



322850

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE LAVADO Y DE LIMPIEZA POCO ESPUMOSOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. G.m.b.H., domiciliada en Dusseldorf-Holthausen (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los agentes de limpieza muy espumosos no son aptos, como se sabe, para el empleo en las modernas lavadoras de tambor, ni en las máquinas lavaplatos automáticas. La formación intensa de espuma conduce, sobre todo cuando

5. la temperatura es elevada, con frecuencia el desbordamiento espumoso de los baños de limpieza, con grandes pérdidas de substancia detergente activa. Se ha demostrado asimismo que las grandes cantidades de espuma amortiguan el trabajo



322850

mecánico del género que se ha de limpiar, por lo cual los agentes detergentes no despliegan en las máquinas todo su poder de limpieza.

- Por consiguiente, a los agentes de lavado y
5. de limpieza muy espumosos, que contienen sustancias detergentes del tipo de los sulfatos o sulfonatos, se han agregado ya materias que reprimen la formación de espuma o, por lo menos, la mantienen dentro de límites tolerables. Como aditivos se han propuesto ya sustancias detergentes
 10. no iónicas, como los éteres y ésteres de peso molecular elevado de los productos de condensación de óxido de etileno y de óxido de propileno, que tienen un poder espumante relativamente escaso. Pero las mezclas de tales tensidos no iónicos, agentes aniónicos y álcalis detergentes dan
 15. todavía espuma tan intensa, que no pueden emplearse en las lavadoras de tambor a temperaturas superiores a 60°C. También se conoce la adición de jabones alcalinos de ácidos grasos, en particular los de longitud de cadena de C_{18} a C_{22} , a los agentes de lavado y de limpieza, en ca-
 20. lidad de inhibidores de la espuma, Si bien en algunos casos se logra así una depresión muy eficaz de la espuma, tales medios no son de empleo universal. Cuando se utiliza agua corriente "blanda", de 5 grados de dureza alemana o menos, la acción antiespumosa de los jabones de
 25. ácido graso de cadena larga es insuficiente. Además, el rebajamiento de la espuma queda limitado a determinadas combinaciones de agentes detergentes. Así, no ha sido posible hasta ahora reducir en forma apreciable el desarro-



322850

R_1 , R_3 y R_5 representan hidrógeno o radicales orgánicos provistos de 1 a 24 átomos de carbono, en tanto que

R_2 , R_4 y R_6 representan radicales orgánicos provistos de 1 a 24 átomos de carbono,

5.

pueden emplearse como inhibidores de la espuma en los agentes de lavado y de limpieza. Los radicales orgánicos pueden estar constituidos por hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, de cadena recta o ramificados, y contener heteroátomos, como átomos de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, u otros sustituyentes, como por ejemplo átomos de halógeno. Pero no deben presentar ningún grupo hidrosolubilizante.

10.

15.

La síntesis de los compuestos que, en lo que sigue, se designan abreviadamente como derivados de melamina puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo mediante reacción de cloruro de triclorógeno con aminas primarias o secundarias del número de carbono que se ha indicado.

20.

Para ello se puede partir de aminas de constitución y número de carbonos iguales o distintos. Dado que los derivados de melamina con sustituyentes exclusivamente de cadena corta son poco eficaces, en uno por lo menos de los

25.

átomos de amidonitrógeno los dos radicales juntos deben contener por lo menos 6, y de preferencia 8 a 20, átomos de carbono.

Particular interés práctico tienen los derivados de melamina en los que R_1 , R_3 y R_5 representan hi-



322850

- drógeno, en tanto que R_2 , R_4 y R_6 representan hidrocarburos de cadena recta, saturados o insaturados, con longitud de cadena de C_4 a C_{24} , y preferentemente de C_8 a C_{20} . Se originan en la reacción de cloruro de tricianógeno con tres
5. veces la cantidad molar de aminas alquílicas de la longitud de cadena que se ha indicado. Las aminas alquílicas con 8 a 24 átomos de carbono pueden sintetizarse, por ejemplo, de manera conocida, a partir de mezclas de ácidos grasos tal como ellas se presentan en la naturaleza, por
 10. ejemplo ácidos de coco, de palmiche, de sebo, de colza y otros, de origen vegetal o animal.

- La acción antiespumosa de los derivados de melamina depende en amplio grado de la temperatura. Según la estructura de los radicales R_1 a R_6 , no empieza a ser
15. plenamente efectiva hasta por encima de una determinada zona de temperatura que corresponde más o menos al punto de fusión del derivado de melamina. Los derivados de melamina cuyos radicales R_1 a R_6 son heterogéneos, o sea que, por ejemplo, constan de radicales alquílicos, saturados
 20. o insaturados, de diversa longitud de cadena, muestran un comportamiento semejante al de las ceras. Carecen de punto de fusión neto y se reblandecen o funden dentro de un intervalo de temperatura de unos 5 a 40°C. La reducción de la espuma que ejercen los derivados de melamina en estado
 25. sólido es menor que cuando se los emplea en estado líquido o semisólido. A medida que aumenta la temperatura, dicha reducción se refuerza en el grado en que se reblandece o funde el derivado de melamina sólido al principio, hasta



322850

alcanzar todo su valor tan pronto como se ha rebasado el punto de fusión.

- Con el número y la longitud de cadena de los substituyentes, aumenta la zona de temperatura en que son eficaces los derivados de melamina. Para los fines de este invento, se emplean con preferencia derivados de melamina que se hallen plenamente fundidos a 100°C. Con tal objeto, el número de todos los átomos de carbón juntos contenidos en los substituyentes R_1 a R_6 no debe ser sensiblemente mayor de 72, y de preferencia no mayor de 60.

- Mediante la elección de substituyentes apropiados o de mezclas de diversos derivados de melamina que tengan cada uno estructura homogénea, se tiene la posibilidad de adecuar ampliamente a las necesidades prácticas el intervalo de fusión y, paralelamente, la inclusión de una intensa desintegración de la espuma. Así, por ejemplo, se suelen desear detergentes para ropa fina que sean espumosos, porque con la espuma se amortigua el trabajo mecánico del género lavado, el cual puede favorecer el afieltramiento cuando se trata de tejidos de lana y de seda delicados. Las mezclas utilizables en igual medida como detergentes para lavado fina y lavado hirviente se ajustan convenientemente de modo que en el campo de lavado fino, o sea a temperaturas entre 20 y 50°C, la formación de espuma sea moderada hasta buena, mientras a temperaturas más altas, particularmente cerca de los 100°C, se reprima considerablemente la formación de espuma. Para estos agentes se emplean convenientemente, para la regulación de la



322850

espuma, derivados de melamina cuyos radicales R_1 , R_3 y R_5 están constituidos por hidrógeno, mientras los radicales R_2 , R_4 y R_6 representan una longitud mediana de las cadenas alquílicas de C_{10} a C_{16} . El punto de reblandecimiento o

5. de fusión de estos derivados de melamina se halla por lo general entre 25 y 60°C.

Puede lograrse un rebajamiento de la espuma en alto grado independiente de la temperatura, por un lado empleando derivados de melamina con intervalo de fusión muy

10. extenso, y por otro lado combinando también dos derivados de melamina de los que uno es de peso molecular bajo y punto de fusión bajo, mientras el otro lleva substituyentes de cadena larga y funde a temperatura relativamente alta. Los derivados de melamina de peso molecular bajo,

15. por ejemplo los que funden a temperatura de 10 a 30°C, remiten en su acción tan pronto se alcanzan temperaturas superiores a 70-90°C, mientras que en este campo despliegan toda su eficacia los productos de fusión elevada, menos activos a las temperaturas bajas.

20. Los agentes antiespumosos que se reivindican son aptos para los más diversos tipos de substancias detergentes aniónicas, anfólicas, cationactivas y no iónicas. En concepto de substancias aniónicas entran en consideración: los jabones alcalinos de ácidos grasos, los

25. productos de condensación de ácidos grasos (como, por ejemplo, los derivados de ácidos aminocarboxílicos), los tensidos del tipo de los sulfatos o sulfonatos, como sulfatos de alquilo primarios o secundarios, sulfatos alcohólicos de ácido graso, isetionatos de ácido graso,

322850



tauridos de ácido graso, sulfonatos alcanicos y sulfonatos olefínicos, sulfonatos de alquilbenceno, ésteres de ácido alfa-sulfosebáceo, etc. Los derivados de melamina son también eficaces respecto a los anfolitos, como por ejemplo

5. las alquilbetainas y las alquilsulfobetainas, lo mismo que los tensidos cationactivos, como las sales amónicas cuaternarias. Además, se pueden combinar con sustancias detergentes no iónicas, como ésteres alquil- y acil-poliglicólicos, ésteres alquilfenolpoliglicólicos, ésteres sacarinos de ácido graso, aminoóxidos, alcanolamidas de ácido graso, lo mismo que otros productos de condensación de ácidos grasos, y con saponinas.

10.

Además, de los compuestos tensioactivos que se han citado, los agentes de lavado y de limpieza que

15. contienen los derivados de melamina pueden incluir también las sustancias constitutivas y activas usuales. Entre ellas se encuentran los álcalis de lavado, en particular los ortofosfatos, pirofosfatos y fosfatos de mayor grado de condensación, silicatos, carbonatos, boratos e hidróxidos de álcalis; los blanqueadores que desprenden oxígeno

20. o contienen cloro activo, los formadores de complejos (como los ácidos poliaminopolicarboxílicos), los estabilizadores, como el silicato de magnesio y las sales neutras; y entran además en consideración los agentes dispersores

25. de la suciedad (en particular, los derivados de celulosa), los aclaradores ópticos y asimismo sustancias clorosas y colorantes. Las materias aditivas que se han citado care-



322850

cen de efecto importante sobre la acción represora de la espuma que ejercen los derivados de melamina.

- Las cantidades que se han de emplear de los derivados de melamina se determinan según la cantidad de
5. substancia tensioactiva o detergente, así como según la importancia del efecto que se desee. Las concentraciones de empleo interesantes para la práctica abarcan de 0,1 a 20% en peso, a lo sumo, en relación a la cantidad de substancia detergente. Claro está que es posible, con cantidades todavía mayores (por ejemplo, hasta el 50% en peso
 10. respecto a la substancia detergente), reprimir la formación de espuma prácticamente por completo; pero esto no es necesario la mayoría de las veces en los agentes de lavado.
 15. La ventaja especial de los derivados de melamina debe verse en que estos derivados, sin reducir la acción detergente y ya en pequeña concentración, producen una depresión considerable de la espuma con todas las substancias detergentes conocidas, tanto en agua dura como en
 20. agua blanda. Para la práctica tiene particular importancia que así pueden prepararse agentes para lavado y enjuague a máquina, regulados en la espuma, a base de sulfatos de alcoholes grasos. Además, los aditivos de este invento no perjudican las propiedades de pulverulencia de los deter-
 25. gentes y pueden incorporarse sin dificultad a los concentrados detergentes destinados al secado por pulverización o a los detergentes líquidos confeccionados.



322850

Los derivados de melamina se mezclan muy ventajosamente a los detergentes sólidos o a un ingrediente de éstos. Esto puede efectuarse, por ejemplo, mezclando con el detergente en polvo o granulado, o con una parte de éste (por ejemplo, el perborato sódico), o esparciendo sobre el detergente o su parte, los derivados de melamina sólidos finamente divididos o bien líquidos, fundidos o también disueltos en disolventes orgánicos.

En este caso, los derivados de melamina se hallan en el detergente en estado de dispersión grosera y aparecen en gran parte sobre la superficie de los componentes del agente de lavado. A causa de sus propiedades plásticas semejantes a las de la cera, los derivados de melamina están en alto grado aglomerados y fundidos con las partículas del agente de lavado y por lo tanto no propenden a separarse de la mezcla.

Los derivados de melamina pueden también envolver parcialmente o por completo las partículas del agente de lavado. Particular interés tienen los agentes de lavado provistos de un contenido de blanqueadores dotados de oxígeno o cloro activo, en los que las partículas de blanqueador, pulverulentas o granuladas, de preferencia constituidas por perborato sódico, llevan una envoltura de los derivados de melamina reivindicados por este invento. El envolvimiento de los componentes del agente de lavado puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo manteniéndolos en movimiento constante en los dispositivos usuales de mixturación, granulación o grageado al mismo tiempo que se agrega o esparce por encima el derivado de



322850

- melamina en forma finamente dividida o en fusión. En el caso del perborato sódico, el recubrimiento a base de derivado de melamina impide que se depositen o separen de la mezcla los cuerpos de perborato, específicamente más pesados, en el polvo detergente constituido por bolas huecas de mayor ligereza específica, durante el envasado o el transporte.
- 5.

- Los derivados de melamina pueden también aplicarse como recubrimiento de tipo cérico sobre pastillas de agente de lavado. En tal caso actúan al mismo tiempo contrarrestando la disgregación prematura de las pastillas.
- 10.

- En los ejemplos 1 a 8 y 21 que siguen se mide por el método DIN (DIN 53.902) el comportamiento espumoso de las soluciones examinadas. Dicho método permite de manera muy general demostrar la acción represora de la espuma que ejercen los derivados de melamina. Se observa el volumen de espuma a los 30 segundos de haber parado el aparato batidor y, para establecer la disgregación de la espuma, se le determina de nuevo al cabo de 5 y de 10 minutos. La superación del volumen máximo de espuma legible, que es de 590 cc, se indica en las tablas con "max.".
- 15.
- 20.

- Dado, sin embargo, que con el método DIN no se puede deducir inmediatamente el comportamiento de las lejías de lavado en las máquinas de tambor cerradas a temperaturas entre 60 y 100°C, en los ejemplos 9 a 20 se empleó un aparato que se desarrolló a base de las experiencias de la firma solicitante con las máquinas para enjuagar y lavar y que da resultados casi iguales a los de la
- 25.

322850



práctica. La estructura esquemática del dispositivo, que en lo que sigue se designa como "aparato comprobador de la espuma", se expone en el dibujo adjunto. El aparato consta de un recipiente cilíndrico de acero fino, de 44

5. cm de luz y 85 cm de altura interna, que está rodeado por una camisa doble A, la cual contiene una masa aislante. El aparato se cierra con una tapa B, provista de un tubo de desaireación C. A unos 5 cm por debajo del borde superior se halla un tubo D anular, con numerosas aberturas de sa-

10. lida dirigidas hacia abajo y que, por medio de un conducto E y una bomba F dotada de un volumen de elevación de unos 160 a 180 litros por minuto, está unido al fondo del recipiente. La altura de la espuma puede observarse o leerse mediante dos ventanillas opuestas G, de las cuales la ante-

15. rior está graduada. El aparato de ensayo está además equipado con un calefactor eléctrico H, dispositivos de cierre I para llenar y vaciar el recipiente, un termómetro y asimismo un termostato para mantener constante la temperatura.

Para la prueba de la espuma, se introducen en

20. el recipiente 34 litros de solución y se calienta hasta la temperatura de ensayo. La espuma se produce mediante 2 minutos de bombeo continuo de la solución. Inmediatamente después, se comprueba la altura de la espuma. La altura mayor que puede medirse es de 590 mm y entonces el límite

25. de la espuma llega al tubo D. La superación de este límite máximo se indica igualmente, en las tablas que siguen, con "max."

322850



10 FEB 1970

En tanto no se exprese otra cosa, las cifras porcentuales de los ejemplos significan porcentajes en peso. Las cantidades porcentuales de los derivados de melamina se refieren al producto empleado en polvo e en forma líquida.

EJEMPLO 1.

10. a) Se sometió a la prueba de la espuma por el método DIN, a 60°C, una solución de la composición siguiente:
- 1,5 g de sulfonato de n-dodecílbenzeno (sal sódica)
 - 3,5 g de sulfato sódico
 - 1 litro de agua
15. b) A la solución se añadió además
20. 0,5 g de un derivado de melamina obtenido por reacción de 1 mol de cloruro de triclorógeno con 3 moles de una mezcla de alquilaminas primarias con longitud de cadena de C₁₂ a C₁₈ (longitud media de cadena, C_{13,5}) (R₁, R₃ y R₅ = hidrógeno). El intervalo de fusión del derivado era de 27 a 62°C.



322850

	Dureza del agua	cc de volumen de espuma al cabo de		
		30 seg.	5 min.	10 min.
5.	a) 0° de dureza alemana	max.	max.	310
	20° id.	max.	590	540
	b) 0° id.	70	40	20
	20° id.	60	30	20
10.				

EJEMPLO 2.

15. Se repitió el ejemplo 1, pero en lugar del sulfonato de n-dodecibenceno se utilizó la misma cantidad de sulfato de alcohol graso (longitud de cadena, C₁₂ a C₁₈; longitud media de cadena, C₁₄).

20.	Dureza del agua	cc de volumen de espuma al cabo de		
		30 seg.	5 min.	10 min.
25.	a) 0° de dureza alemana	max.	590	500
	20° id.	max.	590	500
	b) 0° id.	100	50	20
	20° id.	100	60	20



322850

EJEMPLO 3.

a) Se disolvieron en 1 litro de agua 5 g de la mezcla detergente que sigue y se sometió la solución a la prueba de la espuma por el método DIN, a 60°C:

10. 15% de sulfonato de n-dodecilbenceno (sal sódica)
 3% de éter poliglicólico de alcohol graso (longitud de las cadenas alquílicas, C₁₂ a C₁₈; 10 grupos de etilenglicol)
 45% de trifosfato pentasódico
 1% de carboximetilcelulosa (sal sódica)
 el resto, agua.

15. b) Se repitió el ensayo después de añadir 5% del derivado de melamina empleado en el ejemplo 1.

20.	Dureza del agua	cc de volumen de espuma al cabo de		
		30 seg.	5 min.	10 min.
25.	a) 0° de dureza alemana	530	250	70
	20° id.	550	290	70
	b) 0° id.	10	0	0
	20° id.	10	0	0



322850

EJEMPLO 4.

5. a) Se sometió a la prueba de la espuma por el método DIN, a 60°C, un agente de lavado a máquina, escaso en espuma, de la composición siguiente (concentración, 5 g/litro):

10. 7,5 % de sulfonato de n-dodecibenceno (sal sódica)
 7,5 % de jabón (sal sódica)
 5,0 % de éter poliglicólico de alcohol graso (10 grupos de etilenglicol)
 1,5 % de carboximetilcelulosa (sal sódica)
 40 % de trifosfato pentasódico
 el resto, silicatos, perborato y agua.

15.

b) A la mezcla anterior se añadió 5% del derivado de melamina empleado en el ejemplo 1 y se repitió la prueba de la espuma.

20.

	Dureza del agua	cc de volumen de espuma al cabo de		
		30 seg.	5 min.	10 min.
25. a)	0° de dureza alemana	530	520	430
	20° id.	80	50	40
b)	0° id.	10	0	0
	20° id.	15	10	0



322850

El resultado demuestra que el inhibidor de espuma a base de jabón y éter poliglicólico sólo es eficaz en agua dura, mientras que el derivado de melamina reprime la espuma por completo tanto en el agua dura como en el

5. agua blanda.

EJEMPLO 5.

a) Se sometió a la prueba de la espuma por el

10. método DIN, a 60°C, una solución de 5 g de saponina por litro de agua (de 20° de dureza alemana).

b) Después de la adición de 0,5 g del derivado de melamina empleado en el ejemplo 1 por litro de solución,

15. se repitió la prueba.

20.	cc de volumen de espuma al cabo de		
	30 seg.	5 min.	10 min.
a)	510	540	540
b)	20	10	10

25.

EJEMPLO 6.

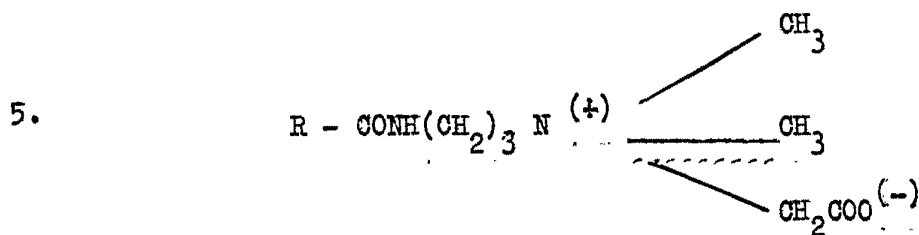
a) Se sometió a la prueba de la espuma por el

método DIN, a 60°C, una solución de 5 g/ litro de un ten-



322850

sido anfólico de la fórmula



10.

b) Después de la adición de 0,5 g/litro del derivado de melamina empleado en el ejemplo 1, se repitió la prueba.

15.

	Dureza del agua	cc de volumen de espuma al cabo de		
		30 seg.	5 min.	10 min.
a)	0° de dureza alemana	580	580	330
20.	20° id.	máx.	max.	320
b)	0° id.	140	110	90
	20° id.	380	310	120

25.

EJEMPLO 7.

a) Se sometieron a la prueba de la espuma por el método DIN, a 60°C, soluciones que contenían 5/litro de

322850



tensidos cationactivos, y al cabo de 30 segundos se anotó la altura de la espuma.

- b) Se añadió a las soluciones 0,5 g/litro del agente antiespumante expuesto en el ejemplo 1.

10.	cc de volumen de espuma al cabo de 30 segundos		
		0° de dureza alemana	20° de dureza alemana
15.	cloruro de alquildimetilbencilemónico (alquilo = C ₈ a C ₁₈)	a) 550 b) 20	350 20
	cloruro de N-laurilpiridinio	a) 420 b) 30	500 0

20. EJEMPLO 8.

Un agente para lavado hirviente, de la composición:

- 25. 12 a 14 % de sulfonato de n-dodecibenceno (sal sódica)
- 3 a 4 % de éter poliglicólico de alcohol oleílico (10 grupos de etilenglicol)
- 40 a 45 % de trifosfato pentasódico
- 5 a 6 % de silicato sódico (Na₂O . 3,3 SiO₂)



322850 10 FEB. 1966

- 3% de silicato magnésico
 - 0,5 a 1,5 % de carboximetilcelulosa (sal sódica)
 - 14 a 16% de perborato sódico
 - el resto: sales neutras, aclaradores ópticos, perfumes
5. y agua,

10. produjo, según demostró un ensayo en el eparato comprobador de espuma que se ha descrito antes, un exceso de espuma a temperaturas por encima de 40°C y resultó, por lo tanto, impropio para las lavadoras de tambor. Agregando a dicho agente 0,5 a 7,5% en peso del derivado de melamina que se ha descrito en el ejemplo 1, se obtuvo un agente para lavado a máquina de espuma regulada, que no produjo exceso de espuma con agua dura ni con agua blanda.

15. Con una concentración de empleo de 5 g/litro, se obtuvo, en dependencia de la temperatura y empleando agua blanda y agua dura (0° y 15° de dureza alemana), la característica siguiente:

20.

		Altura de la espuma, en mm					
Adición	19°	38°	58°	76°	93°	97°G	
ninguna	275	475	max.	max.	max.	max.	
0,5%	280	460	560	480	280	270	
1,0%	235	365	420	315	175	140	
2,5%	220	380	160	60	30	10	
5,0%	210	340	90	60	30	10	
7,5%	220	245	40	35	15	5	



322850

EJEMPLO 9.

Se repitió el ejemplo 8, pero en lugar del sulfonato de alquilbenceno se utilizó la misma cantidad de sulfato sódico de alcohol graso (longitud de las cadenas alquílicas, C₁₂ a C₁₈). En agua de 15° de dureza alemana se obtuvo la siguiente características de espuma:

		Altura de la espuma, en mm					
10.	Adición	19°	38°	58°	76°	93°	97,5° C
	ninguna	310	470	max.	max.	max.	max.
	1,0 %	255	360	180	125	85	80
	2,5%	225	230	130	85	55	40
15.	5,0 %	230	260	60	20	15	5

EJEMPLO 10.

20. Se examinó un agente detergente según el ejemplo 8 en el que la porción de sulfonato de alquilbenceno se había reemplazado por sales de ésteres de ácido alfa-sulfosebáceo; más exactamente, el detergente contenía 8% de sal sódica de un éster metílico de ácido alfa-sulfosebáceo,

25. a base de ácido graso de palmiche, hidrogenado, y 5,5% de sal sódica de un éster metílico de ácido alfa-sulfoesteárico. Con el aparato comprobador de la espuma se obtuvo, empleando el derivado de melamina que se ha descrito en el

322850



ejemplo 1, la siguiente característica espumosa (15° de dureza alemana):

5.

Adición	Altura de la espuma en mm					
	19°	38°	58°	76°	93°	97,5°C
ninguna	240	380	370	330	310	315
10. 1,0 %	90	40	5	10	5	10
5,0%	60	15	5	5	5	0

EJEMPLO 11.

15. Un agente de lavado que, sin variar la composición en lo demás, contenía, en lugar del sulfonato de alquilbenceno utilizado en el ejemplo 8, la misma cantidad de un alcansulfonato de peso molecular medio 310, que se había obtenido por sulfocloración de n-parafinas con longitud de cadena de C₁₂ a C₁₆ y saponificación con lejía de sosa cáustica, mostró en el aparato comprobador de espuma, 20. con una concentración de 5 g/litro y una dureza del agua de 15°, el siguiente comportamiento espumoso:

25.

Adición	Altura de la espuma en mm					
	19°	38°	58°	76°	93°	93,5°C
ninguna	280	390	420	380	330	315
1,0 %	250	330	85	65	60	50



322850

EJEMPLO 12.

5. Cambiando en el ejemplo 8 la porción de sulfonato de alquilbenceno por la misma cantidad de sal sódica de oleilmetiltaurida, se originó en agua de 15% de dureza alemana el siguiente cuadro espumoso:

Adición	Altura de la espuma en mm						G
	18°	39°	59°	77°	92°	97°	
10. ninguna	260	400	500	590	390	220	
1,0%	210	200	25	25	25	30	
5,0%	70	35	5	5	0	0	

5.

EJEMPLO 13.

20. Un detergente líquido de la composición
 20% de ácido N-alkil-N-beta-oxietil-aminoetansulfónico sódico (longitud de las cadenas alquílicas, C₁₂ a C₁₈)
 23% de trifosfato pentapotásico
 el resto: agua

25. dió en agua de 15% de dureza alemana, con una concentración de empleo de 5g/litro y con o sin adición del derivado de melamina utilizado en el ejemplo 1, las alturas siguientes de espuma en el aparato comprobador:



322850

		Altura de la espuma en mm					
Adición	19%	39°	58°	76°	90°	97° C	
5. ninguna	305	500	máx.	máx.	max.	max.	
5,0 %	235	330	50	35	30	30	

EJEMPLO 14.

10.

Un detergente fino a base de tensido no ionógeno, de la composición

15% de éter poliglicólico de alcohol graso (longitud de las cadenas alquílicas, C₁₂ a C₁₈; 8,7 grupos de etilenglicol)

15.

35% de trifosfato pentasódico

20% de perborato sódico

30% de sulfato sódico

20.

mostró en el aparato comprobador de espuma, en agua de 15% de dureza alemana y en una concentración de empleo de 5 g/litro, la siguiente característica espumosa:

25.

		Altura de la espuma, en mm					
Adición	17°	40°	59°	76,5°	92,5°	97,5° C	
ninguna	170	280	340 ⁺)	20	15	10	
1,0 %	5	10	50	10	5	5	
5,0 %	10	0	0	0	0	0	



322850

+) Derrumbamiento de la espuma a causa de haberse sobrepasado la temperatura de deshidratación del éter poliglicólico.

5. EJEMPLO 15.

En el aparato comprobador de la espuma, el nonilfenol etoxilado (20 grupos de etilenglicol; temperatura de deshidratación, 100°C) mostró en agua de 15° de dureza alemana, en concentración de empleo de 2 g/litro, el siguiente comportamiento espumoso:

10.

	Altura de la espuma, en mm					
Adición	17°	38,5°	59°	78°	92°	98° C
15. ninguna	265	335	290	280	270	220
0,1%	260	270	160	190	180	170
1,0%	240	235	155	200	160	125

20.

EJEMPLO 16.

En la composición detergente del ejemplo 8, se reemplazó la mitad del sulfonato de dodecibenceno por la sal sódica de un sulfato de alcohol graso de sebo con

25. longitud de cadena de C₁₆ a C₁₈. Como inhibidores de la espuma se utilizó, además del derivado de melamina empleado en el ejemplo 1 (número medio de átomos de carbono de las cadenas laterales, C_{13,5}), uno con un número medio de car-



322850

10 FEB. 1962

bonos de C_{17} , que se había preparado de manera análoga por reacción de cloruro de tricianógeno con alquilaminas de ácidos grasos de sebo y que presentaba un intervalo de fusión de 30 a 70°C. En el aparato comprobador de la espuma se obtuvieron los siguientes índices de espuma, en agua de 15° de dureza alemana:

		Altura de la espuma, en mm					
10.	Adición	17°	38,5°	58°	77°	92,5°	97,5° C
	&						
	ninguna	250	360	max.	max.	max.	max.
	1 % C_{17}	135	100	260	300	300	300
	1% $C_{13,5}$	145	125	230	235	235	340
15.							

EJEMPLO 17.

Se empleó un derivado de melamina preparado por reacción de 1 mol de cloruro de tricianógeno con 3 moles de una mezcla de alquilaminas de longitud de cadena C_8 a C_{12} (longitud media de cadena, C_{10}). El comportamiento espumoso se averiguó por medio del aparato comprobador de espuma, en agua de 0° y de 15° de dureza alemana, utilizando:



I) un detergente según el ejemplo 8 **322850**

II) un detergente según el ejemplo 9
en concentración de 5 g/litro.

5.	Adición	Altura de la espuma, en mm						
		16°	40°	59°	76°	92°	98°	
I.	ninguna	275	475	max.	max.	max.	max.	
	5,3 %	90	260	360	70	20	15	
10.	II.	ninguna	275	475	max.	max.	max.	max.
		0,6 %	90	50	80	130	40	40

EJEMPLO 18.

15.

Un derivado de melamina en el que los radicales R_1 a R_6 estaban constituidos por grupos n-butílicos mostró, en combinación con un agente de lavado según el ejemplo 8, en agua de 0° y de 15° de dureza alemana, la siguiente característica de espuma (concentración de empleo, 5 g/litro):

25.	Adición	Altura de la espuma, en mm					
		16°	40°	59°	76°	92°	98° C
	ninguna	275	475	max.	max.	max.	max.
	5,3 %	250	390	330	280	260	290

322850 10



EJEMPLO 19.

5. Mediante reacción de 1 mol de cloruro de triclanógeno con una mezcla de 1,5 moles de n-butilamina y 1,5 moles de n-octilamina, se obtuvo un derivado de melamina, líquido a 20°C, que en combinación con un agente de lavado según el ejemplo 9 mostró el siguiente comportamiento espumoso (concentración de empleo, 5 g / litro; 15° de dureza alemana):

10.

		Altura de la espuma, en mm					
Adición		16°	39°	59°	77°	93°	98° C
5.	ninguna	310	470	max.	max.	max.	max.
	5 %	200	370	400	260	180	80

EJEMPLO 20.

20.

25. Un derivado de melamina preparado a base de 1 mol de cloruro de triclanógeno, 1 mol de bencilamina y 2 moles de alquilamina con longitud de cadena de C₈ a C₁₀ (longitud media de cadena, C₉) mostró, en combinación con un agente de lavado según el ejemplo 9, el siguiente comportamiento espumoso (concentración de empleo, 5 g/litro; 15° de dureza alemana):



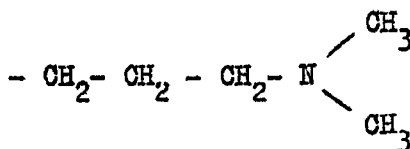
322850

Adición	Altura de la espuma, en mm					
	16°	39°	59°	77°	93°	98° C
ninguna	310	470	max.	max.	max.	max.
5 %	150	370	520	540	380	270

EJEMPLO 21.

10. Se empleó un derivado de melamina en el que R_1 , R_3 y R_5 representaban hidrógeno, R_2 y R_4 representaban cadenas alquílicas con 12 a 18 átomos de carbono y R_6 representaba un radical de la fórmula

15.



20. Se investigó el comportamiento espumoso por el método DIN, a 60° C y en agua de 0° de dureza alemana, empleando:

- I) un detergente según el ejemplo 8
- II) un detergente según el ejemplo 9

25.

en concentración de 5 g/litro.

322850



		Volumen de espuma en cc, al cabo de		
Adición		30 seg.	5 min.	10 min.
5.	I ninguna	max.	560	400
	5 %	130	80	40
	10 %	70	50	30
	II. ninguna	560	560	520
	5 %	110	100	80
	10 %	60	40	35

EJEMPLO 22.

15. En una lavadora doméstica totalmente automática, con tambor dispuesto horizontalmente y cristal de inspección (marca "MIELE Automatic 410") se efectuaron los ensayos que a continuación se exponen. Para determinar la altura de la espuma se había aplicado al cristal de inspección una escala con división en milímetros; la altura de espuma hasta el rebosadero fué de 170 mm. Se cargo la lavadora con 4 kg de ropa sucia (mantelería y ropa interior) y 20 litros de lejía de lavado. El agente de lavado conténia:

20.

25.

- 7,5 % de n-dodecilsulfonato sódico
- 7,5 % de sulfato sódico de alcohol graso (C₁₂ a C₁₈)
- 3,5 % de éter poliglicólico de alcohol oleílico (10 grupos de etilenglicol)
- 5 % de silicato sódico (Na₂O . 3,3 SiO₂)
- 3% de silicato magnésico

322850



- 1 % de carboximetilcelulosa (sal sódica)
- 2,6 % de inhibidor de espuma
- 7,5 % de agua
- 2,4 % de sales neutras, aclaradores ópticos y perfume.

5.

El agente de lavado se preparó mediante secado por pulverización de un concentrado que contenía alrededor del 45% de agua. A continuación se añadió todavía 15% de tetrahidrato de perborato sódico.

10.

Como inhibidor de la espuma se empleó:

- a) 2,6 % de un derivado de melamina según el ejemplo 16
(R_1, R_3 y R_5 = hidrógeno, R_2, R_4 y R_6 = alquilo de C_8 a C_{12} ; intervalo de fusión, 25 a 36°)
- b) 2,6% de un derivado de melamina según el ejemplo 17
(R_1, R_2 y R_3 = hidrógeno, R_2, R_4 y R_6 = alquilo de C_{16} a C_{18} ; intervalo de fusión, 30 a 70°C)
- c) 2,6% de una mezcla en partes iguales de a) y b).

20.

El género para lavar se lavó primeramente a temperatura de 20 a 30°C y con una concentración del agente de lavado de 5 g/litro, luego se hizo circular la lejía y a continuación se calentó hasta temperatura de 98°C con nueva lejía, en una concentración de detergente de 7,5 g/litro.

25.

322850



10 FEB. 1960

Mientras que el agente detergente no inhibido produjo exceso de espuma en todas las gamas de temperatura, los agentes detergentes inhibidos dieron las alturas siguientes de espuma:

5.

		Altura de la espuma, en mm						
		25°	30°	40°	50°	60°	80°	98° C
10.	a	45	65	80	80	80	125	160
	b	150	160	165	80	70	80	70
	c	70	80	90	85	50	60	75

15. En la prueba a), el agente detergente da menos espuma en el campo de lavado de ropa fina y más espuma en el campo de lavado en ebullición, mientras que en la prueba b) ocurre lo contrario. El agente b) correspondería, por lo tanto, a un detergente universal, que a temperatura baja da mucha espuma y a temperatura alta da poca espuma.
20. La prueba c) dió un comportamiento espumoso muy independiente de la temperatura.

EJEMPLO 23.

25. Se empleó un agente detergente según el ejemplo 22 y un inhibidor de la espuma según el ejemplo 22, c). Pero, a diferencia del ejemplo 22, el inhibidor de la espuma no fué incorporado al concentrado líquido y que a continuación

322850



se seca por pulverización, sino que se roció en estado de fusión sobre el perborato sódico y se mezcló con éste junto con el polvo para lavado.

El comportamiento espumoso se investigó de

- 5. la manera indicada en el ejemplo 22, en una lavadora de tambor y en presencia de ropa sucia, Los resultados están compendiados en la tabla que sigue. Para comparación se adujo el ejemplo 22, c).

10.

Inhibidor de la espuma	Altura de la espuma, en mm						
	25	30	40	50	60	80	98° C

15.

23 a	2,6%	0	0	0	0	0	0	10
23 b	1 %	60	70	90	80	60	70	80
22 a	2,6%	70	80	90	85	50	60	75

20.

El derivado de melamina añadido después del secado por pulverización muestra un efecto considerablemente mayor.

La composición de los agentes de lavado en

25.

que se hallan en empleo preferentemente los inhibidores de espuma de este invento puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes de lavado de espumación inhibida sólidos o pulverulentos contienen como ingredientes principales:

322850



- 5 a 60% de sustancias detergentes anionactivas,
anfólicas o no iónicas o de sus mezclas,
0,1 a 10% de derivado de melamina,
0 a 90% de sales depuradoras inorgánicas, como fos-
5. fosatos anhídridos, silicatos alcalinos y car-
bonatos alcalinos,
0 a 25% de percompuestos,
0,1 a 5% de dispersantes de peso molecular elevado,
como la carboximetilcelulosa,
10. 0,1 a 1% de colorantes y perfumes, así como de acla-
radores ópticos,
y además agentes estabilizadores para la percompuestos,
sales neutras inorgánicas y humedad.
15. Los agentes de lavado líquidos contienen prin-
cipalmente:
- 5 a 50% de sustancias detergentes aniónicas, anfo-
20. líticas o no iónicas o de sus mezclas,
0,1 a 10% de derivado de melamina,
0 a 35% de fosfatos anhídridos, preferentemente en
forma de sales potásicas,
0 a 10% de solubilizantes, en particular sulfonatos
25. de alquilbenceno con grupos alquílicos in-
feriores,
0 a 1% de colorantes y perfumes, así como de acla-
radores ópticos,
y además agua, así como eventualmente disolventes
orgánicos.



322850

No obstante, la eficacia de los derivados de melamina no se limita a las composiciones detergentes y las proporciones cuantitativas que se han indicado antes o en los ejemplos.

= . =

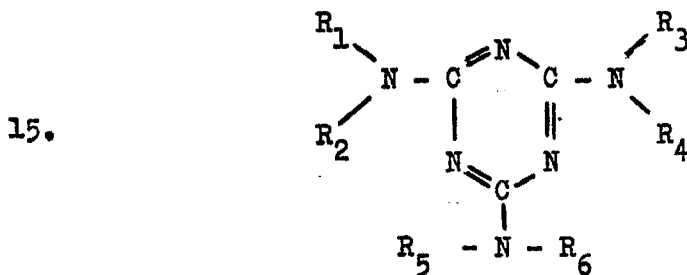
322850



N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes alemanas N° H 55 120 IVa/23e del 11 de febrero de 1965 y N° H 57 959 IVa/23e del 15 de diciembre de 1965, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de agentes de lavado y de limpieza poco espumosos, caracterizado por un contenido de derivados de melamina, insolubles en agua, de la fórmula



en la que

20. R₁, R₃ y R₅ representan hidrógeno o radicales orgánicos con 1 a 24 átomos de carbono, mientras que

R₂, R₄ y R₆ representan radicales orgánicos con 1 a 24 átomos de carbono.

25.



322850

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender los agentes un contenido de derivados de melamina en los que, en uno por lo menos de los átomos de amino-nitrógeno, los dos radicales juntos contienen por lo menos 6,
5. y de preferencia 8 a 20, átomos de carbono.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender los agentes un contenido de derivados de melamina en los que el número de los átomos de carbono
10. contenidos en los radicales R_1 a R_6 , tomados en conjunto, no es superior a 72.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender los agentes un contenido de derivados de melamina en los que R_1 , R_3 y R_5 representan hidrógeno,
15. mientras que R_2 , R_4 y R_6 representan hidrocarburos con 4 a 24, y preferentemente 8 a 20, átomos de carbono.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,
20. caracterizado por comprender los agentes, aptos para el lavado fino y el lavado en ebullición, un contenido de derivados de melamina en los que los radicales R_1 , R_3 y R_5 representan hidrógeno, mientras los radicales R_2 , R_4 y R_6 representan hidrocarburos que contienen, por término medio, de 10 a 16
25. átomos de carbono.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5,



322850

caracterizado por comprender los agentes un contenido de derivados de melamina de 0,1 a 20% en peso, y preferentemente de 0,1 a 10% en peso, respecto a la substancia orgánica de actividad detergente.

5.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado en que los derivados de melamina se hallan en estado de dispersión grosera en el agente de lavado sólido y están, en parte predominante, sobre la superficie de los componentes del agente de lavado.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el agente de lavado, pulverulento o granulado, o una parte de él, están provistos de una capa de derivados de melamina.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que el perborato sódico contenido en ellos está provisto de una capa o recubrimiento de derivados de melamina.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en forma de pastillas, caracterizado por estar por estar provistos los agentes de un recubrimiento de derivados de melamina.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por añadirse los derivados de melamina insolubles



322850

en agua a los agentes de lavado o a un componente de éstos durante el secado, o después del secado, de los concentrados líquidos de agente de lavado.

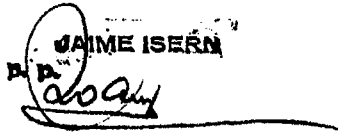
5. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por rociarse el derivado de melamina en estado líquido sobre el agente de lavado o una parte de éste.

10. 13. Procedimiento para la preparación de agentes de lavado y de limpieza poco espumosos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 10 FEB 1965

p. a.

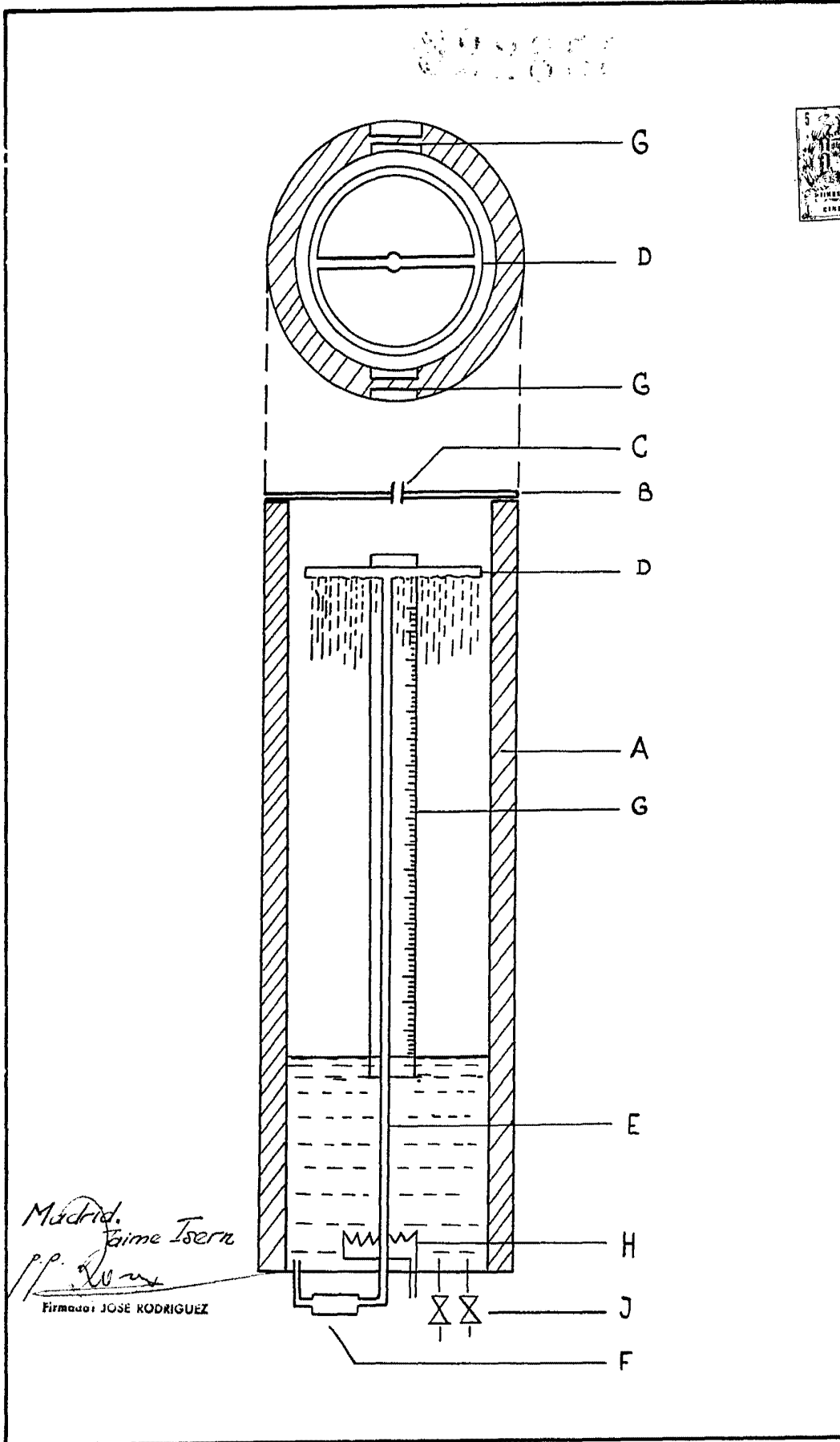


Firmado: JOSE RODRIGUEZ

HENKEL & CIE. GmbH.

Hoja única

D. 3014



Madrid.
Jaime Isern
p.p. *[Signature]*
Firmado: JOSE RODRIGUEZ

5 FEB 1905