



328356

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES DE LAVADO Y DE LIMPIEZA POBRES EN ESPUMA", a favor de la firma alemana BOHRE FETTCHEMIE G.m.b.H., residente en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania) Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Para la limpieza de la vajilla y otros objetos de toda clase a base de vidrio, porcelana, cerámica, metal o plástico se utilizan en grado creciente procedimientos mecánicos de lavado. Para ello se recurre a agentes de lavado que contienen compuestos tensioactivos especiales, y estos agentes de lavado deben ser lo más pobres que sea posible en espuma, para que no dificulten el funcionamiento de las máquinas lavadoras. La formación demasiado intensa de espuma, ocasiona, y



favorecida por el potente movimiento del líquido en la máquina, conduce a trastornos considerables, pues las masas de espuma merman la acción mecánica del líquido con que se rocía el material que se ha de limpiar y hacen rebosar la máquina.

5. En los últimos tiempos, el desarrollo en las máquinas lavadoras se dirige a aumentar todavía más la violencia del movimiento del líquido, así como la cantidad de agua que se hace circular por minuto, con el fin de mejorar aún más la acción de limpieza mecánica. Al mismo tiempo se ha comprobado que los agentes de lavado que se emplean hasta ahora, en su mayoría sintetizados a base de aductos de óxido de alquileno, no resultan ya satisfactorios en estas condiciones, sino que, por formar espuma con demasiada intensidad, dan lugar a los trastornos que se han mencionado.

10. Objeto del invento son agentes de lavado y de limpieza (en particular, para la limpieza de la vajilla) extraordinariamente pobres en espuma. Se caracterizan por una mezcla estructurada a base de tres componentes, la cual se compone de los siguientes ingredientes individuales:

15. A) compuestos que contienen radicales de peso molecular elevado alifáticos o alifático-aromático, así como radicales polioxialquilénicos, y cuyos radicales polioxialquilénicos constan, en más del 50% molar, de unidades oxietilénicas, mientras una porción molar más pequeña puede constar de unidades oxipropilénicas y/o oxibutilénicas,

20. B) compuestos del principio general de estructuración



25. donde



- A_1 y A_2 significan el radical, disminuido en el grupo hidroxílico terminal, de un compuesto polioxilalquilénico según A, mientras que
5. X significa un átomo de oxígeno etéreo o un miembro puente en forma de un radical inorgánico bivalente o de un heteroátomos o de un grupo de heteroátomos, con excepción de un grupo acetálico o cetálico,
10. y
- C) Compuesto que contienen radicales de peso molecular elevado alifáticos o alifático-aromático, así como radicales polioxilalquilénicos, y cuyos radicales polioxilalquilénicos constan, en el 50% molar por lo menos, de unidades oxipropilénicas y/o oxibutilénicas, mientras una porción molar
15. igual o más pequeña puede constar de unidades oxietilénicas.
- Debe considerarse un hecho extraordinariamente sorprendente que las favorables propiedades de las mezclas sean en alto grado independientes de la índole del miembro
20. puente en el componente B.
- Estas mezclas tienen relevante acción depuratoria, desengrasante y escurridora y a causa de su pobreza de espuma son particularmente aptas para los procedimientos mecánicos de lavado y limpieza.
25. La preparación de los compuestos A se efectúa en primer término por adición de óxidos de alquileo a compuestos alifáticos o alifático-aromáticos que contienen átomos de hidrógeno reactivos ligados por medio de oxígeno, azufre o nitrógeno. Los compuestos alifáticos tienen radicales de
30. peso molecular elevado con 8 a 36, y preferentemente de 10 a



20, átomos de carbono; y los compuestos alifático-aromáticos, radicales de peso molecular elevado con 12 a 22, y preferentemente 14 a 18, átomos de carbono. Los radicales hidrocarburos pueden tener los substituyentes usuales, como grupos hidroxílicos o átomos de halógeno, y en particular también cadenas laterales alquílicas.

Los óxidos de alquileo para añadir constan en más del 50% molar de óxido de etileno, mientras que una porción molar más pequeña puede constar de óxido de propileno y/o óxido de butileno. Cuando se emplean diversos óxidos de alquileo, se adiciona por lo general en primer término el óxido de etileno, luego el óxido de propileno y/o el óxido de butileno. La reacción se efectúa de manera conocida, por ejemplo con empleo de presión en presencia de catalizadores alcalinos.

Otra posibilidad para la preparación de los compuestos A consiste por ejemplo en la reacción de los compuestos de peso molecular elevado alifáticos o alifático-aromáticos con compuestos que contienen cadenas polioxiálquilénicas previamente formadas; por ejemplo, en la esterificación de ácidos carboxílicos de peso molecular elevado con polietilenglicoles.

Como compuestos de partida para la preparación de los compuestos del grupo A entran por lo tanto en consideración: alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos, mercaptanos, aminas, carbonamidas, carboalcanolamidas, sulfonamidas, etc., así como alquilfenoles, de peso molecular elevado. Los derivados polioxiálquilénicos obtenidos de estos compuestos contienen de 4 a 60, y preferentemente de 10 a 40, unidades oxietilénicas. Siempre que se adicionen además óxido de propileno



y/o óxido de butileno, la proporción molar de óxido de etileno a óxido de butileno o de propileno será convenientemente de 1:0,03 a 1:0,3.

Ejemplos de compuestos del grupo A) son:

5. - el aducto de 15 moles de óxido de etileno a alcohol dodecílico,
- el aducto de 20 moles de óxido de etileno a una mezcla de alcoholes grasos con cadena de C_8-C_{18} de longitud,
- el aducto de 35 moles de óxido de etileno a alcohol estearílico,
10. - el aducto de 22 moles de óxido de etileno a alcohol oleílico,
- el aducto de 37 moles de óxido de etileno a un alcohol dodecílico dimerizado según Guerbet,
- el aducto de 25 moles de óxido de etileno a alcohol isotridecílico,
15. - el aducto de 30 moles de óxido de etileno a nonilfenol,
- el aducto de 15 moles de óxido de etileno a tributilfenol,
- el aducto de 10 moles de óxido de etileno a una mezcla de aminas de ácido de grasa de coco, con cadena de $C_{12}-C_{18}$ de longitud,
20. - el producto de la esterificación de 1 mol de un polietilenglicol de peso molecular 2.000 con 1 mol de una mezcla de ácidos grasos con cadenas de $C_{16}-C_{18}$ de longitud,
- una mezcla de aminas grasas hecha reaccionar con 15 moles de óxido de etileno y que tiene cadenas de $C_{12}-C_{18}$ de longitud, -
25. - el aducto de 21 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno a nonilfenol,
- el aducto de 40 moles de óxido de etileno a una mezcla de alcoholes obtenida por reducción de ácidos grasos dimerizados
- 30.



- con cadenas de $C_{16}-C_{18}$ de longitudi,
- el producto de adición de 30 moles de óxido de etileno y 9 moles de óxido de propileno a alcohol olefíco,
 - el aducto de 30 moles de óxido de etileno y 2 moles de óxido de butileno a una mezcla de alcoholes grasos con cadenas de $C_{12}-C_{14}$ de longitud y
5. - el aducto de 20 moles de óxido de etileno a dodecilmercaptano.

- Particular interés técnico tienen los aductos de
10. óxido de alquileo a alcoholes grasos o alquilfenoles de peso molecular elevado.

- Para la preparación de los compuestos del grupo B entran en consideración las reacciones que permiten la ligadura de dos moléculas de compuestos polioxialquilénicos
15. A por medio de sus grupos hidroxílicos terminales. De preferencia, al efectuar la reacción se parte de los compuestos polioxialquilénicos A que contienen por lo menos 12 unidades oxietilénicas en la molécula.

- El resumen que sigue da una sinopsis de las reacciones de ligadura más importantes, sin que el invento deba entenderse limitado a ellas:
- 20.

1. La eterificación directa de 2 moles cada vez de compuestos polioxialquilénicos A a temperaturas elevadas en presencia de catalizadores, como por ejemplo ácido p-toluensulfónico.
- 25.

2. La reacción de 2 moles cada vez de compuestos polioxialquilénicos A con 1 mol cada vez de un compuesto bifuncional que reacciona formando grupos etéreos.

- Ejemplos de tales compuestos bifuncionales son:
30. los dihaluros alifáticos como el dicloroetano y el dibro-



- moetano; los diepóxidos como el diepoxibutano; las dihalogenhidrinas como la alfa, alfa'-diclorohidrina; las epihalogenhidrinas como la epiclorohidrina, la epibromohidrina y el 1-cloro-2,3-epoxibutano; los compuestos que contienen enlaces dobles activados, como la divinilsulfona, etc.
5. 3. La reacción de 2 moles cada vez de compuestos polioxialquilénicos A con 1 mol de un compuesto bifuncional que reacciona formando grupos de éster carboxílico. Como tales cabe citar los ácidos dicarboxílicos como el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido tartárico, el ácido ftálico, el ácido malónico y el ácido succínico; y además los derivados funcionales de ácidos dicarboxílicos, como los anhídridos, haluros y ésteres de los ácidos citados antes, el fosgeno, etc.
10. 4. La reacción de 2 moles cada vez de compuestos polioxialquilénicos A con 1 mol cada vez de un compuesto bifuncional que reacciona formando grupos de uretano. Compuestos de esta índole son los diisocianatos alifáticos y aromáticos, como diisocianato de hexametileno y el diisocianato de toluileno-(2,4).
15. 5. La reacción de 2 moles cada vez del éter halogenhidrínico de un compuesto polioxialquilénico A con 1 mol de amoníaco, de una amina primaria o de un sulfuro alcalino o alcalinotérreo; o de 2 moles del éter glicidílico de un compuesto polioxialquilénico A con 1 mol de un glicol, poliglicol, difenol o dimercaptano, con formación de miembros puentes correspondientes que contienen N, S u O.
20. 6. La reacción de 2 moles de cada vez de compuestos polioxialquilénicos A con 1 mol cada vez de los compuestos bifuncionales que introducen como miembros puentes los radicales de ácidos inorgánicos; por ejemplo, el cloruro de
25. 30.



sulfurilo.

- Los compuestos del grupo B pueden obtenerse también de otro modo; por ejemplo, mediante esterificación de 1 mol dada vez de polialquilenglicoles de peso molecular 1000 a 5000 aproximadamente con 2 moles cada vez de ácidos carboxílicos de peso molecular elevado, alifáticos o alifático-aromáticos. La preparación puede también llevarse a cabo por reacción del éter bis-clorohidrínico de polialquilenglicoles con aminas de peso molecular elevado, primarias o secundarias o del éter bis-glicidílico de polialquilenglicoles con alcoholes, mercaptanos o alquilfenoles de peso molecular elevado.

Ejemplos de compuestos del grupo B son:

- 1) el producto de eterificación a base de 2 moles del producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a nonilfenol, el producto de eterificación a base de 2 moles del producto de adición de 14 moles de óxido de etileno y 2 moles de óxido de propileno a una mezcla de alcoholes grasos con cadenas de $C_{12}-C_{18}$ de longitud.
- 2) el producto de reacción de 2 moles de un producto de adición de 18 moles de óxido de etileno a alcohol dodecílico con 1 mol de dibromoetano, el producto de la reacción del producto de adición de 14 moles de óxido de etileno a isoocetilfenol con 1 mol de alfa,alfa'-diclorohidrina, el producto de la reacción de 2 moles de un producto de adición de 20 moles de óxido de etileno y 1 mol de óxido de propileno a una mezcla de ácidos grasos de longitud de cadena $C_{16}-C_{18}$ con 1 mol de divinilsulfona,
- 3) el producto de esterificación a base de 2 moles del producto de adición de 30 moles de óxido de etileno y 2 moles de óxido de butileno a alcohol dodecílico con 1 mol



- de ácido ftálico, el producto de reacción de 2 moles del producto de adición de 25 moles de óxido de etileno a alcohol isotridecílico con anhídrido de ácido maleico, el producto de reacción de 2 moles del aducto de 20 moles de óxido de etileno a dodecilmercaptano con 1 mol de fosgeno,
5. 4) el producto de reacción a base de 2 moles del aducto de 38 moles de óxido de etileno a un alcohol dodecílico dimerizado según Guerbet y 1 mol de diisocianato de hexametileno-(1,6), el producto de reacción de 2 moles del
10. aducto de 12 moles de óxido de etileno a una mezcla de amidas de ácido graso de coco de longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$ con 1 mol de diisocianato de toluileno-(2,4),
5. el producto de reacción de 2 moles del éter clorohidráulico del producto de adición de 35 moles de óxido de
15. etileno a ácido de grasa de sebo, con 1 mol de monoetanolamina, el producto de reacción de 2 moles del éter bromohidráulico del aducto de 25 moles de óxido de etileno a dodecilfenol con 1 mol de sulfuro cálcico, el producto de reacción de 2 moles del éter glicídico del producto de adición de 20 moles de óxido
20. de etileno y 3 moles de óxido de propileno a una mezcla de aminas grasas de longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$ con 1 mol de diglicol,
- 6) el producto de reacción a base de 2 moles del aducto de 18 moles de óxido de etileno a nonilfenol y 1
25. mol de cloruro de sulfurilo.
- Entran además en consideración el producto de la esterificación de 1 mol de poliglicol 1500 con 2 moles de ácido oleico, el producto de la esterificación de 1 mol del aducto de 40 moles de óxido de etileno a polipropilenglicol
30. de peso molar 900 con 2 moles de una mezcla de ácidos de gra-



sa de coco de longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$, el producto de la reacción de 1 mol del éter bis-clorohidrónico del poliglicol 2000 con 2 moles de una mezcla de aminas obtenida a base de ácidos de grasa de sebo, y el producto de la reacción de 1 mol del éter bis-glicídílico del poliglicol 1000 con 2 moles de dodecilmercaptano.

No hay necesidad de sintetizar con pureza los compuestos B. Muchas veces es conveniente convertir los compuestos polioxilalquilénicos A sólo en parte en los compuestos B y utilizar estas mezclas inmediatamente para la preparación de las mezclas de los agentes de lavado y limpieza.

En la preparación de los compuestos C se parte de los mismos compuestos de peso molecular elevado que se emplean también para sintetizar los compuestos A. La preparación se efectúa igualmente de preferencia por adición de óxido de alquileo, pero la proporción de óxido de propileno y/o óxido de butileno es por lo menos del 50% molar, mientras una porción igual o más pequeña puede constar de óxido de etileno, Cuando se emplean óxidos de alquileo diferentes, se adiciona por lo general primeramente el óxido de etileno y a continuación se adicionan el óxido de propileno y/o el óxido de butileno. Los derivados de polioxilalquileo obtenidos contienen de 4 a 40, y preferentemente de 7 a 25, unidades oxipropilénicas y/o oxibutilénicas, de preferencia en combinación con una cifra menor o igual de unidades oxietilénicas. En este último caso, la proporción molar de las unidades oxietilénicas respecto a la unidades oxipropilénicas y/o oxibutilénicas es de 1:33 a 1:1.

Ejemplos de compuestos del grupo C son el aducto



de 7 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de polipropileno, a respectivamente de 9 moles de óxido de etileno y 16 moles de óxido de propileno, a una mezcla de alcoholes grasos con cadena de $C_{12}-C_{18}$ de longitud, el aducto de 4 moles de óxido de etileno y 12 moles de óxido de propileno a una mezcla de etanolamidas de ácido graso de longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$, el aducto de 7 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno a nonilfenol, y el producto de adición de 9 moles de óxido de etileno y 9 moles de óxido de propileno a alcohol esteárico. Tienen preferentemente interés técnico los productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno a alcoholes grasos o alquifenoles de peso molecular elevado.

En general se ha demostrado que los agentes reivindicados pueden estar compuestos por 5 a 79,5% en peso del componente A, 0,5 a 75% en peso del componente B y 20 a 94,5% en peso del componente C. Para la práctica se han acreditado en particular las mezclas a base de 20 a 50% en peso del componente A, 2,5 a 20% en peso del componente B y 30 a 75% en peso del componente C. Las cantidades de empleo de tales mezclas en el líquido de limpieza están comprendidas más o menos en la escala de concentración de 0,02 a 1,0 g/litro, y preferentemente de 0,05 a 0,3 g/litro, calculado respecto a la suma de los componentes A, B y C.

Dentro de las proporciones cuantitativas indicadas, la composición de las mezclas puede variarse sin que se pierda la ventaja particular de la extraordinaria pobreza de espuma. De este modo es posible ajustar las mezclas a las exigencias especiales de la práctica. Así, se obtiene agen-



tes con una acción de limpieza y humectación sumamente buena, si existe en la mezcla una proporción relativamente elevada del componente A, que por sí solo tiende a una formación de espuma demasiado intensa. Asimismo puede influirse ventajosamente en el efecto de escurrimiento y secado límpido, decisivo para el aspecto de los artículos limpiados y secados, si no se hace demasiado baja la proporción del componente A.

Disolviendo las mezclas en agua, si se quiere con empleo simultáneo de disolventes orgánicos miscibles con el agua, pueden prepararse productos líquidos concentrados como los que se utilizan con predilección en las máquinas lavadoras provistas de dispositivos automáticos de dosificación. Variando los componentes, los concentrados líquidos de dicho tipo pueden ajustarse de modo que tengan buena estabilidad respecto a la temperatura y que no propendan a precipitaciones ni separaciones de fases. De igual modo puede variarse también la temperatura de deshidratación de las mezclas en solución acuosa, ajustándola a las necesidades de cada caso, por ejemplo a la temperatura de lavado.

EJEMPLOS

En un aparato especial para la comprobación de la espuma se examinó comparativamente el comportamiento espumoso de diversas mezclas de agentes para lavado. Los resultados de las pruebas representados en la tabla demuestran el comportamiento espumoso extraordinariamente favorable de las mezclas reivindicadas, en comparación con las correspondientes mezclas de dos componentes.



- El aparato para espuma que se empleó está cons-
truído igual que una máquina lavadora moderna de las que
actúan por el sistema de toberas. En él se hacen circular, por
medio de una bomba impelente, alrededor de 170 litros de agua
5. por minuto, que se pulverizan en el departamento de medición
por medio de un brazo rociador giratorio, provisto de toberas.
Los niveles de espuma de 0 a 280 mm pueden medirse de modo re-
producibile, mientras que las cantidades de espuma mayores ya
no pueden determinarse con exactitud, y por lo tanto se indican
10. en la tabla con " > 280 ". La temperatura del líquido durante
las pruebas fué de 50° C; la dureza del agua utilizada, 16°
de dureza alemana; y la duración de la prueba de espuma, 5
minutos.

- Las abreviaturas empleadas en la tabla tienen el
15. significado siguiente:

EO = mol de óxido de etileno
Pro = mol de óxido de propileno

Las letras A, B y C designan los tipos de compues-
tos correspondientes al texto de la memoria descriptiva.



T A B L A

Nº	Composición de la mezcla	Concentración en g/litro	Altura de la espuma, en mm
1 a	A. Nonilfenol - 20 AO	0,12	
	B. Producto de la reacción de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO y divinilsulfona	0,01	>280
1 b	A. Nonilfenol / 20 AO	0,12	
	B. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,12	>280
4 c	A. Nonilfenol / 20 AO	0,12	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,02	
	B. Producto de la reacción de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO y divinilsulfona	0,12	35
2 a	A. Nonilfenol / 20 AO	0,12	
	B. Producto de la reacción de nonilfenol/20 AO y divinilsulfona	0,01	>280
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,12	20
2 b	A. Nonilfenol / 20 AO	0,12	
	B. Producto de la reacción de nonilfenol/20 AO y divinilsulfona	0,01	
3 a	A. Nonilfenol/20 AO	0,12	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,12	>280
3 b	A+B. Producto de la eterificación de nonilfenol/20 AO que contiene 60% del producto inicial y 40% de éter	0,12	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,12	20



Nº	Composición de la mezcla	Concentración en g/litro	Altura de la espuma, en mm
4 a	A. Nonilfenil / 20 AO	0,12	280
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/PrO	0,12	
4 b	A. Nonilfenol/20 AO	0,12	30
	B. Producto de la reacción de nonilfenil/20 AO, epiclorohidrina y monoetanolamina	0,015	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO/13 PrO	0,12	
4 c	A. Nonilfenil/20 AO	0,12	20
	B. Producto de la reacción de nonilfenol/20 AO, epiclorohidrina y butilamina	0,015	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,12	
4 d	A. Nonilfenol/20 AO	0,12	20
	B. Producto de la reacción de alcohol de sebo/20 AO, epiclorohidrina y monoetanolamina	0,015	
	C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ / 5 AO 13 PrO	0,12	
5 a	A. Aducto de 20 AO a un producto de dimerización del alcohol decílico preparado según Guerbet	0,12	280
	C. Nonilfenol / 9 AO /10 PrO	0,12	
5 b	A. Aducto de 20 AO a un producto de dimerización de alcohol decílico preparado según Guerbet	0,12	25
	B. Producto de reacción de 1 mol del aducto A, 1 mol de epiclorohidrina y 0,5 moles de butilamina	0,02	
	C. Nonilfenil / 9 AO / 10 PrO	0,12	



Nr.	Composición de la mezcla	Concentración en g/litro	Altura de la espuma, en mm
6 a	A. Alcohol graso de C ₁₆ -C ₁₈ /15 AO C. Nonilfenol/9 AO/10 PrO	0,12 0,12	> 280
6 b	A+B. Producto de la reacción de 1 mol de alcohol graso de C ₁₆ -C ₁₈ /15 AO, 0,2 moles de epíclorohidrina y 0,1 mol de butilamina C. Nonilfenol/9 AO/10 PrO	0,12 0,12	25
7 a	A. Nonilfenol/20 AO C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,12 0,12	> 280
7 b	A. Nonilfenol/20 AO B. Producto de la reacción de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO, epíclorohidrina y sulfuro cálcico C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,12 0,05 0,12	15
7 c	A. Nonilfenol/20 AO B. Producto de la reacción de nonilfenol/25 AO, epíclorohidrina y sulfuro cálcico C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,12 0,05 0,12	20
8 a	A ₁ . Nonilfenol/20 AO A ₂ . Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,05 0,05 0,13	> 280
8 b	A ₁ . Nonilfenol/20 AO A ₂ +B. Producto de la esterificación de 1 mol de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO y 0,25 moles de ácido ftálico C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO / 13 PrO	0,05 0,1 0,13	40



Nº	Composición de la mezcla	Concentración en g/litro	Altura de la espuma, en mm
5.	8 c A ₁ . Nonilfenol/20 AO A ₂ . Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /20 AO B. Diéster de poliglicol 1550 y ácido graso de C ₁₂ -C ₁₈ C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /5 AO 13 PrO	0,05 0,05 0,5 0,13	10

10.

Las combinaciones de tres componentes que siguen son mezclas extremadamente escasas en espuma, que con empleo en cada caso de 0,1 a 0,5 g/litro a 50° C en agua de cualquier dureza, en las condiciones de la práctica, no forman sobre el líquido de lavado ninguna capa cerrada de espuma. En el aparato comprobador de espuma no desarrollan más de 10 a 20 mm de espuma.

20.	9.	A. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /30 AO B. Producto de la esterificación de nonilfenol 20 AO y ácido malónico C. Alcohol graso/7 AO/13 PrO	40% 20% 40%
	10.	A. Nonilfenol/20 AO/2 PrO B. Producto de la reacción de nonilfenol/20 AO y diisocianato de toluileno-(2,4)	40% 20%
25.		C. Alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ /9 AO/16 PrO	40%



- | | | |
|-----|---|-------|
| 11. | A. Alcohol graso de $C_{12}-C_{18}/20$ AO | 40% |
| | B. Producto de la reacción de nonilfenil/20 AO y cloruro de sulfurilo | 20% |
| | C. Nonilfenol/7 AO/13 Pro | 40% |
| 5. | 12. A ₁ . Alcohol secundario de $C_{15}/20$ AO | 9% |
| | A ₂ . Alcohol graso de $C_{12}-C_{18}/20$ AO | 9% |
| | B. Producto de la reacción de nonilfenol/35 AO epiclorohidrina y butilamina | 32% |
| | C. Alcohol graso de $C_{12}-C_{18}/5$ AO/13 Pro | 50% |
| 10. | 13. A. Nonilfenol/20 AO | 44% |
| | B. Producto de la reacción de nonilfenol/20 AO y diisocianato de hexametileno-(1,6) | 6% |
| | C. Alcohol graso de $C_{12}-C_{18}/5$ AO/13 Pro | 50% |
| | 14. A. Alcohol olefílico/20 AO | 62,5% |
| | B. Producto de la reacción de nonilfenol/35 AO y diisocianato de toluileno-(1,4) | 12,5% |
| 15. | C. Octyloresol/10 AO/18 Pro | 25% |
| | 15. Se obtienen mezclas que en esencia presentan propiedades semejantes si en los ejemplos 8 a 13 se reemplaza el componente A por | |
| | Alcohol talólico/15 a 25 AO | |
| 20. | o bien | |
| | Alcohol graso de $C_{12}-C_{14}/15$ a 30 AO | |
| | 16. Un agente líquido de lavado extraordinariamente pobre en espuma aún en condiciones mecánicas muy desfavorables de la máquina lavadora y que es apto sobre todo para las lavadoras industriales, tiene la composición siguiente: | |
| 25. | | |



- 20% del aducto de 20 moles de óxido de etileno a nonilfenol
- 4% del producto de la reacción de 2 moles del producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a una mezcla de alcoholes grasos de $C_{12}-C_{18}$ de longitud de cadena y 1 mol de divinilsulfona
5. 30% del producto de adición de 5 moles de óxido de etileno y 13 moles de óxido de propileno a una mezcla de alcoholes grasos de $C_{12}-C_{18}$ de longitud de cadena
10. 10% de etanol
- 36% de agua
- Este agente se puede dosificar bien por medio de un dispositivo automático de dosificación en el agua que afluye a la máquina lavadora. La concentración de empleo es
15. aproximadamente de 0,2 a 0,4 g/litro.
17. Un agente líquido de lavado para máquinas domésticas de lavado de la vajilla, extraordinariamente pobre en espuma, tiene la composición siguiente:
20. 10% del producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a nonilfenol
- 5% del producto de la reacción del éter clorhidrónico del producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a una mezcla de alcoholes grasos de $C_{12}-C_{18}$ de longitud de cadena y monoetanolamina
25. 15% del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno y 13 moles de óxido de propileno a nonilfenol
- 10% de etanol
30. 60% de agua



Este producto tiene excelente estabilidad frente al calor y al frío. Con empleo de 0,1 a 0,3 g/litro en el agua de lavado, se obtiene un buen escurrimiento del agua en el género lavado, sin formación de gotas. En el aparato comprobador de la espuma, la mezcla, con empleo de 0,3 g/litro, no desarrolló más de 15 mm de altura de espuma. En la práctica no se forma ninguna capa cerrada de espuma sobre los líquidos de lavado.

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana B 82 555 IVa/23e del 25 de Junio de 1965.

5. 1. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza pobres en espuma, caracterizado por el hecho de comprender un contenido de:
10. a) compuestos que contienen radicales de peso molecular elevado alifáticos o alifático-aromáticos, así como radicales polioxialquilénicos, y cuyos radicales polioxialquilénicos constan, en más del 50 % molar, de unidades oxietilénicas, mientras una porción molar más pequeña puede constar de unidades oxipropilénicas y/o oxibutilénicas,
15. b) compuestos del principio general de estructuración
- $$A_1 \cdot X \cdot A_2$$
- donde
20. A_1 y A_2 significan el radical, disminuído en el grupo hidroxílico terminal, de un compuesto polioxialquilénico según A, mientras que
- X significa un átomo de oxígeno etéreo o un miembro puente en forma de un radical inorgánico bivalente o de un radical orgánico eventualmente provisto de heteroátomos o de grupos de hetero-



- átomos, con excepción de un grupo acetálico o cetálico, y
- c) compuestos que contienen radicales de peso molecular elevado alifáticos o alifático-aromáticos, así como radicales polioxialquilénicos, y cuyos radicales polioxialquilénicos constan, en el 50% molar por lo menos, de unidades oxipropilénicas y/o exhibut-lénicas, mientras una porción molar igual o más pequeña puede constar de unidades oxietilénicas.
- 5.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracteri-zado en que los compuestos A contienen radicales alifáticos de peso molecular elevado con 8 a 36, y preferentemente 10 a 20 átomos de carbono.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-zado en que los compuestos A contienen radicales alifático-aromáticos de peso molecular elevado con 12 a 22, y pre-ferentemente 14 a 18, átomos de carbono.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, ca-racterizado en que los compuestos A contienen radicales polioxialquilénicos con 4 a 60, y preferentemente 10 a 40, unidades oxietilénicas.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, ca-racterizado en que los compuestos A contienen radicales polioxialquilénicos con 4 a 60 unidades oxietilénicas y 1 a 20 unidades oxipropilénicas, en la proporción molar de 1:0,03 a 1:0,33.



5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que los compuestos C contienen radicales alifáticos o alifático-aromáticos de peso molecular elevado, de las longitudes de cadena indicadas en las reivindicaciones 2 y 3.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los compuestos C contienen radicales polioxialquilénicos con 1 a 30 unidades oxietilénicas y 4 a 40 (y preferentemente 7 a 25) unidades oxipropilénicas, en la proporción molar 1:33 a 1:1.

15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los compuestos A y respectivamente C se obtienen por adición de óxido de alquileo a alcoholes, ácidos carboxílicos, mercaptanos, aminas, carbonamidas, carboalcanolamidas o alquilfenoles que contienen radicales de peso molecular elevado.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por ete-rificación de 2 moles de los compuestos A.

20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reac-ción de 2 moles de un compuesto A con un compuesto bifun-cional que reacciona formando grupos etéreos

25. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, ca-racterizado en que los compuestos B se obtienen por reac-



ción de 2 moles de un compuesto A con un compuesto bifuncional que reacciona formando grupos de éster.

5. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 2 moles de un compuesto A con un compuesto bifuncional que reacciona formando grupos de uretano.

10. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 2 moles del éter halogenhidrónico de un compuesto A con un mol de amoníaco, o de una amina primaria, o de un sulfuro alcalino o alcalinotérreo.

15. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 2 moles del éter glicídico de un compuesto A con 1 mol de un dialcohol, de un difenol o de un dimercaptano.

15. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1/a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 2 moles de un compuesto A con 1 mol de cloruro de sulfurilo.

20. 16. Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado en que los compuestos A empleados para reacción contienen por lo menos 12 unidades de oxietileno.

17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por este-



rificación de 1 mol de un polialquilenglicol de peso molecular 1000 a 5000 con 2 moles de un ácido carboxílico de peso molecular elevado.

5. 18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 1 mol del éter bis-clorohidráulico de un polialquilenglicol de peso molecular 1000 a 5000 con 2 moles de una amina de peso molecular elevado, primaria o secundaria.

10. 19. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que los compuestos B se obtienen por reacción de 1 mol del éter bis-glicídico de un polialquilenglicol de peso molecular 1000 a 5000 con 2 moles de un alcohol, mercaptano o alquilfenol de peso molecular elevado.

15. 20. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por comprender los agentes un contenido de 5 a 79,5 % en peso del compuesto A, 0,5 a 75% en peso del compuesto B y 20 a 94,5 % en peso del compuesto C.

20. 21. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por comprender los agentes un contenido de 20 a 50 % en peso del compuesto A, 2,5 a 20% en peso del compuesto B y 30 a 75 % en peso del compuesto C.

25. 22. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado en que las concentraciones de empleo del agente en el líquido de limpieza son de 0,02 a 1,0 g/litro, y de preferencia de 0,05 a 0,3 g/litro, calculado respecto a la suma de los compuestos A, B y C.



23. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza pobres en espuma.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 JUN. 1966

p.a.

JAIME ISERA
