



D 3145

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

330388

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN AGENTE DETERGENTE PULVERU-
LENTO O GRANULADO", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE.
GmbH, domiciliada en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania)
Henkelstrasse, 67.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a detergentes sólidos
dotados de escaso poder espumante en la gama de temperaturas
superior a 80° C.

- Como se sabe, los detergentes muy espumosos
5. no son aptos para el empleo en las modernas máquinas lavadoras
de tambor. El desarrollo intenso de espuma conduce, sobre todo
a temperaturas superiores a 80° C, a un rebosamiento de la es-
puma de los líquidos de lavado, con pérdidas considerables de
substancia deterSORIA. Además, se ha demostrado que las canti-
 10. dades grandes de espuma amortiguan el manejo mecánico del géne-



ro que se ha de lavar, por lo cual los detergentes no desarrollan en las máquinas su plena capacidad de limpieza.

- Para reducir la formación de espuma, se han añadido ya a los detergentes muy espumosos que contienen sustancias
5. detersorias aniónicas del tipo de los sulfonatos o los sulfatos sustancias detersorias no iónicas, como éteres de peso molecular elevado y ésteres de éteres poliglicólicos. Pero la acción amortiguadora de la espuma que ejercen los tensiuros no iónicos no basta en este caso para el empleo de las
10. mezclas en las lavadoras de tambor a temperaturas superiores a 80° C. Se sabe además que como materias amortiguadoras de la espuma se añaden a los detergentes jabones alcalinos de ácidos grasos, en particular los de una longitud de cadena de C₁₈ a C₂₂. Sin embargo, la acción de estas materias depende del grado
15. de dureza del agua y se limita además a determinadas sustancias detersorias. En consecuencia, hasta ahora no ha sido posible disminuir el grado suficiente el desarrollo de la espuma de los sulfatos de alquilo y las sales de ésteres de ácidos sulfosebáceos, por lo cual el empleo de estas materias primas
20. detersorias en los detergentes para máquinas lavadoras no ha sido posible o sólo lo ha sido en grado secundario. Pero precisamente estas materias primas detersorias merecen un interés particular a causa de sus favorables propiedades detersorias y fisiológicas, así como de su fácil desintegración bio-
25. lógica.

Es sabido que las materias primas detersorias sinté-



5. ticas del tipo de los sulfatos o los sulfonatos contienen por lo general pequeñas cantidades de material de partida que no ha reaccionado. En el caso de los sulfonatos de alquilbenceno preparados por síntesis de Friedel-Crafts o de los sulfonatos de alquilo obtenidos por sulfocloración, estas porciones no sulfonadas pueden estar constituidas también por cloruros de alquilo de cadena larga, que normalmente contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Estas materias acompañantes no reducen sin embargo la capacidad espumante de las materias primas deterso-
10. rias; las composiciones de detergente hechas con ellas espumajan regularmente en las máquinas lavadoras de tambor ya a temperaturas muy por debajo de 80° C, en ausencia de otros agentes antiespumantes. El experto había de concluir de ello que los hidrocarburos halogenados no constituyen ningún agente amortiguador de la espuma apropiado para las materias primas deterso-
15. rias.

20. Se han descubierto ahora detergentes, pulverulentos o granulados, de escaso poder espumante a temperaturas superiores a 80° C, los cuales contienen sales solubles en agua de materias primas deterso-
25. rias aniónicas del tipo de los sulfatos o los sulfonatos, jabones alcalinos de ácidos grasos saturados o insaturados, con 10 a 24 átomos de carbono en la molécula, y fosfatos alcalinos condensados o compuestos complejos orgánicos que se combinan con la dureza calcárea del agua, los cuales detergentes se caracterizan por contener hidrocarburos halogenados fundentes por debajo de 100° C, pro-



5. vistos de 10 átomos de carbono por lo menos en la molécula y en forma de partículas finamente divididas, que se hallan mezcladas con las demás partículas de detergente o aglomeradas con éstas, siendo la proporción ponderal de sal detersoria de ácido sulfónico a jabón y a hidrocarburo halogenado de 1:2:0,05 a 10:1:2.

10. Los hidrocarburos halogenados pueden ser de naturaleza alifática, alicíclica, aralifática o aromática, de cadena recta o ramificada y saturados o insaturados, así como contener en la molécula un átomo de halógeno o varios átomos de halógeno. De preferencia, los hidrocarburos halogenados acíclicos contienen en la molécula por lo menos 18 átomos de carbono; y los cíclicos, por lo menos 12 átomos de carbono. Sumamente efectivos son los hidrocarburos clorados alifáticos

15. que contienen en la molécula más de 18 átomos de carbono, así como varios átomos de cloro. La incorporación de estos compuestos a los agentes de limpieza finamente divididos puede efectuarse de diversas maneras; por ejemplo, mezclando

20. los hidrocarburos halogenados, en forma sólida, a las mezclas de detergente pulverulentas preparadas por granulación o secado por pulverización, o rociándolos o pulverizándolos, en forma líquida o fundida, sobre dichas mezclas. También puede procederse mezclando primeramente los hidrocarburos halogenados

25. con un solo componente del detergente e incorporando a continuación al detergente este producto intermedio. La mezcla puede efectuarse en aflujo continuo o discontinuo y tanto a la



- temperatura ambiente como a temperatura elevada. En interés de una distribución regular de las materias, se recomienda el empleo de los dispositivos mecánicos usuales de mezcla o granulación. Pero los hidrocarburos halogenados pueden también,
5. con ayuda de toberas, inyectarse directamente en las cámaras de pulverización que sirven para el secado de las pastas de detergente. Esta disposición tiene la ventaja de que las materias añadidas se distribuyen en el detergente con mucha regularidad y se ahorra un dispositivo mezclador separado. Para to-
10. bera de pulverización puede emplearse también una tobera de las llamadas binarias, con conducción separada para la pasta de detergente y el hidrocarburo halogenado. Si es preciso, los hidrocarburos halogenados pueden disolverse previamente en disolventes de fácil volatilización; pero este procedimiento,
15. a causa de las instalaciones que requiere para la recuperación del disolvente y a causa de las pérdidas que esto irroga siempre, resulta menos conveniente.

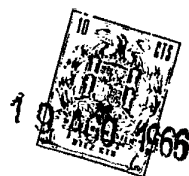
- Los hidrocarburos halogenados mezclados tal como se ha expuesto se hallan en un estado de distribución sumamente favorable para una represión eficaz de la espuma. Dicho
20. estado se caracteriza en que cuando se emplean hidrocarburos halogenados sólidos las partículas de detergente y de hidrocarburo halogenado se hallan aisladas unas junto a otras, o en que ambas clases de partículas están pegadas, fundidas o
25. aglomeradas entre sí más o menos fuertemente. Los hidrocarburos halogenados líquidos se hallan de ordinario en las parti-



culas de detergente (sobre todo en las "perlitas" o granulados absorbentes y sueltos) en forma de gotitas y laminillas microscópicas o de otras inclusiones y aglomerados microscópicos.

- Condición previa para que se produzca la amortiguación de la espuma es además la presencia de jabones alcalinos.
5. Los jabones idóneos se derivan de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono; pero se emplean con preferencia los de 12 a 18 átomos de carbono a causa de su mejor poder detergente. Pueden prepararse, de manera conocida, a partir de mezclas
10. de origen natural de ácidos grasos, eventualmente hidrogenados, como los de coco, aceite de palma, sebo, aceite de hígado de pescado, talol o ácidos grasos semejantes. También pueden emplearse jabones de ácidos grasos sintéticos.

- La acción represora de la espuma de la combinación de jabones y partículas de hidrocarburo halogenado finamente divididas abarca a todas las materias primas detergentes orgánicas conocidas del tipo de los sulfatos o sulfonatos. Ejemplos de tales materias primas detergentes son las sales solubles en agua de sulfatos de alquilo secundarios y primarios,
15. sulfonatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquilbenceno y ésteres de ácido alfa-sulfosébacico. Estos compuestos pueden hallarse en forma de sales del sodio, el potasio y el amonio o en forma de sales de bases orgánicas, en particular de monoalcanolaminas, dialcanolaminas o trialcanolaminas.
20. Además de sustancias detergentes aniónicas, las mezclas pueden contener también materias primas detergentes no iónicas; así,
- 25.



- por ejemplo, éteres alquilpoliglicólicos y acilpoliglicólicos, éteres alquilfenolpoliglicólicos u aminoóxidos. El empleo simultáneo de los éteres poliglicólicos puede ser conveniente cuando ha de aumentarse todavía más el poder de limpieza. Pero
5. como contribuyen poco o nada a la represión de la espuma en los agentes de este invento, su presencia no es indispensable. Aquí puede verse una ventaja particular del procedimiento, pues los éteres poliglicólicos, como se sabe, aumentan la tendencia del polvo detergente a pegarse y aglutinarse.
10. Los detergentes contienen hasta 60% en peso de sales alcalinas de fosfatos condensados, como pirofosfato, tripolifosfato, tetrapolifosfato o metafosfatos. Los fosfatos condensados pueden también estar reemplazados totalmente o en parte por formadores orgánicos de complejos, que se combinan
15. con la dureza calcárea del agua. Ejemplos de compuestos de esta índole son las sales alcalinas del ácido nitrilotriacético o del ácido etilendiamino-tetraacético, y asimismo los compuestos organofosfóricos como los ácidos aminoalquilenfosfónicos y el ácido hidroxietan-1,1-difosfónico, igual que sus sales al-
20. calinas.
- Además de las materias citadas, los detergentes preparados según este invento pueden contener las materias estructurales y aditivas usuales, como álcalis, sales neutras, silicatos alcalinos, percompuestos y agentes de estabilización,
25. en particular silicato magnésico, así como éteres de celulosa solubles en agua, aclaradores ópticos, perfumes y colorantes.



Las materias aditivas carecen de influencia sobre el comportamiento espumoso de los detergentes. Siempre que los agentes pulverulentos se conviertan ulteriormente en pastillas, pueden añadirse aún agentes solubilizantes.

5. La cantidad de sales de ácido sulfónico deter-
sorias, jabones e hidrocarburos halogenados se determina se-
gún la finalidad de empleo del detergente. Los detergentes ap-
tos en igual medida para lavado previo mecánico y lavado mecá-
nico en ebullición contienen de 3 a 20% en peso, y preferente-
mente de 5 a 15% en peso, de compuestos anionactivos del tipo
10. de los sulfatos o sulfonatos, así como 0,5 a 20% en peso, y
preferentemente de 1 a 10% en peso, de jabón. Las cantidades
de hidrocarburos halogenados suficientes para una represión
eficaz de la espuma se hallan entre 0,05 y 2% en peso, y pre-
ferentemente entre 0,1 y 1,5% en peso; la cantidad mínima nece-
saria aumenta con el contenido de la mezcla en materias primas
15. detersorias muy espumantes. Se presenta un efecto óptimo con
una proporción ponderal de jabón a hidrocarburo halogenado de
1:0,1 a 1:1. Es posible, como se comprende, superar la canti-
dad de hidrocarburo indicada; pero ello no reporta ninguna ven-
taja, porque no se mejora la represión de la espuma ni la ca-
20. pacidad detersoria.

- Debe considerarse sorprendente el hecho de que,
por la presencia de partículas de hidrocarburo halogenado fina-
mente divididas, en cantidades de menos de 1%, se reprima la
25. tendencia a la espuma de las mezclas de materias primas deter-



- sorias muy espumantes y jabones, a temperaturas elevadas, hasta el punto de que sea posible su empleo en las máquinas lavadoras de tambor. Esto resultaba tanto más sorprendente cuanto que los hidrocarburos halogenados son ineficaces cuando se introducen en la mezcla en forma de componentes no sulfonatos,
5. junto con las materias primas deterzorias, o cuando se los mezcla intensamente, de modo análogo a los otros componentes del detergente, con los concentrados de detergente líquidos o pastosos (los llamados "slurries"), originando dispersiones homogéneas, que no se descomponen. Sorprendente es también el
10. hecho de que la represión de la espuma sólo se presente con la presencia de una determinada cantidad de jabón, de efecto sinérgico, pero sin que la acción esté ligada a la existencia de jabones calcáreos insolubles. Las propiedades espumosas de
15. los agentes de este invento dependen por lo tanto ampliamente del grado de dureza del agua corriente. Es también una ventaja que el desarrollo de espuma sólo se reprima moderadamente entre 20 y 50° C, o sea en la gama de lo que se llama el lavado fino. La espuma abundante dificulta el manejo mecánico enérgico del género que se lava e impide así que se afieltren, ajen
20. y deterioren los tejidos sensibles de lana, seda y fibras sintéticas. Particular importancia tiene el hecho de que, dentro de la gama de concentración que se ha indicado, los hidrocarburos halogenados agregados no mermen las propiedades deterzorias ni la capacidad de almacenamiento y derrame de los
25. detergentes pulverulentos. Asimismo, las cantidades empleadas de



- hidrocarburo son tan pequeñas que, al disolverse los agentes, el agua llega sin estorbos a las partículas de detergente y la rapidez de disolución no merma ni siquiera en frío. Dado que en las lavadoras de tambor totalmente automáticas sólo se dispone de un tiempo determinado para la operación de disolución, es imprescindible la disolución rápida y completa del detergente en agua fría.
- 5.

EJEMPLOS

10. En los ejemplos que siguen se emplearon mezclas pulverulentas de detergente, preparadas por pulverización en caliente. La prueba del comportamiento espumoso se efectuó en condiciones cercanas a las de la práctica, en una lavadora de tambor de las corrientes en el comercio (tipo 4 de la firma Schulthess de Zurich). Para una carga se requirieron 14 litros de lejía de lavado. El nivel del líquido y la altura de la espuma se comprobaron por la mirilla, junto a la cual, empezando a la altura de la marca de nivel del líquido, se hallaban 6
15. señales a la misma distancia unas de otras, con las designaciones 0 a 5. Los índices de espuma indicados en las tablas que siguen corresponden a la altura de la señal alcanzada por el nivel de la espuma. La cifra 0 significa que no se produce ninguna espuma; la señal 5 indica que el tambor, sin rebosar, está lleno de espuma; y la cifra 6 indica el rebosamiento de la
20. espuma de la lejía de lavado. La concentración de empleo del
- 25.



detergente fué en todos los ejemplos de 3,5 g por litro. Siempre que no se indica otra cosa, se empleó agua corriente de 16° de dureza alemana. Todas las cifras porcentuales indicadas en lo que sigue significan porcentajes en peso.

5.

EJEMPLO 1 a 3

Se empleó un detergente de la composición que sigue:

- 10. 8,0 % de dodecilbencensulfonato sódico
- 1,5 % de éter poliglicólico de alcohol graso (C₁₈, índice yodimétrico = 50, 7 a 10 grupos etilenglicólicos)
- 1,5 % de glicolato sódico de celulosa
- 15. 30,0 % de trifosfato pentasódico
- 16,0 % de pirofosfato tetrasódico
- 18,0 % de perborato sódico
- 6,0 % de sulfato sódico
- 6,5 % de vidrio soluble
- 20. 9,0 % de colorantes, perfumes y agua.

El 3,5% restante estaba constituido por jabón sódico (60% de jabón de coco y 40% de jabón de sebo), hidrocarburos clorados o sus mezclas, que se habían preparado por rociado de los hidrocarburos clorados líquidos o mezcla de los hidrocarburos clorados pulverulentos en un dispositivo de granulación cargado con jabón. Se emplearon los hidrocarburos clo-



rados siguientes:

Ejemplo 1: Cloroparafina líquida con más de 18 átomos de carbono y 50% de cloro.

5. Ejemplo 2: Cloroparafina sólida con más de 18 átomos de carbono y 70% de cloro (gama de fusión, 80 a 90° C).

Ejemplo 3: Difenilo clorado con 58% de cloro (gama de fusión, 60 a 70° C).

10. Los resultados se compendian en la tabla I.

EJEMPLO 4

Se empleó un detergente de esta composición:

15. 8,0 % de sulfato sódico de alcohol graso de coco
3,5 % de jabón de sosa (60% de coco y 40% de sebo)
2,5 % de éter poliglicólico de alcohol graso (como en los ejemplos 1 a 3)
1,5 % de glicolato sódico de celulosa
20. 48,0 % de trifosfato pentasódico
21,0 % de perborato sódico
6,5 % de vidrio soluble
el resto, aclarador óptico, perfumes y agua,

25. sobre lo cual se roció 0,35% de la parafina empleada en el ejemplo 1. Los índices de espuma anotados en la tabla indican que el efecto se produce también con los sulfatos de alcohol



graso .

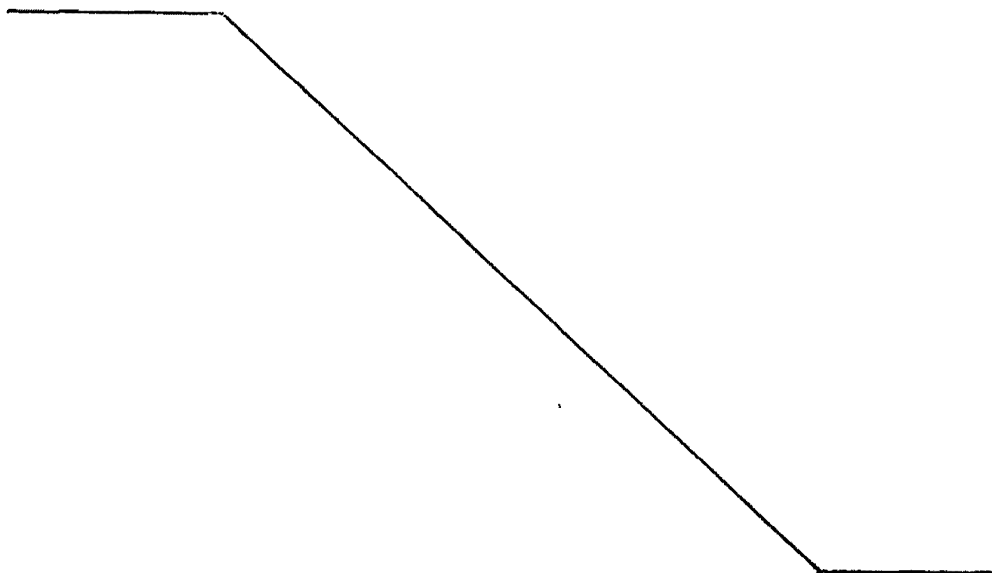
EJEMPLO 5

5. Se repitió el ejemplo 1 en agua del grifo blanda de 4º de dureza alemana.

EJEMPLO 6

10. Se reemplazó el éter poliglicólico del ejemplo 1 por sulfato sódico.

Los resultados de la tabla 1 muestran la eficacia del agente regulador de la espuma empleado.



19 AGO

T A B L A I

Ejemplo	Jabón %	Aditivo %	Indice de espuma							
			30°	50°	70°	80°	90°	95°	100° C	
5.	-	3,5	0	4	5	1	1,5	6	6	6
10.	1	3,15	0,35	4	5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
		2,45	1,05	4,5	4,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
		0	3,5	4	6	6	6	6	6	6
15.	2	3,15	0,35	5	5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
		3	3,15	0,35	4	4	0,5	1	1	1,5
20.	4	3,5	0	3,5	3,5	0,5	1	5	6	6
		3,5	0,35	3,5	4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		0	3,5	4	4	6	6	6	6	6
25.	5	3,5	1,4	2	1	0,5	1	1,5	1,5	2
		0	3,5	3	6	6	6	6	6	6
25.	6	3,5	0,7	4	4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		0	3,5	4	6	6	6	6	6	6



EJEMPLOS 7 y 8

Se empleó una mezcla de detergente constituida por:

5. 8,0 % de dodecibencensulfonato sódico
3,5 % de jabón de sosa (60% de coco y 40% de sebo)
2,5 % de éter poliglicólico de alcohol graso (como en el ejemplo 1)
1,5 % de glicolato sódico de celulosa
30,0 % de trifosfato pentasódico
10. 18,0 % de pirofosfato tetrasódico
15,0 % de perborato sódico
6,0 % de sulfato sódico
6,5 % de vidrio soluble
el resto, aclarador óptico, perfume y agua.

15.

En un tambor mezclador se añadieron los hidrocarburos halogenados siguientes:

- Ejemplo 7: 1,4% de dibromuro de ciclododecano
20. Ejemplo 8: 1,0% de cloruro de alquilo de C_{18} - C_{20} .

25. Se cargó la máquina lavadora con 2 kg de ropa y se siguió el comportamiento espumoso de la lejía (concentración de la lejía, 3,5 g/litro) en el curso de una operación de lavado en 2 etapas, en la principal de las cuales se empleó lejía fresca después de descargar la lejía del lavado previo. Los resultados figuran en la tabla 2.



T A B L A 2

Ejemplo	Adición %	Indice de espuma									
		Etapa de lavado previo				Etapa de lavado principal					
		20°	30°	40°	50° C	40°	60°	80°	90°	95°	99° C
5. 7	0	2	2	2	3	3,5	2	3	6	6	6
	1,4	1	2	0,5	0	0,5	0	0,5	1	2	4,5
10. 8	0	2	2	2	3	3,5	2	3	6	6	6
	1,4	2	3	0,5	0,5	1	0,5	1	1,5	3	4



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 H 56 930 IVa/23e del 20 de agosto de 1.965.

5. 1.- Procedimiento para preparar un agente detergente pulverulento o granulado, poco espumante a temperaturas superiores a 80° C y que contiene sales solubles en agua de materias primas deterSORIAS aniónicas, del tipo de los sulfatos o los sulfonatos, jabones alcalinos de ácidos grasos saturados o insaturados, con 10 a 24 átomos de carbono en la molécula, y fosfatos alcalinos condensados o compuestos complejos orgánicos que se combinan con la dureza calcárea del agua, caracterizado por la incorporación de hidrocarburos halogenados fundentes a menos de 100° C y con 10 átomos de carbono por lo menos en la molécula, en forma de partículas finamente divididas, las cuales se hallan mezcladas con las demás partículas del detergente o aglomeradas con éstas, siendo la proporción ponderal de sal deterSORIA de ácido sulfónico a jabón y a hidrocarburo halogenado de 1:2:0,05 a 10:1:2.
- 10.
- 15.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener el agente, hidrocarburos clorados alifá-



ticos, con 18 átomos de carbono por lo menos y varios átomos de cloro en la molécula.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener el agente, hidrocarburos halogenados cíclicos, con 12 átomos de carbono por lo menos y varios átomos de halógeno en la molécula.
10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por contener el agente, jabones de longitud de cadena de C_{12} a C_{18} .
15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la proporción ponderal de jabón a hidrocarburo halogenado es de 1:0,1 a 1:1.
20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por contener el agente, de 5 a 15% en peso de compuestos anionactivos del tipo de los sulfatos o los sulfonatos, 1 a 10% en peso de jabón, hasta el 60% en peso de sales alcalinas de fosfatos condensados y de 0,1 a 1,5% en peso de hidrocarburos halogenados.
25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por mezclarse los hidrocarburos halogenados al detergente finamente dividido o a una parte de él.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por rociarse los hidrocarburos halogenados dentro



de las cámaras de pulverización que sirven para el secado de las pastas de detergente.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que la adición de los hidrocarburos halogenados se efectúa durante la granulación de los detergentes.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que el detergente finamente dividido se pone en forma de pastillas.

10. 11.- Procedimiento para preparar un agente detergente pulverulento o granulado.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de Agosto de 1.966

p. a.

JAIMÉ ISERN