

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	451722	15	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			21 setiembre 76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		114510/75	22 setiembre de 1.975		JAPON

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C11D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE LIQUIDA.

71	SOLICITANTE (S)
	KAO SOAP CO., LTD.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1,1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-ku, Tokio, Japon

72	INVENTOR (ES)
	Masaaki NISHIMURA y Haruhiko ARAI ambos de nacionalidad japonesa.

73	TITULAR (ES)

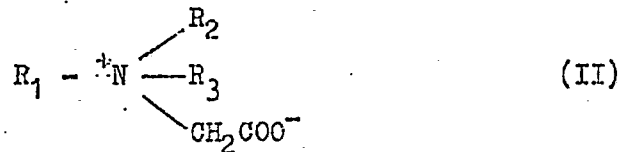
74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

Una composición detergente que comprende de 5 a 40 % en peso de una mezcla de sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato de fórmula (I):



donde R es alquilo con un número medio de átomos de carbono de 11 a 16, n es 1,0 a 2,6 como valor medio de la mezcla, con la condición de que el contenido de compuestos donde n es 0 es inferior al 5 % en peso y M es un ión metálico monovalente o divalente con la condición de que los compuestos que contienen un ión metálico divalente como M constituyen del 15 al 98 % del peso de toda la mezcla, y un agente tensoactivo anfótero del tipo de betaina de fórmula (II):



donde R₁ es alquilo de 8 a 20 átomos de carbono y R₂ y R₃ son alquilos de 1 a 3 átomos de carbono, siendo el peso del agente tensoactivo anfótero del tipo de betaina de 0,01 a 2 veces el peso de la mezcla de sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

Esta invención se refiere a una composición detergente que ejerce una acción muy suave sobre la piel y posee un poder de lavado excelente.

Descripción de la técnica anterior

La vajilla, las verduras, el cabello, la piel y los

1 tejidos de fibras muy finas y delicadas, como seda, lana y
fibras de acetato, se lavan generalmente a mano. Por consi-
5 guiente, es necesario que los detergentes utilizados para el
lavado de estos objetos tengan un gran poder de lavado y
ejercen una acción muy suave sobre la piel de manera que no
6 produzcan asperezas en la piel de las manos. Las sales de
polioxietilen-alquil-éter-sulfato con una acción relativamen-
te suave sobre la piel han sido utilizadas para lavar estos
objetos. Sin embargo, estas sales no son totalmente satisfac-
10 torias en cuanto a prevenir la irritación de la piel o su
aspereza. Especialmente estas sales en las que el número me-
dio de moles de unidades de óxido de etileno adicionadas es
pequeño suelen causar irritación de la piel o asperezas.

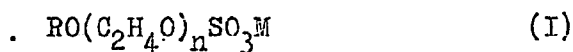
15 Además, los detergentes líquidos convencionales que
contienen una sal de polioxietilen-alquil-éter-sulfato son
inferiores en cuanto a la estabilidad de la solución y se
congelan fácilmente a bajas temperaturas. A medida que au-
menta la longitud media de la cadena alquílica, la estabili-
dad de la solución es cada vez menor en estos detergentes.
20 Por consiguiente, estos detergentes no pueden ser utilizados
en la práctica. Además, estos detergentes tienen un poder
de lavado insuficiente frente a los contaminantes oleosos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

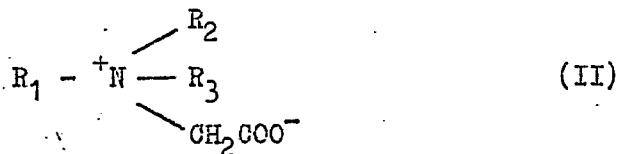
25 Hemos descubierto que cuando se utiliza una mezcla de
sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato donde el conteni-
do en sal alquil-sulfato que no ha reaccionado ($n = 0$) es in-
ferior al 5 % en peso, en combinación con un agente tensoac-
tivo anfótero del tipo de betaina, se obtiene un detergente
líquido con una acción muy suave sobre la piel y un poder de
30

1 lavado excelente de los contaminantes oleosos y este deter-
gente líquido tiene una estabilidad muy buena en solución.
Ahora hemos completado esta invención basándonos en este
hallazgo.

5 Más específicamente, de acuerdo con la invención, se
proporciona una composición detergente que comprende de 5 a
40 % en peso de una mezcla de sales de polioxietilen-alquil-
éter-sulfato de fórmula (I):



10 donde R es alquilo con un número medio de átomos de carbono
de 11 a 16 para la mezcla, n es 1,0 a 2,6 como valor medio
de la mezcla, con la condición de que el contenido en com-
puesto donde n es 0 es inferior al 5 % en peso y M es un ión
15 metálico monovalente, preferiblemente Na o K, especialmente
Na, o un ión metálico divalente, preferiblemente Ca o Mg
o mezclas de los mismos, especialmente Ca, con la condición
de que los compuestos que contienen un ión metálico divalen-
te como M constituyen del 15 al 98 % en peso, especialmente
20 del 30 al 98, de toda la mezcla,
y de 0,1 a 20 % en peso de un agente tensoactivo anfótero
del tipo de betaína de fórmula (II):



25 donde R₁ es alquilo de 8 a 20 átomos de carbono, especialmen-
te laurilo y R₂ y R₃ son alquilos de 1 a 3 átomos de carbono,
especialmente metilo;
siendo el peso del agente tensoactivo anfótero del tipo de
betaína de 0,01 a 2 veces, especialmente de 0,03 a 0,5 ve-
30 ces, el peso de la mezcla de sales de polioxietilen-alquil-

1 éter-sulfato.

5 En la composición detergente de esta invención, la acción suave sobre la piel y el alto poder de lavado se consiguen mediante el uso combinado de la sal de polioxietilén-alquil-éter-sulfato específica y del agente tensoactivo anfótero del tipo de betaina antes mencionados. Además, debido a que el agente tensoactivo anfótero del tipo de betaina se emplea en combinación con la sal de sulfato, se consigue un buen poder de lavado de los contaminantes oleosos.

10 La mezcla de sales de polioxietilén-alquil-éter-sulfato se prepara adicionando óxido de etileno a un alcohol de partida, esterificando el aducto resultante con ácido sulfúrico y neutralizando el éster. En este procedimiento, las unidades de óxido de etileno no se adicionan a una parte del alcohol de partida y esa parte del alcohol de partida es directamente esterificada y neutralizada. Por lo tanto, la mezcla de sales resultante contiene una cantidad considerable del éster alquil-sulfato así formado. Este éster alquil-sulfato es altamente irritante para la piel y produce asperezas e irritaciones de la misma. Además, la solubilidad de esta sal es inferior y su solución acuosa tiene un elevado punto de fusión. Por consiguiente, la composición que contiene esta sal es inferior en cuanto a la estabilidad de la solución y se congela fácilmente a temperaturas bajas. Sin embargo, si se emplea una mezcla de sales de polioxietilén-alquil-sulfato que contiene esta sal de alquil-sulfato en una proporción inferior al 5 % en peso, se obtiene una composición detergente con propiedades muy reducidas de irritación de la piel y un poder de lavado muy alto.

30 El alcohol de partida de la mezcla de sales de poli-

1 oxietilen-alquil-éter-sulfato contiene un grupo alquilo de
2 11 a 16 átomos de carbono por término medio y la mezcla de
3 sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato empleado en esta
4 invención, que es representada por la fórmula $RO-(CH_2CH_2O)_n-SO_3M$,
5 es sintetizada a partir de este alcohol. Es necesario que el
6 número molar medio de unidades de óxido de etileno adiciona-
7 das al alcohol de partida esté comprendido entre 1 y 2,6.
8 Cuando el número medio de átomos de carbono del grupo alqui-
9 lo es demasiado grande, se reducen el poder de lavado y la
10 propiedad de formación de espuma. Además, cuando el número
11 medio de átomos de carbono del grupo alquilo es demasiado
12 grande, se degrada la estabilidad de la solución. Cuando el
13 número medio de moles de óxido de etileno adicionados es ma-
14 yor de 2,6, disminuyen la formación de espuma y el poder de
15 lavado. Cuando la cantidad de sal de alquil-sulfato en la que
16 el número de moles adicionados de óxido de etileno es cero
17 es mayor del 5 % en peso, aumenta la propiedad de irrita-
18 ción de la piel y la tendencia a producir asperezas y dismi-
19 nuye drásticamente la estabilidad de la solución del deter-
20 gente resultante.

21 En pocas palabras, el componente lavador activo de la
22 composición de este invento es una mezcla de sales de poli-
23 oxietilen-alquil-sulfato donde el número medio de átomos de
24 carbono del grupo alquilo es de 11 a 16, el número molar me-
25 dio de unidades óxido de etileno adicionadas es de 1 a 2,6
26 y el contenido en sal de polioxietilen-alquil-sulfato en la
27 que el número molar de unidades adicionadas de óxido de eti-
28 leno es 0 es menor del 5 % en peso. Este componente activo
29 tiene excelentes poder de lavado y estabilidad de la solu-
30 ción y sus propiedades irritantes de la piel se han reducido

1 mucho. Se prefiere especialmente utilizar una mezcla de sales
en la que (a) el contenido de sal con un número $n = 0$ de uni-
dades óxido de etileno adicionadas es menor del 5 % en peso,
5 (b) el contenido de sales con un número $n = 1$ ó 2 de unida-
des adicionadas de óxido de etileno es mayor del 77 % en pe-
so y (c) el contenido de sales con un número $n = 3$ ó más de
moles de óxido de etileno adicionados es menor del 18 % en
peso.

10 En el aducto de óxido de etileno del alcohol de parti-
da, el alcohol que no ha reaccionado (donde el número n de
moles adicionados de óxido de etileno es cero) y los aductos
superiores (por ejemplo, el número de moles de óxido de eti-
leno adicionados es 3 o más) pueden ser fácilmente separados
por destilación. La esterificación con ácido sulfúrico y la
15 subsiguiente neutralización del aducto de óxido de etileno
del alcohol de partida pueden ser realizadas fácilmente por
métodos convencionales.

20 Pueden agregarse aditivos detergentes conocidos a la
composición detergente que comprende la sal de polioxieti-
len-alquil-éter-sulfato antes mencionada y el agente tenso-
activo anfótero del tipo de betaína, según las necesidades.
Por ejemplo, en el caso de un detergente líquido, pueden em-
plearse agentes solubilizantes como urea, etanol, propilen-
glicol, glicerina, sales de ácido p-toluensulfónico, sales
25 de ácido xilensulfónico y sales de ácido naftalensulfónico,
agentes tensoactivos auxiliares como óxidos de alquilamina,
alquilpirrolidonas y alcanolamidas de ácidos grasos, refor-
zantes orgánicos e inorgánicos que aumentan el poder de la-
vado, enzimas, agentes opacificadores, colorantes, preserva-
30 tivos y perfumes.

1 Esta invención será descrita ahora con detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos. En los ejemplos, todas las referencias a "%" son porcentaje en peso.

5

EJEMPLO 1

Se estudiaron el poder de lavado, la formación de espuma y el grado de inhibición de enzimas de las composiciones detergentes indicadas en la siguiente tabla. Las muestras 1 a 3 son detergentes de acuerdo con esta invención y las muestras 4 a 12 son detergentes comparativos.

10

Determinación del poder de lavado

Se aplica a un plato (con un diámetro de 25 cm) una mezcla de 5 g de sebo de buey con 0,1 % de Sudan III (rojo) como indicador y el plato se lava frotándolo con una esponja impregnada con 10 g del detergente y 20 g de agua. El poder de lavado se evalúa basándose en el número de platos que pueden lavarse hasta el punto de que el sebo de buey sea completamente eliminado.

15

Determinación de la formación de espuma

Se utiliza mantequilla comercial como contaminante y se agrega 0,1 % de contaminante a una solución detergente con una concentración de detergente del 0,5 %. Después se cargan en una probeta de vidrio 40 cc de la solución detergente a la que se ha incorporado la mantequilla y se agita la solución durante unos 10 minutos dando vueltas a la probeta. Inmediatamente después de dejar de agitar, se mide la altura de la espuma.

20

25

30

TABLA

Muestra número (porcentaje en peso)

(I)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
acción ponde de compues s de Ca/Na												
70/30	20										20	
70/30				20								
70/30					20							
10/90						20						
70/30 ⁴		20										
50/50			20									20
50/50						20						
50/50								20				
5/95									20			
60/40										20		

Muestra nº

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0
	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	e l r e s t o									
	5	4	2	2	4	1	2	1	1	2
	80	75	8	20	70	10	25	15	10	8
	6	96	8	6	98	8	93	15	12	10

1 Grado de inhibición de los enzimas

Existe una cierta relación entre la actividad de inhibición del enzima invertasa por el agente tensoactivo y la aspereza producida en la piel.

5 El grado de inhibición del enzima es medido por el método descrito en Journal of the Japan Oil Chemists Society 21, 3, pág. 151 (1972) de la siguiente forma:

10 Se agrega agua destilada a 5 ml de una solución de invertasa (manufacturada por BDH Chemical Ltd., 340 U.E. por mililitro) de manera que el volumen total es 100 ml y la composición de invertasa diluída resultante se agrega a una solución acuosa de sacarosa (solución al 30 % de sacarosa de la calidad especial manufacturada por Wako Junyaku en agua destilada) mantenida a 40°C. Se añade un detergente a 15 la solución resultante a una concentración del 1 % en peso. Al cabo de 3 horas, se mide la cantidad de sacarosa descompuesta por la invertasa y el resultado se compara con el obtenido cuando no se agrega el detergente.

EJEMPLO 2

20 Se prepara un detergente líquido con la siguiente composición:

Polioxietilen-alkuil-sulfato magnésico ($\bar{R} = 13,5$, $\bar{n} = 2,0$, el contenido en sal de $n = 0$ es 2 %)	13	%
Polioxietilen-alkuil-sulfato sódico ($\bar{R} = 13,5$, $\bar{n} = 2,0$, el contenido en sal de $n = 0$ es 2 %)	7	%
25 Dimetil-lauril-betaina	5	%
Alcohol etílico	10	%
Perfume	0,3	%
Agua	<u>el resto</u>	
30 Total	100	%

1 El poder de lavado de este detergente fue 5 platos, la formación de espuma fue de 35 mm y el grado de inhibición del enzima fue del 6 % y el detergente ejerce una acción suave sobre la piel.

5

EJEMPLO 3

Se preparó un líquido de la siguiente composición:

	Polioxietilen-alkuil-sulfato cálcico ($\bar{R} = 13$, $\bar{n} = 2,5$, el contenido en sal de $n = 0$ es 4 %)	5 %
	Polioxietilen-alkuil-sulfato magnésico ($\bar{R} = 13$, $\bar{n} = 2,5$, el contenido en sal de $n = 0$ es 4 %)	10 %
10	Polioxietilen-alkuil-sulfato sódico ($\bar{R} = 13$, $\bar{n} = 2,5$, el contenido en sal de $n = 0$ es 4 %)	3 %
	Dimetilmiristilbetaína	5 %
	Propilenglicol	5 %
	Alcohol etílico	8 %
15	Perfume	0,3 %
	Agua	el resto
	Total	100 %

20 El poder de lavado de este detergente fue de 5 platos, la formación de espuma fue de 80 mm y el grado de inhibición de enzima fue del 5 % y el detergente ejercía una acción muy suave sobre la piel.

EJEMPLO 4

25 Un detergente de esta invención con la composición dada más adelante y un detergente comparativo fuera del alcance de esta invención fueron sometidos a un ensayo de formación de asperezas en la piel.

Detergente de esta invención:

	Polioxietilen-alkuil-sulfato cálcico ($\bar{R} = 12,5$, $\bar{n} = 2,5$, el contenido en sal de $n = 0$ es 3 %)	10 %
30	Polioxietilen-alkuil-sulfato sódico ($\bar{R} = 12,5$, $\bar{n} = 2,5$, el contenido en sal de $n = 0$ es 3 %)	10 %

1	Dimetil-laurilbetaina	3 %
	Alcohol etílico	15 %
	Urea	5 %
	Cloruro amónico	0,5 %
5	Agua	<u>el resto</u>
	Total	100 %

Detergente comparativo

El detergente tiene la misma composición que el de esta invención a excepción que el contenido en sal de n = 0 es 35 %.

Método de ensayo:

Se realizó un ensayo comparativo doble en las manos derecha e izquierda que habían sido sumergidas en soluciones de detergentes:

Número de personas del panel de ensayo

10 hombres para cada par de ensayos.

Tiempo de inmersión:

30 minutos al día, siendo realizado el ensayo durante 2 días seguidos, evaluándose la aspereza de la piel a la mañana siguiente al segundo día.

Concentración del detergente

Solución acuosa al 1,2 % de la composición detergente.

Temperatura de inmersión:

40°C

Evaluación:

El cambio de la mano izquierda fue evaluado basándose en la mano derecha de acuerdo con la siguiente escala:

+ 2: mucho mejor

+ 1: mejor

0: ninguna diferencia

1

- 1: peor

- 2: mucho peor

Los resultados fueron los siguientes:

5	Combinación		Evaluación					
	Mano izquierda	Mano derecha	-2	-1	0	+1	+2	Total
	Detergente de esta invención	Detergente comparativo	0	0	2	3	5	+ 13
10	Detergente comparativo	Detergente de esta invención	4	3	3	0	0	- 11

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

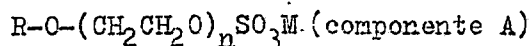
REIVINDICACIONES

15

1. Un procedimiento para la preparación de una composición detergente líquida, que consiste en:

20

A. hacer reaccionar un alcohol cuyo grupo alquilo contiene de 11 a 16 átomos de carbono por término medio con óxido de etileno, esterificar el aducto resultante con ácido sulfúrico y neutralizar el éster para obtener una mezcla de sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato de fórmula



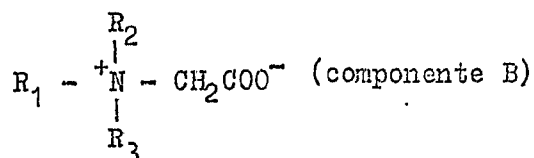
25

donde R es alquilo que contiene por término medio de 11 a 16 átomos de carbono; n es de 1,0 a 2,6 como número medio de unidades óxido de etileno de la sal de polioxietilen-alquil-éter-sulfato, con la condición de que n es cero en el 0-5 % del peso total de la sal; M es un ión metálico monovalente o divalente, con la condición de que M es un ión metálico divalente o mezcla de estos iones en el 15-98 % del peso total de la sal de polioxietilen-alquil-éter-sulfato y en el resto de esta sal, M es un ión metálico

30

1 monovalente o una mezcla de estos iones;

B. combinar de 5 á 40 % en peso de la mezcla de sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato obtenida en la etapa anterior (componente A) con 0,1 a 20% en peso de un agente tensoactivo anfótero del tipo de betaína de fórmula:



10 donde R₁ es alquilo de 8 a 20 átomos de carbono y R₂ y R₃ son alquilos de 1 a 3 átomos de carbono, estando comprendida la relación ponderal de B/A entre 0,01/1 y 2,0/1 y

C. completar la composición esencialmente con agua.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el ión metálico monovalente está seleccionado entre el grupo formado por iones sodio y potasio y el ión metálico divalente está seleccionado entre el grupo formado por iones calcio y magnesio.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el ión metálico monovalente es ión sodio y el ión divalente es ión calcio.

 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente tensoactivo anfótero del tipo de betaína es dimetil-laurilbetaína.

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la relación ponderal de B/A es de 3/20 a 5/20.

30 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la relación ponderal de compuestos donde M es un ión metálico divalente a compuestos donde M es un ión metálico monovalente está comprendida entre 50/50 y 15/3.

1 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la mezcla de sales de polioxietilen-alquil-éter-sulfato es-
tá constituida por 0 a 5 % en peso de compuestos donde n es
5 cero, de 0 a 18 % en peso de compuestos donde n es 3 o más
y el resto de compuestos donde n es 1 ó 2.

8. 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.

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

Madrid, 21 de setiembre de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30