

Span 3391



352210

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN AGENTE DE LAVADO Y DE LIMPIEZA POCO ESPUMANTE", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH, residente en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstr. 67

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En solicitudes de patente anteriores del mismo solicitante se ha propuesto emplear como complementos amortiguadores de la espuma, en los agentes de lavado y de limpieza, melaminas N-sustituídas en las que cada uno de los

5. tres átomos primarios de nitrógeno lleva a lo menos un radical hidrocarburo con 4 a 24 átomos de carbono. La preparación de las melaminas alquiladas se efectúa de ordinario por reacción de 1 mol de cloruro de tricianógeno con el triple de la cantidad molar de aminas primarias o secundarias de peso

10. molecular elevado. Ahora se ha demostrado que este modo de



proceder adolece de ciertas desventajas en la escala técnica. El cloruro de triclorógeno reacciona limpiamente con dos moles de amina, formándose monocloro-bis(alquilamino)s-triacinas. Pero la substitución del tercer átomo de cloro por un grupo alquilamínico se desarrolla muy despacio y requiere el empleo de temperaturas más altas o respectivamente la utilización de recipientes de presión.

5.

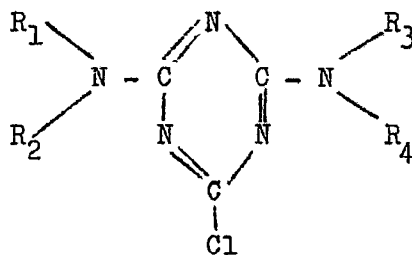
Este invento tiene por misión reemplazar las melaminas contenidas en los agentes de lavado por compuestos de más fácil asequibilidad. Además, el solicitante se ha impuesto el objetivo de crecerar por medio de una adición de compuestos más asequibles las propiedades amortiguadoras de la espuma que tienen las melaminas N-sustituídas, de modo que puede reducirse considerablemente la cantidad mínima de ellas necesaria para amortiguar suficientemente la espuma.

10.

15.

Objeto de este invento son agentes de lavado y de limpieza poco espumantes, caracterizados por un contenido de derivados tricínicos, insolubles en agua, de la fórmula

20.





donde

R_1 y R_3 representan hidrógeno o radicales orgánicos que contienen de 1 a 24 átomos de carbono, mientras que

5. R_2 y R_4 representan radicales orgánicos que contienen de 2 a 24 átomos de carbono:--

Los radicales orgánicos pueden estar constituidos por hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, de cadena recta o ramificada, 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.

- La síntesis de los compuestos que, en lo que sigue, se designan abreviadamente como derivados cloro-
15. triacínicos puede efectuarse de manera conocida; por ejemplo, mediante reacción de cloruro de tricloroetano con el doble de la cantidad molar de aminas primarias o secundarias del número de carbonos que se ha indicado. Para ello puede partirse de aminas iguales o distintas en la constitución y el número
20. de carbonos. Particular importancia práctica tienen los derivados clorotriacínicos en los que los radicales R_1 y R_3 representan hidrógeno, mientras que R_2 y R_4 representan hidrocarburos de cadena larga, saturados o insaturados, con longitud de cadena de C_6 a C_{18} . Se originan de la reacción de un mol de cloruro
25. de tricloroetano con el doble de la cantidad molar de alquila-



minas de la longitud de cadena que se ha indicado. Las alquilaciones con 6 a 18 átomos de carbono pueden sintetizarse, por ejemplo, de manera conocida a partir de mezclas de ácidos grasos tales como las que se presentan en la naturaleza, por

5. ejemplo ácidos de coco, de palmiche, de sebo, de colza y otros de origen vegetal o animal.

La reacción puede efectuarse mezclando el cloruro de triacianógeno (que eventualmente puede estar disuelto o suspendido en un disolvente inerte; por ejemplo, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos halogenados) con el doble

10. de la cantidad molar de amina, lo que hace que la mitad de la amina reaccione con el radical triacínico y que el cloruro de hidrógeno que se desprende sea combinado por la amina restante, con formación de un clorhidrato. Después de añadir 2 moles
15. de un compuesto fuertemente básico (por ejemplo, lejía de sosa cáustica), se lleva a término la reacción, eventualmente con calentamiento suave, y se separa por lavado el cloruro sódico que se origina, Las propiedades amortiguadoras de la espuma que tienen los derivados clorotriacínicos así obtenidos pueden
20. aumentarse todavía si, según una modalidad preferida de realización, se hallan en mezcla con derivados melamínicos, insolubles en agua, de la fórmula



da de amina y de compuesto básico. Pero para mayor ventaja se procede empleando, por mol de cloruro de tricloroetano 21, a 2,9 moles de amina, de modo que se originen directamente mezclas de derivados clorotriacéticos y melamínicos. Estas mez-

5. clas se distinguen por un acrecentamiento sinérgico de la acción, es decir, sus propiedades amortiguadoras de la espuma superan considerablemente las de los componentes individuales.

- Las cantidades que se han de emplear de los derivados clorotriacéticos o respectivamente de sus mezclas con derivados melamínicos se determinan según la cantidad de substancia tensioactiva o detergente, así como según la importancia del efecto que se desee. Las concentraciones de empleo importantes para la práctica abarcan de 0,1 a 20% en peso, y preferentemente de 0,2 a 10% en peso, respecto a
10. la cantidad de substancia detergente. Es posible, con cantidades todavía mayores (por ejemplo, hasta el 50 % en peso respecto a la substancia detergente), reprimir prácticamente por completo la formación de espuma; sin embargo, esto no es necesario la mayoría de las veces en los agentes de lavado. Si se
 15. utilizan mezclas de ambos compuestos amortiguadores de la espuma, la proporción de su mezcla es de 10:1 a 1:10. Se logra un efecto óptimo con una proporción de derivado clorotriacético respecto a derivado melamínico de 2:1 a 1:4. Las cifras de esta proporción se entienden en peso.

20. Los agentes antiespumantes que se reivindican son aptos



- para los más diversos tipos de sustancias detergentes aniónicas, anfólicas, cationactivas y no iónicas. En concepto de sustancias aniónicas entran en cuenta: los jabones alcalinos de ácidos grasos, los productos de condensación de ácidos grasos
5. (como, por ejemplo los derivados de ácidos aminocarboxílicos). los tensiuros del tipo de los sulfatos o sulfonatos, como sulfatos de alquilo primarios o secundarios, sulfatos alcanolamídicos de ácido graso, isetionatos de ácido graso, tauridos de ácido graso, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de olefina,
10. sulfonatos de alquilbenceno, ésteres de ácido alfa-sulfosebáceo, etc. Los derivados clorotriacínicos y sus mezclas con derivados melamínicos son también eficaces respecto a los anfólitos como las alquilbetaínas, las alquilsulfobetaínas y las fosfatobetaínas, lo mismo que respecto a los tensiuros cation-
15. activos, como las sales amónicas cuaternarias. Además, se pueden combinar con sustancias detergentes no iónicas, como éteres alquil- y acil-proliglicólicos, éteres alquilfenolpoliglicólicos, ésteres sacarinos de ácido graso, aminoóxidos, alcanolamidas de ácido graso y otros productos de condensación de ácidos gra-
20. sos, y con las saponinas.

Además de los compuestos tensioactivos que se han citado, los agentes de lavado y de limpieza conformes a este invento pueden contener todavía las sustancias constitutivas y complementarias usuales. Entre ellas se cuentan

25. los álcalis de lavado, en particular los pirofosfatos, los



- polifosfatos y fosfatos de mayor grado de condensación, silicatos, carbonatos, bicarbonatos, boratos e hidróxidos de álcali, y asimismo los blanqueadores que desprenden oxígeno o contienen cloro activo, en particular el perborato sódico. Materias
5. complementarias apropiadas son además los formadores de complejo conocidos; por ejemplo, ácidos aminopolicarboxílicos, como el ácido aminotriacético, el ácido metilendiaminotetraacético y el ácido dietilendiaminotetraacético, ácidos aminopolifosfónicos, como el ácido aminotri-(metilénfosfónico) o el ácido
 10. etilendiaminotetra-(metilénfosfónico) y ácidos hidroxialquildifosfónicos, como el ácido l-hidroxietandifosfónico. En lugar de los ácidos libres, pueden utilizarse también sus sales alcalinas o amónicas. En calidad de componentes de la mezcla entran asimismo en cuenta los estabilizadores del oxígeno,
 15. como el silicato magnésico y sales neutras, como el sulfato sódico, agentes dispersantes de la suciedad, en particular los derivados de celulosa. aclaradores ópticos y materias perfumantes y colorantes. Las composiciones líquidas o pastosas de agentes-de lavado pueden contener además sustancias hidrotropas,
 20. como los sulfonatos de alquilbenceno de peso molecular bajo, ureas y asimismo disolventes orgánicos. Los derivados clorotriacínicos y sus mezclas con derivados melamínicos despliegan su acción amortiguadora de la espuma aún en presencia de dichas materias complementarias.
 25. La ventaja especial de los derivados clorotriacínicos y de sus mezclas con derivados melamínicos debe



- verse en que, sin reducir la acción detergente, y ya en pequeña concentración, producen una depresión considerable de la espuma con todas las sustancias detergentes conocidas, tanto en agua dura como en agua blanda. Los complementos conformes a este invento no perjudican las propiedades de pulverulencia de los detergentes y pueden incorporarse sin dificultad a los concentrados detergentes destinados al secado por pulverización o a los detergentes líquidos confeccionados.
- 5.

- Los derivados melamínicos se mezclan muy ventajosamente a los detergentes sólidos o a un ingrediente de éstos. Ello puede efectuarse, por ejemplo, mezclando con el detergente en polvo o granulado, o con una parte de éste (por ejemplo, con el perborato sódico), o esparciendo sobre el detergente o su parte, los derivados clorotriacínicos y respectivamente melamínicos sólidos finamente divididos o también líquidos, fundidos o aún disueltos en disolventes orgánicos.
- 10.
- 15.

- La composición de los detergentes en que hallan empleo preferentemente los inhibidores de la espuma conformes a este invento puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes de lavados de espumación inhibida, sólidos o pulverulentos, contienen como ingredientes principales:
- 20.

- 5 a 60 % de sustancias detergentes anionactivas, anfólicas o no iónicas, o de sus mezclas
- 25.



- 0,1 a 3 % de inhibidores de la espuma,
0 a 90 % de sales depuradoras inorgánicas, como
fosfatos anhídridos, silicatos alcalinos
y carbonatos alcalinos,
5. 0 a 25% de percompuestos
0,1 a 5 % de dispersantes de peso molecular elevado,
como la carboximetilcelulosa,
0 a 1% de colorantes y perfumes, así como de
aclaradores ópticos,
10. y además agentes estabilizadores para los percom-
puestos , formadores de complejos, sales
neutras imorgánicas y humedad.
- Los agentes de lavado líquidos contienen prin-
cipalmente:
15. 5 a 50% de sustancias detergentes aniónicas, anfóli-
ticas no iónicas, o de sus mezclas,
0,1 a 3% de inhibidores de la espuma,
0 a 35 % de fosfatos anhídridos, preferentemente en
forma de sales potásicas,
20. 0 a 10% de solubilizantes, en particular sulfonatos de
alquilbenceno con grupos alquílicos inferiores,
0 a 1 % de colorantes y perfumes, así como de acla-
radores ópticos,
y además formadores de complejo, agua y eventualmente
25. disolventes orgánicos.



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

5. EJEMPLOS

El detergente empleado en los ejemplos que a continuación se exponen presentó la composición siguiente (datos en porcentajes de peso):

- 9,0 % de sulfonato de n-dodecilbenceno (sal sódica)
 - 10. 2,5 % de alcohol oleílico etoxilado (10 grupos de éter glicólico)
 - 2,0 % de jabón sódico (50 % de sebo y 50 % de coco)
 - 40,0 % de trifosfato pentasódico
 - 4,0 % de vidrio soluble
 - 15. 2,5 % de silicato magnésico
 - 20,0 % de perborato sódico
 - 1,0 % de glicolato de celulosa sódica
 - 10,0 % de sulfato sódico
 - 0,3 a 0,5 % de inhibidor de la espuma
 - 20. 0,4 % de aclarador óptico y materias perfumantes
- el resto agua.

En calidad de inhibidores de la espuma se emplearon derivados clorotriacínicos y melamínicos que se ob-



tuvieron por reacción de cloruro de triclanógeno con las cantidades correspondientes de N-alkilaminas primarias de diferente longitud de cadena. Los radicales R_1 , R_3 y R_5 estaban constituidos por hidrógeno, mientras que los radicales R_2 , R_4 y

5. R_6 presentaban la distribución catenaria siguiente:

alquilo del destilado precursor	alquilo de coco	alquilo de sebo
2 % C_6	8 % C_8	40 % C_{16}
10. 43 % C_8	6 % C_{10}	60 % C_{18}
27 % C_{10}	47 % C_{12}	(saturado)
28 % C_{12}	18 % C_{14}	
	10 % C_{16}	
	11 % C_{18}	

15. En los Ejemplos 4 a 8 se emplearon mezclas de derivados clorotriacénicos y derivados melamínicos preparados por separado; mientras que las mezclas utilizadas en los Ejemplos 9 a 11 se obtuvieron por reacción de 1 mol de cloruro de triclanógeno con una cantidad de alquilamina comprendida entre 2 y 3 moles.

20. Los inhibidores de la espuma se mezclaron en estado seco con el perborato y a continuación se combinó éste con el polvo detergente secado por aspersion.



El comportamiento espumoso se comprobó, en condiciones cercanas a las de la práctica, en una lavadora de tambor completamente automática, de las corrientes en el comercio (tipo AEG "Lavamant nova 64"). Esta máquina tiene

5. una mirilla redonda por la que puede observarse el registrador de la espuma y evaluarse el nivel de ésta por medio de marcas practicadas. Para evaluar la altura de la espuma se atribuyen las notas siguientes:

	Nota	Altura del registrador de la espuma
10.	0	ninguna espuma
	1	1/4 de la mirilla
	2	1/2 de la mirilla
	3	3/4 de la mirilla
	4	4/4 de la mirilla
15.	5	espuma en la tubuladura de llenado
	6	intenso rebosamiento de la espuma

La máquina lavadora se cargó con 3 kg de ropa limpia. La concentración de detergente fué en ambas operaciones de lavado de 7,5 g/litro, y la dureza del agua del grupo de

20. fo, /16 grados de dureza alemana. Los resultados, que son valores medios de tres mediciones individuales en cada caso, se compendian en las tablas que siguen. Estos resultados muestran que los derivados clorotriacínicos, y en mayor medida todavía



sus mezclas con derivados melamínicos, impiden eficazmente el espumaje excesivo de las lejías de lavado, Los detergentes y los complementos de este invento espumajearon en exceso en todos los niveles de temperatura.

5. En una segunda serie de ensayos se repitieron los Ejemplos 1 a 3 y 9 a 11 empleando agua descalcificada (2 grados de dureza alemanda). Dentro de los límites de error, no se presentó así ninguna alteración del comportamiento de la espuma, lo que demuestra que la amortiguación de la espuma es independiente de la dureza del agua.
- 10.



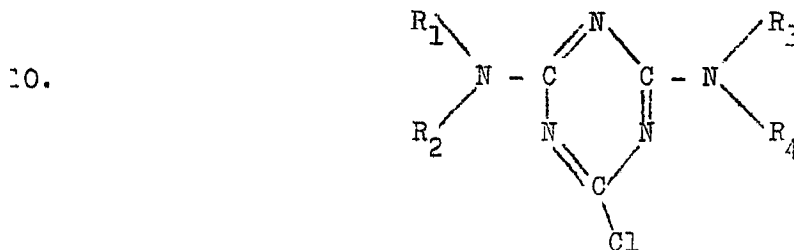
	Inhibidor de la espuma	%	Notas de espuma						
			30	40	50	60	80	90	95º C.
5.	1 derivado clorotriacínico (R ₂ R ₄ = precursor)	0,5	4	4	3	0	4	4	4
	2 derivado clorotriacínico (R ₂ R ₄ = coco)	0,5	4	4	3	1	4	5	4
	3 derivado clorotriacínico (R ₂ R ₄ = sebo)	0,5	3	4	1	0	4	5	4
10.	4 a) derivado clorotriacínico b) derivado melamínico (R ₂ R ₄ R ₆ = coco)	0,23 0,07	4	4	3	1	4	4	4
	5 a) como en el ejemplo 4 b)	0,18 0,12	4	4	2	1	3	3	4
	6 a) como en el ejemplo 4 b)	0,13 0,17	4	4	1	1	0	0	1
	7 a) como en el ejemplo 4 b)	0,08 0,22	4	4	3	0	0	0	2
15.	8 a) como en el ejemplo 4 b)	0,01 0,29	4	4	4	2	5	5	5
20.	9 derivado clorotriacínico derivado melamínico (R ₂ R ₄ R ₆ = sebo)	0,08 0,22	4	4	4	0	1	0	0
	10 derivado clorotriacínico derivado melamínico (R ₂ R ₄ R ₆ = coco)	0,13 0,17	4	3	0	1	0	0	1
	11 derivado clorotriacínico derivado melamínico (R ₂ R ₄ R ₆ = precursor)	0,14 0,16	4	4	0	0	0	0	0



N O T A

Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº H 62 325 IVa/23e del 1.4.67.

5. 1. Procedimiento para preparar un agente de lavado y de limpieza poco espumante, caracterizado por un contenido de derivados triacínicos, insolubles en agua, de la fórmula



donde

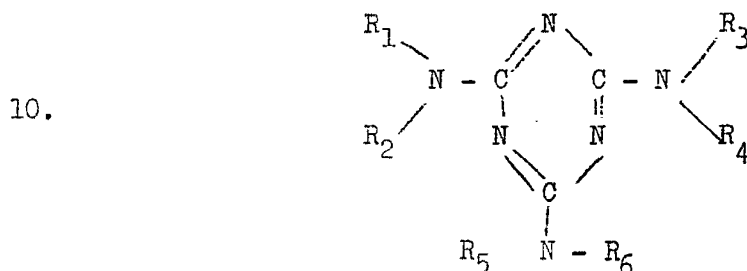
15. R₁ y R₃ representan hidrógeno o radicales orgánicos con 1 a 24 átomos de carbono, mientras que R₂ y R₄ representan radicales orgánicos con 2 a 24 átomos de carbono,

2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado por comprender un contenido de derivados melamínicos en los que los radicales R_1 y R_3 representan hidrógeno, mientras que R_2 y R_4 representan radicales hidrocarburos con 6 a 18 átomos de carbono.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido complementario de derivados melamínicos de la fórmula



donde

15. R_1 , R_3 y R_5 representan hidrógeno o radicales hidrocarburos con 1 a 24 átomos de carbono, mientras que R_2 , R_4 y R_6 representan radicales hidrocarburos con 4 a 24 átomos de carbono.

20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por comprender un contenido de derivados melamínicos en los que R_1 , R_3 y R_5 representan hidrógeno, mientras que R_2 , R_4 y R_6 representan radicales hidrocarburos con 6 a 18 átomos de carbono.



5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado en que el contenido de derivados triacínicos y melamínicos, respecto a la substancia orgánica de actividad detergente, es de 0,1 a 20% en peso.
5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el contenido de derivados triacínicos y melamínicos, respecto a la substancia orgánica de actividad detergente, es de 0,2 a 10 % en peso.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la proporción de mezcla del derivado triacínico respecto al derivado melamínico es de 10:1 a 1:10.
10. 8. Procedimiento para preparar un agente de lavado y de limpieza poco espumante.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Marzo de 1966

p.a.

JAIME ISEBA

Redada: JOSÉ RODRÍGUEZ