, se añaden otros 25 g del detergente no iónico
(junto con SCMC, fluorescentes y colorantes como ingredientes
menores).

25 A continuación se añaden 30 g de tripolifosfato po-
tásico, 185 g de tripolifosfato sódico y 135 g de silicato
sódico (solución al 37 %, Na₂O:SiO₂ = 1:2,5).

La viscosidad final de este producto es 700 cP
(Brookfield, husillo 3, 30 rpm, 22°C) y el pH es 12,5.

EJEMPLO 2

30 Se repite el Ejemplo 1 pero utilizando las siguientes

1 cantidades de ácido dodecílbenzenosulfónico, ácido del coco
y ácido oleico y el detergente no iónico del Ejemplo 1:

75 g de ácido dodecílbenzenosulfónico

12,5 g de ácido graso del coco

5 18,5 g de ácido oleico

35 g de detergente no iónico.

La viscosidad final es de 600 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 3

10 Se repite el Ejemplo 1 pero utilizando como ingre-
dientes a), b) y c) los siguientes:

65 g de ácido dodecílbenzenosulfónico

50 g de ácido oleico polimerizado conteniendo 81 %
de dímero y 19 % de trímero

25 g de detergente no iónico.

15 La viscosidad final es de 550 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 3, utilizando como ingredien-
tes a), b) y c) los siguientes:

37 g de ácido dodecílbenzenosulfónico

20 66 g de ácido oleico polimerizado

37 g de detergente no iónico.

La viscosidad final es de 650 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 5

25 Se repite el Ejemplo 1, utilizando como ingredientes
a), b) y c) los siguientes:

0,3 g de alcohol primario C₉-C₁₁ condensado con 8 mo-
les de óxido de etileno en la premezcla poli-
mérica

30 65 g de ácido dodecílbenzenosulfónico

20 g de ácido graso del coco

1

30 g de ácido oleico

25 g del detergente no iónico anterior.

5

La solución de copolímero se prepara con 0,3 g del alcohol primario lineal C₉-C₁₁ condensado con 8 moles de óxido de etileno.

La viscosidad final es de 900 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 6

10

Se disuelve 1 g de alcohol primario C₁₃-C₁₅, condensado con 11 moles de óxido de etileno, en 150 g de agua a 80°C. Se añaden 5 g del copolímero del Ejemplo 1 y la mezcla resultante se mantiene a 80°C hasta que el copolímero se ha disuelto.

15

Posteriormente se mezclan 280 g de agua y 65 g de KOH (solución al 50 %) con la solución de copolímero, seguidos de 65 g de ácido dodecibencenosulfónico y 50 g de ácido oleico dímero, que se neutralizan in situ por el exceso de KOH presente. Después de neutralizar, se añaden otros 24 g del detergente no iónico anterior junto con SCMC, fluorescentes y colorantes como ingredientes menores.

20

A continuación se añaden 30 g de tripolifosfato potásico, 185 g de tripolifosfato sódico y 135 g de silicato sódico (solución al 37 %, Na₂O:SiO₂ = 1:2,5).

25

La viscosidad final de este producto es 1000 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 7

Se repite el Ejemplo 6 pero con 2,5 g del detergente no iónico en la mezcla previa y agregando 22,5 g del detergente no iónico después de la neutralización.

30

La viscosidad es de 950 cP y el pH es 12,5.

EJEMPLO 8

1 Repitiendo el Ejemplo 6 con 5 frente a 6,5 g del
detergente no iónico en la mezcla previa y 20 frente a 18,5
5 g del detergente no iónico agregados después de la neutra-
lización, se obtienen productos con una viscosidad de 1000
cP frente a 1300 cP y un pH de 12,5 en cada caso.

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

REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la
preparación de una composición detergente líquida acuosa
reforzada, constituida por:

15 a) de 3 a 12 % en peso de un alquilbencenosulfonato potá-
sico de 10 a 18 átomos de carbono en la cadena alquíli-
ca,

b) de 2 a 8 % en peso de un jabón potásico de ácidos gra-
sos C₈-C₂₂ o de polímeros de los mismos,

20 c) de 0,5 a 5 % en peso de un material activo detergente
no iónico, que es un producto de condensación de un
óxido de alquileo y un radical hidrófobo orgánico,

25 d) de 0,1 a 2 % en peso de un copolímero neutralizado de
anhídrido maleico con éter vinilmetílico, etileno o es-
tireno, parcialmente esterificado con un material acti-
vo detergente no iónico, teniendo dicho copolímero una
viscosidad específica de 0,1-4,5 (1 g en 100 ml de meti-
letilcetona a 25°C),

e) y de 1 a 25 % en peso de tripolifosfato sódico,
estando caracterizadas dichas mejoras por las operaciones
sucesivas de:

30 1. disolver parte del material activo detergente no iónico

- 1 en agua suficiente con calefacción,
2. agregar el copolímero a la solución resultante,
3. añadir un exceso de hidróxido potásico a la solución,
4. añadir el ácido alquilbencenosulfónico y el ácido graso
- 5 o un polímero del mismo a la solución resultante,
5. agregar el resto del material activo detergente no iónico y
6. posteriormente añadir el tripolifosfato sódico.

10 2. Mejoras según la reivindicación 1, en las que se agrega un silicato de metal alcalino después de la adición del tripolifosfato sódico.

3. Mejoras según la reivindicación 1, cuya composición está constituida por:

- 15 6-8 % en peso de a,
3-6 % en peso de b,
0,3-1,5 % en peso de d y
15-20 % en peso de e.

4. Mejoras según la reivindicación 1, cuya composición contiene un jabón potásico de ácido oleico dimerizado.

20 5. Mejoras según la reivindicación 1, cuya composición contiene un copolímero neutralizado de anhídrido maleico con éter vinilmetílico, parcialmente esterificado con el material activo detergente no iónico, teniendo dicho copolímero una viscosidad específica de 0,1-0,5 (1 g en 100 ml de metiletilcetona a 25°C).

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE LIQUIDA ACUOSA REFORZADA.

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de catorce pági-
nas mecanografiadas.

5 Madrid 28 de abril de 1976
BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30