



335.675

335675

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 PORES EN ESPUMA", a favor de HENKEL & CIE. GmbH., residente en 4000 DÜSSELDÖRF-HOLTHAUSEN, Henkelstr. 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes de lavado y de limpieza pobres en espuma, sobre todo para el empleo en las máquinas lavadoras.

5. Para la limpieza de la vajilla y otros objetos de toda clase a base de vidrio, porcelana, cerámica, metal y plásticos se utiliza en grado creciente procedimientos de lavado mecánicos. En ellos se emplean agentes de lavado que contienen compuestos especiales tensioactivos, los cuales deben ser lo más pobres en espuma que sea posible,



335675

- para que no dificulten la actuación de las máquinas lavadoras. La formación de espuma demasiado intensa, ocasionada y favorecida por el enérgico movimiento del líquido en la máquina, conduce a trastornos considerables, ya que
5. las masas de espuma reducen la acción mecánica del líquido rociado sobre el material que se limpia y hacen rebosar la máquina.

- En tiempos recientes, el desarrollo en las máquinas lavadoras tiende a reforzar todavía más la violencia del movimiento del líquido y la cantidad de agua que se hace circular por minuto, para mejorar así todavía la acción mecánica de limpieza. Pero al mismo tiempo se ha comprobado que los agentes de lavado empleados hasta
10. ahora para este fin, la mayoría a base de aductos de óxido de alquileno, no resultan ya satisfactorios en estas condiciones, sino que, a causa de la producción demasiado
15. intensa de espuma, motivan las perturbaciones que se han indicado antes.

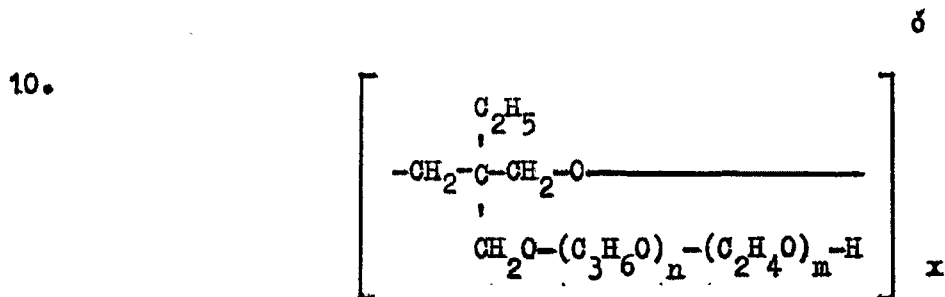
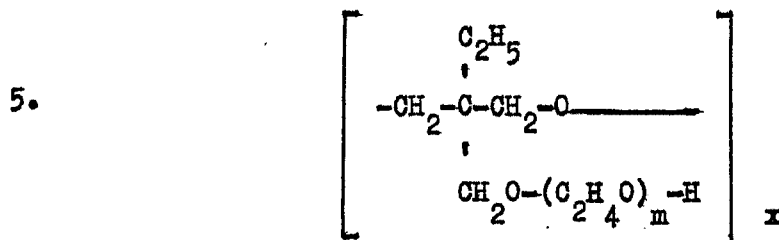
- El problema resuelto mediante este invento
20. consiste en crear agentes de lavado y de limpieza extraordinariamente pobres en espuma y hasta prácticamente sin espuma, que sirven particularmente para la limpieza mecánica de la vajilla. La vía resolutiva consiste en el empleo de una combinación de agentes no ionógenos, caracterizada por un contenido de:
- 25.

A) polímeros del (3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano



335675

provistos de radicales polioxialquilénicos, de la fórmula general



15. donde

- x significa un número por valor de 5 a 12,
- m significa un número por valor de 2 a 16,
- n significa un número por valor de 1 a 8

20. y la relación de

m : n es aproximadamente de 1,5 a 1 hasta 10 a 1;  
y

25. B) compuestos tensioactivos interfaciales con un contenido de radicales oxipropilénicos o radicales polioxipropilénicos provistos de 2 a 90 unidades oxipropilénicas y preferentemente otro contenido más de radicales oxietilénicos o radicales polioxietilénicos



cos, siendo la proporción de las unidades oxipropilénicas en el número total de las unidades oxialquilénicas de más del 50 % molar.

5. Para la preparación de los compuestos A se parte de productos de polimerización del (3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano. Estos compuestos se obtienen del derivado monómero de oxaciclobutano por polimerización en presencia de catalizadores ácidos, según el procedimiento de la patente alemana 1.023.227. Los grados medios de polimerización se hallan aproximadamente entre 5 y 12, y preferentemente entre 7 y 10.

15. La ulterior reacción para obtener los polímeros correspondientes provistos de radicales polioxialquilénicos se efectúa de manera conocida por adición de óxido de etileno, o bien de óxido de propileno y óxido de etileno, en presencia de catalizadores alcalinos, como hidróxido sódico, metilato sódico y similares, preferentemente bajo presión. Se adicionan, respecto a la unidad monomérica, alrededor de 2 a 16, y preferentemente 4 a 10, moles de óxido de etileno, eventualmente después de adición preliminar de 1 a 8, y preferentemente 3 a 5, moles de óxido de propileno, siendo la proporción molar de óxido de propileno a óxido de etileno preferentemente de 0,3 a 0,7 aproximadamente.

25. Ejemplos de compuestos del grupo A son los productos de adición de 4, 6 o 8 moles de óxido de etileno



- (calculado a base de la unidad monomérica) a un poli-(3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano de grado de polimerización 7 a 10, así como los productos de adición de 3 moles de óxido de propileno y 10 moles de óxido de etileno, o 4 moles de óxido de propileno y 8 moles de óxido de etileno, o 6 moles de óxido de propileno y 15 moles de óxido de etileno (calculado a base de la unidad monomérica), a poli-(3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano de grado de polimerización 7 a 10.
- 5.
10. Los compuestos A tienen buena solubilidad en agua y carácter de tensiuros, y por sí solos tienden a la formación de espuma más intensa. El punto de turbiedad se halla preferentemente por encima de 35°.
15. Como compuestos del grupo B entran principalmente en consideración los polímeros de óxido de propileno como los que se obtienen por polimerización de óxido de propileno o por adición de óxido de propileno a compuestos alifáticos o aromáticos de peso molecular bajo con unos 2 a 6 átomos de carbono, que posean por lo menos 2 átomos de hidrógeno reactivos, en particular grupos hidroxílicos o amínicos. La reacción se efectúa de manera conocida en presencia de catalizadores alcalinos, de preferencia bajo presión. Los polímeros de óxido de propileno que se originan tienen pesos moleculares de 1000 a 5000, y preferentemente de 1700 a 4100. De preferencia se adiciona todavía a estos polímeros de óxido de propileno hasta el 30 % molar
- 20.
- 25.

335675



de óxido de etilenos respecto a la cantidad total de los óxidos de alquileno.

- Ejemplos de compuestos de la clase citada son:
- 5. el aducto de 4,5 moles de óxido de etileno a un polipropilenglicol de peso molecular 1750;
  - el aducto de 7, o respectivamente 16, moles de óxido de etileno a un polipropilenglicol de peso molecular 2750;
  - 10. el aducto de 8,5 moles de óxido de etileno a un polipropilenglicol constituido por 56 radicales oxipropilénicos;
  - el aducto de 35 moles de óxido de propileno a glicerina;
  - 15. y el aducto de 48 moles de óxido de propileno y 7 moles de óxido de etileno a etilendiamina.

- Otra vía para la preparación de compuestos B apropiados consiste en la adición de 1 a 40 moles de óxido de propileno a compuestos alifáticos o alifático-aromáticos de peso molecular elevado, con 8 a 22 átomos de carbono y que contienen grupos hidroxílicos o amínicos, de preferencia después de adición preliminar de 20 moles, a lo sumo, de óxido de etileno. En este último caso la proporción de óxido de propileno en la cantidad total de los óxidos de alquileno es de más del 50 % molar, y preferentemente de 55 a 80 % molar.
- 20.
  - 25.

Ejemplos de compuestos de esta índole son:

335675



5. el aducto de 7 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno, o respectivamente de 9 moles de óxido de etileno y 16 moles de óxido de propileno, a una mezcla de alcoholes grasos con longitudes de cadena de  $C_{12}-C_{18}$ ;
- el aducto de 4 moles de óxido de etileno y 12 moles de óxido de propileno a alcohol oleílico;
- el aducto de 7 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno a nonilfeno;
10. y el aducto de 10 moles de óxido de etileno y 20 moles de óxido de propileno a nonilfenol.

15. Por último, los compuestos B pueden prepararse también por adición de 1 a 6 moles de óxido de etileno y 2 a 20 moles de óxido de propileno a polímeros del (3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano, como los que se emplean también como material de partida para la preparación de los compuestos A. Las cantidades molares que se han indicado se refieren a la unidad monomérica del polímero.
20. La cantidad de óxido de propileno en la cantidad total de los óxidos de alquileno debe ser de más del 50 % molar, y preferentemente de 55 a 80 % en moles.

25. Ejemplos de compuestos de la clase que se ha expuesto son los productos de adición de 3 moles de óxido de etileno y 6 moles de óxido de propileno, o de 3 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno, o de 4 moles de óxido de etileno y 5 moles de óxido de pro-

335675



pileno, o de 4 moles de óxido de etileno y 10 moles de óxido de propileno, calculado respecto a la unidad monomérica, de poli-(3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano de grado de polimerización 7 a 10.

5. Las proporciones de los diversos componentes en la mezcla son por lo general de 70 a 98 % en peso del componente A y 2 a 30 % en peso del componente B. En la práctica han demostrado ser útiles, en particular, las mezclas de 85 a 95 % en peso del componente A y 5 a 15 %
10. en peso del componente B. Las cantidades de empleo de las mezclas en el baño de limpieza se hallan más o menos en la escala de concentración de 0,05 a 0,5 g por litro, y preferentemente de 0,1 a 0,4 g por litro.
15. Dentro de las proporciones cuantitativas que se han expuesto, la composición de las mezclas puede variarse sin que se pierda la ventaja especial de la pobreza de espuma. Dado que la acción limpiadora y humectante, el escurrimiento del agua y el aspecto de la vajilla limpiada
20. son atribuibles al componente A, que por sí solo tiende a la formación más intensa de espuma, debe considerarse como una ventaja especial que la espuma se pueda reprimir en grado suficiente hasta con cantidades muy pequeñas del componente B.
25. Productos líquidos concentrados como los que se utilizan con preferencia en las máquinas lavadoras provistas de dispositivos dosificadores automáticos pueden

335675



- prepararse por disolución de las mezclas en agua, eventualmente con empleo simultáneo de disolventes orgánicos miscibles con el agua, o por disolución en disolventes orgánicos. Tales concentrados contienen alrededor de 20 a 85 % de los componentes A y B. Mediante la variación de los componentes pueden ajustarse los concentrados de tal modo que tengan buena estabilidad frente a la temperatura y que no propendan a precipitaciones o separaciones en capas. De manera correspondiente puede variarse también la temperatura de deshidratación de las mezclas en solución acuosa y acomodarse a las necesidades de cada caso, por ejemplo a la temperatura de lavado. La pobreza más extrema de espuma se logra por lo general sólo cuando la temperatura de deshidratación de las mezclas está por debajo de la temperatura de lavado, preferentemente por debajo de 40°.
- 5.
- 10.
- 15.

#### E J E M P L O S

20. En un aparato especial para la comprobación de la espuma se examinó comparativamente el comportamiento espumoso de varios tensiuros y mezclas de agentes de lavado, no ionógenos. Los resultados de las pruebas anotados en la tabla que sigue demuestran el comportamiento espumoso extraordinariamente favorable de las mezclas que aquí se reivindican.
- 25.

El aparato para la espuma que se empleó está



- construido de la misma manera que una máquina lavadora moderna, de las que actúan por el sistema de toberas. En él se hacen circular por medio de una bomba alrededor de 170 litros de agua por minuto, que se rocía en la cámara de medición mediante un brazo rociador giratorio, provisto de toberas. Las alturas de espuma de 0 a 280 mm pueden medirse de modo reproducible, mientras que las alturas mayores ya no pueden determinarse exactamente y por lo tanto están indicadas en la tabla con " $\infty$  280". La temperatura del líquido fué en las pruebas de 50°, la dureza del agua empleada de 16° (dureza alemana), ya la duración del ensayo de espuma de 5 minutos. La lectura del nivel de la espuma se efectuó inmediatamente después del paro de la máquina. El aparato para la espuma está descrito en "Fette, Seifen, Anstrichmittel" 66 (1964), página 529.
- 5.
- 10.
- 15.

Las abreviaturas que se emplean en la tabla tienen el significado siguiente:

- 20.
- XO = moles de óxido de etileno  
PrO = moles de óxido de propileno.

Las letras A y B designan los tipos de compuestos correspondientes al texto de la descripción.



T A B L A

Nº	Composición de la mezcla	Con cen tración, en g/li tro	Altu ra de la es puma, en mm al pa rarse la má quina	30 se- gundos después de parar se la máquina
5.				
10.	1 a A. Tensiuro polimérico - 4 ÅO, grado de polimerización 7 a 10	0,12	> 280	240
	1 b A. Tensiuro polimérico del ensayo 1a	0,12	5	0
	B. Alcohol graso de C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -9ÅO- 11 PrO	0,008		
15.	2 a A. Tensiuro polimérico - 6 ÅO, grado de polimerización 7 a 10	0,12	> 280	> 280
	2 b A. Tensiuro polimérico del ensayo 2a	0,12	5	0
	B. Alcohol graso de C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -6PrO	0,03		
20.	2 c A. Tensiuro polimérico del ensayo 2a	0,12	5	0
	B. Aducto de 4,5 moles de ÅO a un polipropilenglicol de peso mole- cular 1750	0,03		
25.	2 d A. Tensiuro polimérico del ensayo 2a	0,12	5	0
	B. Aducto de 6 moles de ÅO a un polipropilenglicol de peso mole- cular 2250	0,03		
	2 e A. Tensiuro polimérico del ensayo 2a	0,12	5	0
	B. Nonilfenol - 9 ÅO - 10 PrO	0,008		
	2 f A. Tensiuro polimérico del ensayo 2a	0,12	20	0
	B. Tensiuro polimérico - 4 ÅO - 5 PrO, grado de polimerización 7 a 10	0,008		



Nº	Composición de la mezcla	Concen- tración, en g/li- tro	Altu- ra de la es- puma, en mm al pa- rarse la má- quina	30 se- gundos después de parar se la má- quina
5.				
10.	<p>3 A. Tensiuro polimérico - 4 PrO - 8 ÅO, grado de polimerización 7 a 10</p> <p>B. Alcohol graso de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> - 9 ÅO - 11 PrO</p>	<p>0,12</p> <p>0,008</p>	20	0
15.	<p>4. Un agente de lavado final concentrado, líquido, apto para máquinas lavadoras industriales, tiene la composición siguiente:</p>			
	<p>75 % de tensiuro polimérico - 6 ÅO, grado de polimerización 7 a 10</p> <p>5 % de alcohol graso de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> - 9 ÅO - 11 PrO</p> <p>20 % de etanol.</p>			
20.	<p>A temperaturas de empleo entre 50 y 90º, el producto no desarrolla prácticamente espuma. Después del lavado principal, alcalino, de la vajilla se le añade al agua de lavado final en concentraciones de 0,2 a 0,3 g por litro. Se obtiene una vajilla sin manchas y de limpieza brillante.</p>			
25.	<p>5. Un agente de lavado muy pobre en espuma, para máquinas lavadoras domésticas, tiene la composición siguiente:</p> <p>53 % de tensiuro polimérico - 6 ÅO, de grado de polimerización 7 a 10</p> <p>13 % de aducto de 4,5 moles de ÅO a un polipropilenglicol de peso molecular 1750</p>			



17 % de etanol

17 % de agua.

Con una concentración de empleo de 0,2 a 0,4 g por litro se obtiene en el material lavado un efecto impecable de secado límpido.

5.

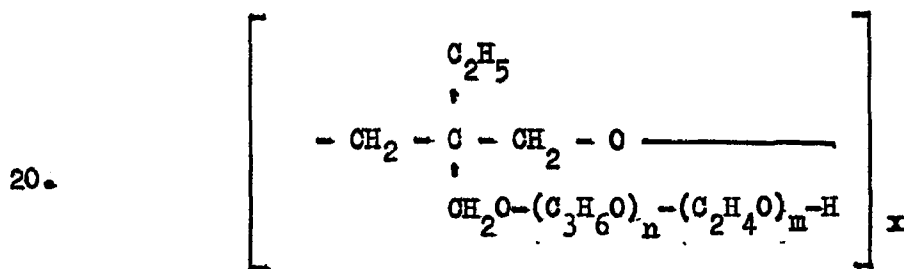
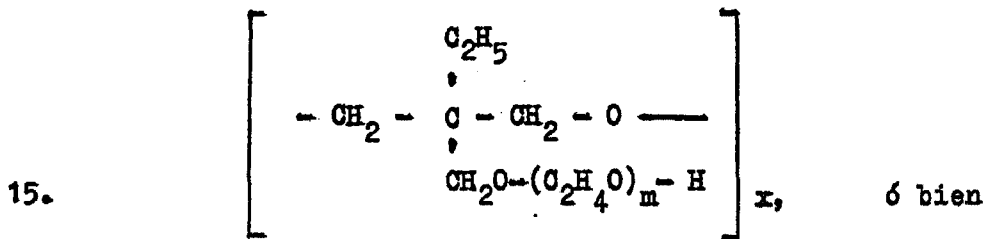


N O T A

Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº H 58.255 IVa/23e del 15.1.66.

5. 1. Procedimiento para preparar agentes de lavado y de limpieza pobres en espuma, caracterizados por un contenido de:

10. A) polímeros del (3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano provistos de radicales polioxialquilénicos, de la fórmula general



donde

25. x significa un número por valor de 5 a 12,  
m significa un número por valor de 2 a 16,



n significa un número por valor de 1 a 8  
y la relación de

m : n es aproximadamente de 1,5 a 1 hasta 10 a 1;  
y

5. B) compuestos tensioactivos interfaciales con un contenido de radicales oxipropilénicos o radicales polioxipropilénicos provistos de 2 a 90 unidades oxipropilénicas y preferentemente otro contenido más de radicales oxietilénicos o radicales polioxietilénicos, siendo la proporción de las unidades oxipropilénicas en el número total de las unidades oxialquilénicas de más del 50 % molar.
- 10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por un contenido de:

15.

- A) polímeros de la reivindicación 1 que contienen radicales polioxialquilénicos; y
- B) polipropilenglicoles de peso molecular 1000 a 5000, y preferentemente de 1700 a 4100, y/o sus productos de adición de 30 % molar, a lo sumo, de óxido de etileno respecto a la cantidad total de los óxidos de alquileo
- 20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por un contenido de:

25.

- A) polímeros de la reivindicación 1 que contienen radicales polioxialquilénicos; y
- B) aductos de óxido de propileno de peso molecular

335675



5. 1000 a 5000, y preferentemente 1700 a 4100, que se obtienen por adición de óxido de propileno a compuestos hidroxílicos amínicos alifáticos o aromáticos de peso molecular bajo con unos 2 a 6 átomos de carbono y que contienen por lo menos 2 átomos de hidrógeno reactivos, y/o sus productos de adición de 30 % molar, a lo sumo, de óxido de etileno respecto a la cantidad total de los óxidos de alquileo.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por un contenido de:
- A) polímeros de la reivindicación 1 que contienen radicales polioxialquilénicos; y
  - B) productos de adición de 1 a 40 moles de óxido de propileno a compuestos alifáticos o alifático-aromáticos de peso molecular elevado, con 8 a 22 átomos de carbono y que contienen grupos hidroxílicos o amínicos, o preferentemente a los aductos de 20 moles, a lo sumo, de óxido de etileno a estos compuestos, siendo la proporción del óxido de propileno a la cantidad total de los óxidos de alquileo de más del 50 % molar, y preferentemente del 55 al 80 % molar.
15. 20.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por un contenido de:
- a) polímeros de la reivindicación 1 que contienen ra-



dicales polioxialquilénicos; y

- B) productos de adición de 1 a 6 moles de óxido de etileno y 2 a 20 moles de óxido de propileno a polímeros del (3-hidroximetil-3-etil)-oxaciclobutano; respecto a la unidad monomérica, en tanto que la proporción de óxido de propileno a la cantidad total de los óxidos de alquilenos es de más del 50 % molar, y preferentemente de 55 a 80 % molar.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por un contenido de 70 a 98 % en peso, y preferentemente de 85 a 95 % en peso, del componente A y de 2 a 30 % en peso, y preferentemente de 5 a 15 % en peso, del componente B.

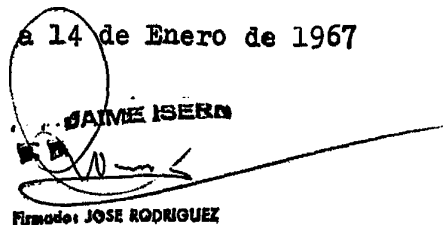
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en forma de un concentrado líquido, caracterizado por un contenido de 20 a 85 % en peso, respecto a la suma de los componentes A y B, en solución acuosa, hidroalcohólica o alcohólica.

8. 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 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de Enero de 1967

p. a.

  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ