



F.C. 28 - XII - 74

Int. Cl.²: C11 DP A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE LAVADO, DE ACLARADO Y DE LIMPIEZA", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH, residente en 4000 Düsseldorf (Alemania) Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La acción de los agentes de lavado, de enjuague y de limpieza conocidos se basa en gran parte en la presencia de complejadores inorgánicos u orgánicos para los iones alcalinotérreos. Estos complejadores refuerzan la acción de otras substancias limpiadoras, no complejadoras, inorgánicas u orgánicas. A tales complejadores pertenecen, por ejemplo, el tripolifosfato sódico o diversos complejadores orgánicos del tipo de los fosfonatos o de los ácidos aminopolicarboxílicos. Se ha criticado públicamente la utilización de estos complejadores en los agentes de lavado, de enjuague y de limpieza en relación con problemas de la protección del
- 5.
- 10.



- ambiente; se sostiene en este aspecto la opinión, todavía intensamente debatida, de que la eutrofiación de las aguas y el crecimiento de algas que ella ocasiona son atribuibles en alto grado a los compuestos de fósforo y de nitrógeno que llegan a las aguas por medio de tales agentes de lavado y de limpieza. Se ha planteado pues la exigencia de agentes de lavado, de enjuague y de limpieza que contengan ingredientes que sean inofensivos para la biología de las aguas residuales.
- 5.
10. Un objeto de este invento es reemplazar total o parcialmente los complejadores conocidos, inorgánicos u orgánicos, que contienen fósforo y/o nitrógeno por complejadores que carezcan de tales elementos y que además tengan buena capacidad de lavado y de limpieza.
15. El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de agentes de lavado, de enjuague y de limpieza con un contenido de complejadores para los iones alcalinotérreos, el cual se caracteriza por convertirse una sal polimérica a base de cantidades molares aproximadamente iguales de anhídrido maleico y furano con una base en la sal polimérica de peso molecular 300 a 20 000, y preferentemente de 500 a 5 000, soluble en agua y capacitada para la complejación con alcalinotérreos, y combinarse 5 a 95% en peso de esta sal polimérica con 95 a 5% en peso de otros suplementos usuales para los agentes de lavado, de enjuague y de limpieza, en particular substancias orgánicas o inorgánicas de acción limpiadora.
- 20.
- 25.

Cuando los agentes de este invento así pre-



- parados tienen estructura sólida, aparecen la mayoría de las veces en forma de polvos finos hasta granulados, en forma de aglomerados o en forma de granulados. Tales agentes pueden ser prácticamente anhidros; pero también pueden contener agua de cristalización o de hidratación. No obstante, los agentes preparados según este invento pueden utilizarse asimismo como pastas, dispersiones o soluciones; contienen entonces cantidades menores o mayores de disolventes líquidos, como, por ejemplo, agua o disolventes orgánicos solubles en agua, en los que los demás ingredientes están disueltos parcialmente o por completo. Para determinados fines de limpieza pueden emplearse, por ejemplo, soluciones que contengan hasta el 1% en peso y preferentemente hasta el 4% en peso del agente sólido. Las soluciones, dispersiones o pastas pueden también estar considerablemente más concentradas, de modo que la cantidad de disolvente importe hasta el 30% en peso, y preferentemente hasta el 50% en peso. A las soluciones, dispersiones o pastas pueden incorporarse también materias hidrotropas.

- Los polímeros de la definición anterior utilizables según este invento, y en particular sus sales, están descritos en el "Journal of Macromolecular Science - Chemistry", vol. A 4 (1), pág. 52 a 54.
- Los productos pueden prepararse mediante copolimerización de furano y anhídrido maleico o respectivamente mediante polimerización del aducto de Diels-Alder a base de furano y anhídrido maleico, por ejemplo mediante reacción en solución bencénica con azo-bis-isobutironitrilo como ca-

407723



talizador. Los polímeros así obtenidos se convierten en sus sales mediante saponificación con bases inorgánicas u orgánicas.

- Las sales poliméricas utilizables según este invento se emplean preferentemente en forma de sales sódicas; también pueden hallarse en forma de sales potásicas o amónicas, lo mismo que en forma de sales solubles en agua de las aminas alifáticas o alquilolaminas alifáticas con 6 átomos de carbono a lo sumo en la molécula; por ejemplo, en forma de sales de la di- o trimetilamina, de la mono-, di- o tri-etilamina, de la mono-, di- o tri-etanolamina, de la mono- o di-hidroxi-propilamina, etcétera.

Sal sódica de copolimerizado

15. En una cantidad de agua ocho veces mayor se suspendieron 230 g de un polímero con peso molecular de 4 000 aproximadamente, preparado mediante polimerización de anhídrido 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-epoxi-ftálico, y se agitó la suspensión a 70°C hasta que se hubo originado una solución límpida (al cabo de una hora aproximadamente). Luego se ajustó a pH 8-9 con lejía de sosa cáustica al 20%, se filtró y se evaporó el filtrado. El preparado resultante después de secar presentó un índice de 610 en la prueba de Hampshire.

20. Sal amónica de copolimerizado

- Se agitó a 70°C en 1,8 litros de agua, hasta que se hubo producido una solución límpida, una suspensión de 200 g de un producto peso molecular medio 2500, obtenido mediante copolimerización de cantidades



equimolares de anhídrido maleico y furano. Se ajustó la solución a pH 8-9 con amoníaco acuoso concentrado y se precipitó la sal amónica por adición de etanol. La sal amónica así obtenida presentó un índice de 500 en la prueba de Hampshire.

5.

El índice de Hampshire es una medida de la capacidad de acepción del carbonato cálcico. Una descripción exacta del método de determinación se halla en la publicación de la Hampshire Chemical Corporation "Hampshire NTA Technical Bulletin", apéndice, pág. A-2 (junio 1 960).

10.

Los agentes de lavado, de enjuague o de limpieza preparados según este invento pueden emplearse en numerosos campos de la técnica y del hogar para las más diversas tareas de limpieza. Ejemplos de tales campos de empleo son la limpieza de utensilios, aparatos, tuberías y recipientes de madera, de plástico, de metal, de cerámica, de vidrio, etcétera, en la industria o en los oficios; la limpieza de muebles, paredes, suelos, objetos de cerámica, vidrio, metal, madera y plástico; la limpieza doméstica de superficies pulidas o barnizadas, etcétera. Un campo de aplicación sumamente importante es el lavado y blanqueo de géneros textiles de toda clase, lo mismo que el enjuague mecánico de la vajilla en la industria, en los orificios y en el hogar. En todas estas tareas de limpieza, las sales poliméricas definidas antes se distinguen por buen poder de complejación para los iones alcalinotérreos y por buena capacidad de limpieza y de lavado.

15.

20.

25.

407723



La composición de los preparados hechos según este invento puede ser muy distinta según su campo de aplicación. Para la limpieza industrial de superficies de materiales sólidos, con excepción de los géneros textiles, son aptos, por ejemplo, productos de la composición siguiente:

5. 5 a 30% en peso de sales poliméricas,
10 a 30% en peso de silicatos alcalinos,
10 a 80% en peso de álcalis cáusticos y
10. 0 a 10% en peso de tensiuros.

Estos agentes pueden contener además sales de reacción alcalina o neutra, inhibidores de la corrosión, desinfectantes, complejadores (en especial los de metales pesados) y otros ingredientes ordinarios de tales agentes. En calidad de agentes de limpieza para el sector de acabado de la industria metálica son aptos, por ejemplo, productos de la composición siguiente:

15. 10 a 30% en peso de sales poliméricas,
10 a 30% en peso de silicatos alcalinos,
10 a 40% en peso de álcalis cáusticos y
20. 0 a 10% en peso de tensiuros.

En concepto de limpiadores para la industria de la alimentación son aptos preparados de la composición siguiente:

25. 5 a 30% en peso de sales poliméricas,
10 a 20% en peso de silicatos alcalinos,
40 a 80% en peso de álcalis cáusticos y
0 a 5% en peso de tensiuros.

En concepto de limpiadores para el lavado me-



cánico de la vajilla en lavavajillas industriales y domésticos son utilizables preparados de la composición siguiente:

5. 5 a 90% en peso de sales poliméricas,
95 a 5% en peso de silicatos alcalinos solubles en agua,
0 a 20% en peso de hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos,
0 a 10% en peso de tensiuros no iónicos poco espumantes y
10. 0 a 25% en peso de otros ingredientes usuales de los agentes para el lavado de la vajilla, como, por ejemplo, compuestos de cloro activo, enzimas, complejadores para metales pesados, colorantes y perfumes.
- 15.

Mientras los preparados que contienen álcali cáustico se utilizan la mayoría de las veces solamente para la limpieza de superficies de materiales sólidos en la industria o en los oficios, se usan como limpiadores domésticos o como detergentes textiles para el remojo, el lavado y el blanqueo en la industria, en las lavanderías industriales o en el hogar, agentes sin álcali cáustico, cuyas soluciones acuosas al 1% presentan un pH máximo de 11,5.

- 20.
25. Los agentes de remojo, de prelavado, de lavado fino, de lavado o de blanqueo preparados según este invento que contienen las sales poliméricas pueden emplearse para géneros textiles de las más diversas fibras de origen natural o sintético. A estos géneros



- pertenecen, por ejemplo, el algodón, la celulosa regenerada o el lino, lo mismo que los géneros textiles que contienen algodón muy refinado o fibras químicas sintéticas, como, por ejemplo, poliamida, poliéster,
5. poliacrilonitrilo, poliuretano, cloruro de polivinilo o fibras de cloruro de polivinilideno. Los detergentes conformes a este invento pueden emplearse también para el lavado de los géneros textiles a base de tejidos mixtos de fibras sintéticas y algodón, designados como "de cuidados ligeros" y a veces también como "sin plancha".
- 10.

El procedimiento para preparar estos agentes que en solución acuosa al 1% presentan un pH máximo de 11,5 se caracteriza por combinarse:

15. 5 a 95% en peso, y preferentemente 10 a 80% en peso, 0 a 80% en peso, y preferentemente 5 a 40% en peso, de un componente tensiúrico constituido por tensiuros aniónicos y/o anfóteros y/o no iónicos,
20. 0 a 95% en peso, y preferentemente 20 a 90% en peso, de otras sustancias estructurales inorgánicas y/o orgánicas, así como eventualmente, un componente de blanqueo, y 0 a 30% en peso, y preferentemente 1 a 25% en peso,
25. de otros ingredientes usuales.

Con la inclusión de las sales poliméricas definidas antes, que carecen de fósforo y nitrógeno y que no son tóxicas para los peces, pueden reemplazarse parcialmente o por completo por sustancias de buena degra-

- dación biológica las sustancias estructurales complejadoras, provistas de fósforo y/o de nitrógeno, utilizadas hasta ahora o propuestas en la literatura, Cuando los fosfatos condensados (como, por ejemplo, el tripolifosfato sódico) y los complejadores orgánicos que contienen fósforo y/o nitrógeno están, en los agentes corrientes hasta ahora en el comercio, reemplazados hasta la mitad, por ejemplo, por las sales poliméricas y eventualmente por otras sustancias estructurales corrientes exentas de fósforo y/o de nitrógeno, esto conduce ya, en el uso de los baños corrientes de lavado, de enjuague y de limpieza, a una reducción considerable de la concentración de fósforo y/o de nitrógeno en las aguas residuales.

- La capacidad de complejación de las sales poliméricas es sumamente marcada con las bases alcalinotérreas, de modo que dichas sales pueden reforzar los procesos de lavado y de limpieza; en cambio, su capacidad de complejación para los metales pesados (lo mismo que con otras sustancias estructurales complejadoras conocidas) es sólo pequeña. Se recomienda por lo tanto añadir a los agentes preparados según este invento tales complejadores en cantidades pequeñas, por ejemplo de 0,1 a 5% en peso, y preferentemente de 0,1 a 2% en peso. En concepto de complejadores para los metales pesados, y particularmente para el cobre, se prestan, por ejemplo, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido dietilentriaminopentaacético y el ácido amino-trietilidendifosfónico o sus sales.

En los agentes de lavado preparados según

407723



- este invento, a los que pertenecen en particular los agentes de prelavado, de lavado fino y de lavado en ebullición, el componente tensiúrico contiene de preferencia 50% en peso, a lo menos, de tensiuros aniónicos, por los cuales se entienden fundamentalmente sulfatos y/o sulfonatos y/o jabones capilaractivos. La cantidad de las substancias estructurales, incluidas las sales poliméricas, es preferentemente de 0,5 a 7 veces, y en particular de 1 a 5 veces, el total de componente tensiúrico. Cuando los preparados conformes a este invento contienen más del 40% en peso de componente tensiúrico, se los utiliza la mayoría de las veces para fines industriales; por ejemplo, en las lavanderías y en la industria textil, donde raras veces se los emplea solos y frecuentemente en combinación con aditivos usuales.

El procedimiento para componer preparados pulverulentos, que se emplean especialmente como agentes de lavado o de limpieza, se caracteriza por combinarse:

- 5 a 95% en peso, y preferentemente 10 a 92% en peso, de la sal polimérica que se ha definido antes, 5 a 50% en peso, y preferentemente 8 a 40% en peso, de un componente tensiúrico, constituido fundamentalmente por tensiuros aniónicos y/o anfóteros y/o no iónicos, así como, eventualmente, una o más de las substancias siguientes:
- 0 a 10% en peso, y preferentemente 0,5 a 8% en peso, de estabilizadores de la espuma y 0 a 10% en peso, y preferentemente 0,5 a 8%



en peso, de inhibidores de la espuma no tensiúricos,

5. 0 a 90% en peso, y preferentemente 5 a 82% en peso, de sustancias estructurales inorgánicas y/o otras sustancias estructurales orgánicas, lo mismo que, eventualmente, componentes de blanqueo, y
10. 0 a 30% en peso, y preferentemente 1 a 15% en peso, de otros ingredientes usuales como, por ejemplo, arrastradores de la suciedad, ablandadores textiles, antimicrobianos, enzimas, aclaradores, colorantes, perfumes y agua.
- El componente tensiúrico está constituido preferentemente por 50% en peso a lo menos de tensiuros aniónicos del grupo de los sulfonatos de alquilbenzeno, los sulfonatos de alcano, los sulfonatos de éster de ácido graso, los sulfonatos olefínicos, los sulfatos de alcohol graso o de éter glicólico de alcohol graso y los jabones. Los agentes de lavado de espuma amortiguada conformes a la formulación anterior, aptos para el empleo en lavadoras de tambor, contienen una combinación de tensiuros del tipo de los sulfonatos y/o sulfatos y jabones en la relación cuantitativa de 30 : 1 a 1 : 5, y preferentemente de 20 : 1 a 1 : 2, y/o un inhibidor de la espuma no tensiúrico.
15. La amortiguación de la espuma es particularmente marcada y la porción de jabón contiene a lo menos 5% en peso, y preferentemente a lo menos 10% en peso, de jabones de ácidos grasos saturados con 20 a 24, y preferentemente 20 a 22, átomos de carbono.
- 20.
- 25.

407723



El componente de blanqueo constituye la mayoría de las veces del 5 al 40% en peso, y preferentemente del 7 al 35% en peso, del total del agente de lavado.

5. El procedimiento de preparación de los agentes de lavado, enjuague y limpieza pulverulentos puede variarse según diversos métodos, ya conocidos. Así, por ejemplo, pueden mezclarse entre sí los ingredientes individuales, puestos en forma de polvos más o menos finos o de gránulos.
10. Según el método de preparación técnicamente preferido en la actualidad para los agentes de lavado, de enjuague y de limpieza, se seca de manera conocida (por ejemplo, sobre superficies caldeadas o en una corriente de aire caliente) una preparación acuosa de los ingredientes insensibles al agua y al calor.
15. Al polvo resultante se mezclan luego los otros ingredientes que en una elaboración de esta índole pueden perder su acción total o parcialmente. A éstos pertenecen, por ejemplo, los inhibidores de la espuma, los blanqueadores, las enzimas, los agentes antimicrobianos, los colorantes, los perfumos, etcétera. En ocasiones es aquí ventajoso, especialmente para incorporar conservadoramente cantidades pequeñas de materias, convertir éstas, por mezcla con una parte de las sustancias estructurales, primeramente en un producto previo pulverulento, seco, que luego se mezcla de la manera ordinaria al polvo del agente de lavado, de enjuague o de limpieza.
- 20.
- 25.

A continuación se describe con mayor deta-

lle los ingredientes contenidos en los agentes de lavado, enjuague y limpieza preparados según este invento, ordenados por clases de substancias.

5. Los tensiuros contienen en la molécula a lo menos un radical hidrófobo, provisto la mayoría de las veces de 8 a 26, preferentemente 10 a 22 y en particular 12 a 18, átomos de carbono y a lo menos un grupo hidrosolubilizante aniónico, no iónico o anfótero. El radical hidrófobo, de preferencia saturado, es la mayoría de las veces de naturaleza alifática y en ocasiones también alicíclica; puede estar unido con los grupos hidrosolubilizantes directamente o por medio de miembros intermediarios, como, por ejemplo, por medio de anillos bencénicos, grupos de éster carboxílico, de carbonamida o de sulfonamida o radicales, ligados etérea o estérea-mente, de alcoholes polivalentes.
- 10.
- 15.

- En calidad de substancia aniónica de actividad detergente son utilizables los jabones de ácidos grasos naturales o sintéticos, y eventualmente también de ácidos resínicos o nafténicos, en particular cuando estos ácidos presentan índices yodimétricos de 30 a lo sumo y preferentemente inferiores a 10.
- 20.

- De los tensiuros aniónicos sintéticos, los sulfonatos y los sulfatos tienen especial importancia práctica.
- 25.

A los sulfonatos pertenecen, por ejemplo, los sulfonatos de alquilbenceno, preferentemente con radicales alquílicos lineales de C_{9-15} , y en particular de C_{10-14} ; los sulfonatos de alcano obtenibles de hidro-

407723



- carburos alifáticos, preferentemente saturados, de C₈₋₁₈, y en particular C₁₂₋₁₈, por sulfocloración o sulfoxidación; las mezclas, conocidas con el nombre de "sulfonatos de olefina", constituidas por sulfonatos de alqueno, sulfonatos de hidroxialcano y disulfonatos, las cuales se originan en hidrólisis ácida o alcalina de los productos de sulfonación formados primeramente a partir de olefinas terminales o centrales de C₈₋₁₈ y preferentemente C₁₂₋₁₈ mediante sulfonación con anhídrido sulfúrico. A los sulfonatos utilizables según este invento pertenecen además las sales (de preferencia, sales alcalinas) de ácidos alfa-sulfosebáceos, lo mismo que las sales de ésteres de estos ácidos con alcoholes monovalentes o polivalentes que contienen de 1 a 4, y preferentemente 1 o 2, átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.

Otros sulfonatos utilizables son las sales de ésteres de ácido graso del ácido oxietansulfónico o del ácido dioxipropansulfónico; las sales de los ésteres de alcohol graso de ácidos sulfomono- o dicarboxílicos inferiores, alifáticos o aromáticos, que contienen de 1 a 8 átomos de carbono; los sulfonatos de éter alquilglicerílico; y las sales de los productos de condensación de tipo amídico de ácidos grasos o ácidos sulfónicos con ácido aminoetansulfónico.

20.

En concepto de tensiuros del tipo de los sulfatos cabe señalar los sulfatos de alcohol graso, en particular los hechos a base de alcoholes de grasa de coco, alcoholes de grasas de sebo o alcohol oleílico, y además las alquilolamidas de ácido graso sulfatadas o

25.



5. los monoglicéridos de ácido graso sulfatados, lo mismo que los productos de alcoxilación sulfatados de alquilfenoles (alquilo de C_{8-15}), alcoholes grasos, amidas de ácido graso o alquilolamidas de ácido graso, que tienen en la molécula de 0,5 a 20, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 2 a 4, radicales de etilenglicol y/o propilenglicol.

10. En calidad de tensiuros aniónicos del tipo de los carboxilatos son aptos, por ejemplo, los ésteres de ácido graso o los éteres de alcohol graso de ácidos hidroxicarboxílicos, lo mismo que los productos de condensación de tipo amídico de ácidos grasos o ácidos sulfónicos con ácidos aminocarboxílicos (por ejemplo, con glicocola, sarcosina o hidrolizados de albúmina).

15. Los tensiuros aniónicos se hallan la mayoría de las veces en forma de sales de los metales alcalinos (particularmente, del sodio o del amonio) o de aminas o alquilolaminas alifáticas inferiores.

20. A los tensiuros no iónicos, que aquí se denominan para simplificar "no iónicos", pertenecen los éteres polietilenglicólicos obtenibles por adición de 4 a 100, preferentemente 6 a 40 y en particular 8 a 20, moles de óxido de etileno a alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos, aminas grasas y amidas de ácido graso o de ácido sulfónico, así como los productos de adición, todavía hidrosolubles, de óxido de propileno o de butileno a los últimos. A los no iónicos pertenecen también los productos conocidos con los nombres comerciales de "Pluronic" y "Tetronic", obtenidos de po-

25.

407723



- lipropilenglicoles de por sí insolubles en agua o de alcoholes alifáticos inferiores, propoxilados e insolubles en agua, que contienen de 1 a 8, y preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono, y respectivamente de alquilen-
5. diaminas propoxiladas insolubles en agua, mediante etoxilación hasta la solubilidad en agua. Por último, pueden emplearse también como no iónicos los productos de reacción, en parte todavía solubles en agua y que se conocen como "Ucon-Fluid", de dichos alcoholes alifáticos
10. con óxido de propileno. En concepto de no iónicos son utilizables asimismo las alquilolamidas de ácido graso o ácido sulfónico derivadas de la mono- o di-etanolamina, de la dihidroxipropilamina o de otras polihidro-
15. xialquilaminas (por ejemplo, de las glicaminas). También pueden considerarse como no iónicos los óxidos de aminas terciarias superiores con un radical alquílico hidrófobo y dos radicales alquílicos y/o alquilónicos más cortos, de 4 átomos de carbono a lo sumo cada uno.
- Los tensiuros anfóteros contienen en la molécula tanto grupos ácidos (como, por ejemplo, grupos
20. de carboxilo, de ácido sulfónico, de semiéster de ácido sulfúrico, de éster parcial de ácido fosfónico y de éster parcial de ácido fosfórico) como básicos (por ejemplo, agrupaciones amónicas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias). Los compuestos anfóteros con
25. grupos amónicos cuaternarios pertenecen al tipo de las betaínas. Las caboxi-, sulfato- y sulfonato-betaínas tienen particular interés práctica a causa de su buena compatibilidad con otros tensiuros.

407723



El poder espumante de los tensiuros puede incrementarse o disminuirse por combinación de tipos apropiados de tensiuros, y asimismo puede modificarse por adición de substancias orgánicas no tensiúricas.

5. En calidad de estabilizadores de la espuma son aptas, sobre todo con los tensiuros del tipo de los sulfonatos o los sulfatos, las carboxibetaínas o sulfobetaínas capilaractivas, lo mismo que los no iónicos citados antes del tipo de las alquilolamidas; pero se han propuesto además para este fin alcoholes grasos o dioles terminales superiores.

10. Se consigue muchas veces un poder espumante reducido, deseado para el trabajo en las lavadoras, mediante combinación de diversos tipos de tensiuros, por ejemplo de sulfatos y/o sulfonatos y/o no iónicos, de una parte, con jabones, de otra parte. Con los jabones, la amortiguación de la espuma se incrementa a medida que aumenta el grado de saturación y el número de átomos de carbono del radical de ácido graso; se han acreditado como amortiguadores de la espuma los jabones de ácidos grasos saturados de C_{20-24} .

15. A los inhibidores de la espuma no tensiúricos pertenecen las aminotriacinas N-alquiladas, eventualmente provistas de cloro, que se obtienen por reacción de 1 mol de cloruro de tricianógeno con 2 a 3 moles de una mono- y/o di-alquilamina de 6 a 20, y preferentemente 8 a 18, átomos de carbono en el radical alquílico. De modo semejante actúan las aminotriacinas propoxiladas y/o butoxiladas; por ejemplo, los productos que se

20.
25.

407723



obtienen por adición de 5 a 10 moles de óxido de propileno a 1 mol de melamina y ulterior adición de 10 a 50 moles de óxido de butileno a este derivado de óxido de propileno.

5. Otros inhibidores de la espuma no tensiúricos son compuestos orgánicos insolubles en agua, como las parafinas o las halogenparafinas, con puntos de fusión inferiores a 100°C, las cetonas alifáticas de C₁₈ a C₄₀ y los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen en el radical de ácido o en el radical de alcohol, y eventualmente también en cada uno de estos dos radicales, 18 átomos de carbono a lo menos (por ejemplo, triglicéridos o ésteres de alcohol graso y ácido graso); pueden emplearse sobre todo en combinaciones de tensiuros del tipo de los sulfatos y/o los sulfonatos con jabones, para amortiguar la espuma.
- 10.
- 15.

En concepto de no iónicos de espumación sumamente débil, que pueden emplearse tanto solos como en combinación con tensiuros aniónicos, anfóteros y no iónicos y que reducen el poder espumante de tensiuros de mejor espumación, son aptos los productos de adición de óxido de propileno a los éteres polietilenglicólicos capilaractivos que se han descrito antes, lo mismo que los tipos, igualmente descritos antes, de Pluronic, Tetronic y Ucon-Fluid.

20.

25.

En calidad de sustancias estructurales que eventualmente pueden emplearse junto con los copolimerizados que se han definido antes son aptas las sales inorgánicas u orgánicas de reacción débilmente ácida, neutra

407723



- o alcalina, en particular los complejadores inorgánicos u orgánicos. Sales de reacción débilmente ácida, neutra o alcalina utilizables son, por ejemplo, los bicarbonatos, los carbonatos, los boratos o los silicatos de los álcalis, y además los ortofosfatos monoalcalinos, dialcalinos o trialcalinos, los pirofosfatos dialcalinos o tetraalcalinos, los metafosfatos conocidos como complejadores, los sulfatos alcalinos y asimismo las sales alcalinas de ácidos sulfónicos, carboxílicos y sulfocarboxílicos orgánicos, no capilaractivos, con 1 a 8 átomos de carbono. A estas sales pertenecen, por ejemplo, las sales solubles en agua del ácido bencensulfónico, toluensulfónico o xilensulfónico, las sales solubles en agua del ácido sulfoacético y del ácido sulfobenzóico o las sales de ácidos sulfodicarboxílicos, lo mismo que las sales del ácido acético, del ácido láctico, del ácido cítrico y del ácido tartático.
- 5.
- 10.
- 15.

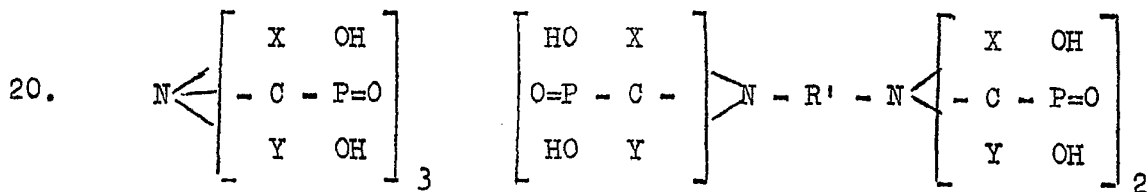
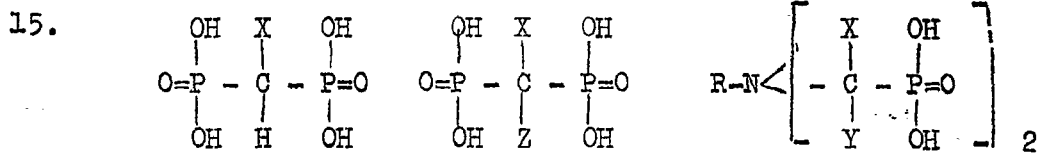
- Son utilizables además como sustancias estructurales las sales solubles en agua de ácidos policarboxílicos de peso molecular alto, en particular los polimerizados del ácido maleico, del ácido itacónico, del ácido mesacónico, del ácido fumárico, del ácido aconítico, del ácido metilen-malónico y del ácido citracónico. También son utilizables los polimerizados mixtos de estos ácidos entre sí o con otras materias polimerizables, como, por ejemplo, con etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 3-butencarboxílico, ácido 3-metil-3-butencarboxílico y asimismo con éter venilmetílico, acotato de vinilo,
- 20.
- 25.

407723



isobutileno, acrilamida y estireno. En calidad de sustancias estructurales complejadores son aptos también los polifosfatos de reacción alcalina, en particular el tripolifosfato.

5. A los complejadores orgánicos pertenecen, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido N-hidroxi-etilendiaminotriacético, los ácidos polialquilen-poli-amin-N-policarboxílicos y otros complejadores orgánicos conocidos, aunque también pueden utilizarse combinaciones de diversos complejadores. A los otros complejadores conocidos pertenecen también los ácidos difosfónicos y polifosfónicos de la constitución siguiente.
- 10.



donde

25. R representa radicales alquílicos con 1 a 8, y preferentemente con 1 a 4, átomos de carbono;
- R' representa radicales alquilénicos con 1 a 8, y preferentemente con 1 a 4, átomos de carbono;



X e Y representan átomos de hidrógeno o radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono; y

Z representa los grupos $-OH$, $-NH_2$ o $-NXR$.

Para el empleo práctico entran en cuenta

5. sobre todo los compuestos siguientes:
- el ácido metilendifosfónico,
 - el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico,
 - el ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico,
 - el ácido amino-tri-(metilendifosfónico),
10. el ácido metilamino- o etilamino-di-(metilendifosfónico)
- y
- el ácido etilendiamino-tetra-(metilendifosfónico).

Todos estos complejadores pueden hallarse en forma de ácidos libres, aunque se los prefiere en forma de sales alcalinas.

- 15.
- A los ácidos policarboxílicos de peso molecular alto utilizables como sustancias estructurales pertenecen también los ácidos polihidroxicarboxílicos y poliformilcarboxílicos prácticamente no reticulados, que contienen en la cadena principal predominantemente enlaces de C-C y que están estructurados fundamentalmente a base de unidades etilénicas con un grupo carboxílico, formílico, hidroximetílico o hidroxílico en cada una. Los ácidos polihidroxicarboxílicos tienen una relación de grupos carboxílicos a grupos hidroxílicos de 1,1 a 15, y preferentemente de 2 a 9, y un grado de polimerización de 3 a 600, preferentemente; pueden prepararse, por ejemplo, mediante copolimerización de acroleínas y ácido acrílico en presencia de peróxido de hidrógeno y
- 20.
- 25.

407723



reacción consecutiva según Cannizzaro.

Los ácidos poliformilcarboxílicos tienen una relación de grupos carboxílicos a grupos formílicos de 1 a lo menos y un grado de polimerización de 3 a 100, preferentemente; en ocasiones, los polímeros presentan grupos hidroxílicos terminales. Pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización oxidativa de acroleína con peróxido de hidrógeno.

En los preparados conformes a este invento pueden estar contenidos por otra parte suspensores de la suciedad, los cuales mantienen suspendida en el líquido la suciedad desprendida de las fibras e impiden así el agrisamiento. En este aspecto son aptos los coloides solubles en agua, por lo general de naturaleza orgánica, como, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos etereocarboxílicos o etereosulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. También son apropiadas para este fin las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Por otra parte, pueden emplearse preparados solubles de almidón y otros distintos de los productos de almidón que se han mencionado antes, como por ejemplo almidón degradado, almidones aldehídicos, etc. Asimismo es utilizable la polivinilpirrolidona.

Los ingredientes de los agentes de lavado y auxiliares del lavado conformes a este invento, y en particular las sustancias estructurales, se eligen por lo

407723



- general de modo que los preparados tengan reacción neutra hasta claramente alcalina, de modo que el pH de una solución al 1% del preparado se halle generalmente en el intervalo de 7 a un máximo de 11,5. En este caso,
5. los detergentes para lavado fino tienen en su mayoría reacción neutra hasta débilmente alcalina (pH = 7 a 9,5), mientras que los agentes de remojo, de lavado previo y de lavado hirviente están ajustados a mayor alcalinidad (pH = 9,5 a 11,5).
10. Entre los compuestos utilizables como blanqueadores que desprenden en agua H_2O_2 tienen especial importancia práctica el tetrahidrato de perborato sódico ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) y el monohidrato ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$). Pero también cabe recurrir a otros boratos que
15. proporcionan H_2O_2 ; por ejemplo al perbórax $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$. Estos compuestos pueden reemplazarse total o parcialmente por otros portadores de oxígeno activo; en particular por peroxohidratos, como los percarbonatos ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$), los perpirofosfatos, los citratoperhidratos, la percarbamida o los compuestos de melamina- H_2O_2 , lo mismo que por sales perácidas que suministran H_2O_2 , como, por ejemplo, los caroatos ($KHSO_5$), los perbenzoatos o los perftalatos.
20. Se recomienda incorporar estabilizadores usuales para los percompuestos, solubles en agua y/o insolubles en agua, en cantidades de 0,25 a 10% en peso. En
25. calidad de perestabilizadores insolubles en agua (que constituyen, por ejemplo, de 1 a 8% y preferentemente de 2 a 7% del peso de todo el preparado) son aptos los sili-



- catos de magnesio $MgO : SiO_2 = 4 : 1$ a $1 : 4$, preferentemente $2 : 1$ a $1 : 2$ y en particular $1 : 1$, obtenidos la mayoría de las veces precipitándolos de soluciones acuosas. En lugar de ellos son utilizables otros silicatos
5. alcalinotérreos, cádmicos o estánnicos de composición correspondiente. También son aptos como estabilizadores los óxidos hidratados del estaño. Estabilizadores solubles en agua (que pueden hallarse junto con estabilizadores insolubles en agua) son los complejadores orgánicos,
10. cuya cantidad puede constituir de 0,25 a 5%, y preferentemente de 0,5 a 2,5%, del peso de todo el preparado.

- Los compuestos de cloro activo que sirven de blanqueadores pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica.
- 15.

- A los compuestos de cloro activo inorgánicos pertenecen los hipocloritos alcalinos, que particularmente se emplean en forma de sus sales mixtas, o respectivamente los compuestos de adición a ortofosfatos o a fosfatos condensados, como por ejemplo a piro- y poli-fosfatos
20. o a silicatos alcalinos. Cuando los agentes de lavado y de limpieza contienen monopersulfatos y cloruros, se forma en solución acuosa cloro activo.

- En concepto de compuestos de cloro activo orgánicos entran en cuenta especialmente los compuestos
25. de N-cloro en los que uno o dos átomos de cloro están ligados a un átomo de nitrógeno y en los que, de preferencia, la tercera valencia de los átomos de nitrógeno conduce a un grupo atractor de electrones, especial-

407723



mente a un grupo de CO o SO₂. A esos compuestos pertenecen el ácido dicloro- y tricloro-cianúrico y sus sales, las alquilguanidas o alquilbiguanidas cloradas, las hidantoínas cloradas y las melaminas cloradas.

5. En concepto de activadores para los percompuestos que en agua suministran H₂O₂ sirven determinados compuestos de N-acilo y O-acilo que con este H₂O₂ forman perácidos orgánicos, lo mismo que los ésteres de ácido carbónico o ácido pirocarbónico cuyo índice de actividad para los percompuestos (= título) es de 3 a lo menos, y preferentemente de 4,5 a lo menos. Este índice de activación se determina de la manera siguiente:
10. Unas soluciones que contienen 0,615 g/litro de NaBO₂ · H₂O₂ · 3 H₂O (4 milimoles/litro) y 2,5 g/litro de Na₄P₂O₇ · 10 H₂O, después de calentadas hasta 60° C, se tratan con 4 milimoles/litro de activador y se mantienen durante 5 minutos a la temperatura indicada, con agitación. Luego se añaden 100 cc de este líquido a una
15. mezcla de 250 g de hielo y 15 cc de ácido acético glacial e, inmediatamente después de añadir 0,35 g de yoduro potásico, se titula con solución 0,1 N de tiosulfato sódico y almidón como indicador; la cantidad de solución de tiosulfato que así se consume, en cc, es el índice de
20. activación (= título), para una activación del 100% del peróxido incluido, dicho índice sería de 8,0 cc.
- 25.

De los tipos de activadores que van a describirse todavía más adelante son aptos particularmente los compuestos con punto de fusión de 70°C a lo menos, prefe-



rentemente 100°C a lo menos y en particular 150°C a lo menos. Además, el peso de equivalentes de estos compuestos (por peso de equivalentes se entiende aquí el cociente del peso molecular y del número de radicales acílicos o radicales de ácido carbónico o ácido pirocarbónico que se hallan en la molécula) debe ser de 170 a lo sumo, preferentemente de 130 a lo sumo y en particular de 110 a lo sumo. A los activadores utilizables según este invento pertenecen:

5. 10. a) Las aminas N-diaciladas y N,N'-tetraaciladas, como, por ejemplo, la N,N,N',N'-tetraacetil-metilendiamina o -etilendiamina, la N,N-diacetil-anilina y la N,N-diacetil-p-toluidina o respectivamente las hidantoínas 1,3-diaciladas, como, por ejemplo, los compuestos 1,3-diacetil-15. 5,5-hidantoína y 1,3-dipropionil-hidantoína;
 - b) las N-alquil-N-sulfonil-carbonamidas, como, por ejemplo, los compuestos N-metil-N-mesil-acetamida, N-metil-N-mesil-benzamida, N-metil-N-mesil-p-nitrobenzamida y N-metil-N-mesil-p-metoxibenzamida;
20. c) las hidracidas cíclicas N-aciladas, los triazoles acilados o los urazoles, como, por ejemplo, la hidracida de ácido monoacetilmaleico;
 - d) las hidroxilaminas O,N,N-trisubstituídas, como, por ejemplo, la O-benzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, 25. la O-acetil-N,N-succinil-hidroxilamina, la O-p-metoxibenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, la O-p-nitrobenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina y la O,N,N-triacetil-hidroxilamina;
 - e) las N,N'-diacil-sulfurilamidas, como, por ejem-

407723



plo, la N,N-dimetil-N,N'-diacetil-sulfurilamida y la N,N'-dietil-N,N'-dipropionil-sulfurilamida;

- f) los cianuratos de triacilo, por ejemplo el cianurato de triacetilo y el cianurato de tribenzoilo;
- 5. g) los anhídridos carboxílicos, como, por ejemplo, el anhídrido benzoico, el anhídrido m-clorobenzoico, el anhídrido ftálico y el anhídrido 4-cloroftálico;
- h) los ésteres de azúcar, como, por ejemplo, el pentaacetato de glucosa.
- 10. i) las 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolidinas, como, por ejemplo, los compuestos 1,3-diformil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolidina y 1,3-diacetil-4,5-dipropioniloxi-imidazolidina;
- j) los compuestos tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo;
- 15. k) las 2,5-diacetopiperacinas diaciladas, como, por ejemplo, la 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperacina, la 1,4-dipropionil-2,5-dicetopiperacina y la 1,4-dipropionil-3,6-dimetil-2,5-dicetopiperacina;
- 20. l) los productos de acilación de propilendiurea o respectivamente 2,2-dimetilpropilendiurea (2,4,6,8-tetraza-biciclo-(3,3,1)-nonan-3,7-diona o su derivado 9,9-dimetílico), en particular la tetraacetil- o la tetrapropionil-propilendiurea y sus derivados dimetílicos;
- 25. y
- m) los ésteres de ácido carbónico, como, por ejemplo, las sales sódicas del ácido p-(etoxicarboniloxi)-benzoico y del ácido p-(propoxicarboniloxi)-bencensulfónico.



Tienen especial interés práctico los tipos de activadores indicados en j), k) y l).

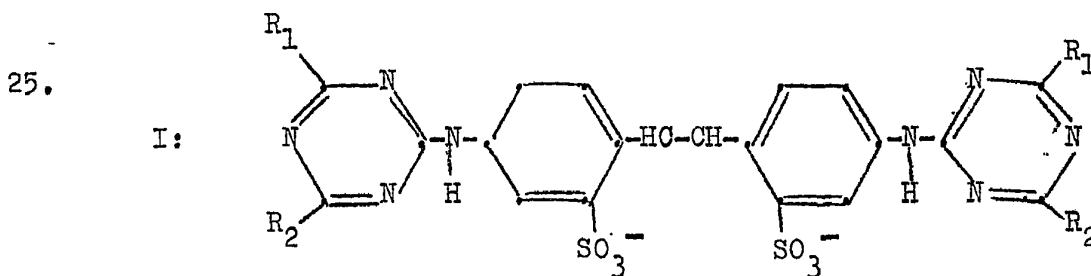
En la activación de los percompuestos por medio de los compuestos de N-acilo y O-acilo que se han

5. citado se liberan ácidos carboxílicos (como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico y ácido benzoico) y, para combinar estos ácidos carboxílicos, se recomienda

añadir cantidades correspondientes de álcali. Con los activadores eficaces se advierte ya activación con cantidades de aplicación de 0,05 moles de activador por átomo-gramo de oxígeno activo. Se actúa preferentemente con 0,1 a 1 mol de activador; de todos modos, la cantidad puede aumentarse también hasta 2 moles de activador por átomo-gramo de oxígeno activo.

15. Los aclaradores utilizables son por lo general, aunque no exclusivamente, derivados del ácido aminoestilbensulfónico o diaminoestilbendisulfónico, de las diarilpirazolinas, del carboestirilo, del 1,2-di-(2-benzoxazolil)- o 1,2-di-(2-bencimidazolil)-etileno, del benzoxazolil-tiofeno y de la cumarina.

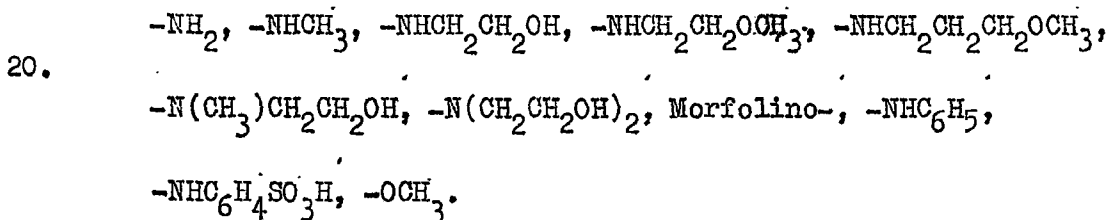
20. Ejemplos de aclaradores de la clase de los derivados de ácido diaminoestilbendisulfónico son los compuestos de la fórmula I:





5. En esta fórmula, R_1 y R_2 pueden significar grupo alcoxílicos, el grupo amínico o radicales de aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, primarias o secundarias, lo mismo que radicales de ácidos amino-sulfónicos; los radicales alifáticos presentes en los grupos anteriores contienen preferentemente de 1 a 4 y en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y los sistemas de anillo heterocíclico son por lo general anillos pentagonales o hexagonales.

10. En calidad de aminas aromáticas entran preferentemente en cuenta los radicales de la anilina, del ácido antranílico o del ácido anilinsulfónico. Los aclaradores derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico se utilizan generalmente como aclaradores para el algodón. En el comercio se hallan productos derivados de la fórmula I, reseñados más adelante, en los que R_1 representa el radical $-NH-C_6H_5$ y R_2 puede significar los radicales siguientes:

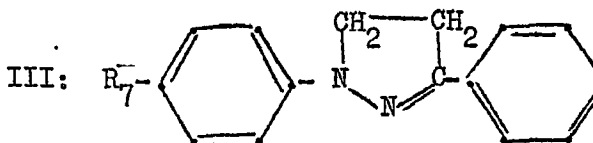
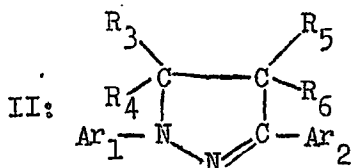


25. Algunos de estos aclaradores deben considerarse, respecto a la afinidad para las fibras, como tipos de transición a los aclaradores para poliamidas; por ejemplo, el aclarador con $R_2 = -NHC_6H_5$. A los aclaradores para el algodón del tipo del ácido diaminoestilbendisulfónico pertenece además el compuesto ácido 4,4'-bis-(4-fenil-1,2,3-triazol-2-il)-2,2'-estilbendisulfónico.



A los aclaradores para poliamida pertenecen las diarilpirazolininas de las fórmulas II y III:

5.



10.

15.

20.

25.

En la fórmula II, R₃ y R₅ significan átomos de hidrógeno o bien radicales alquílicos o arílicos, eventualmente substituídos por grupos de carboxilo, de carbonamida o de éster; R₄ y R₆ significan hidrógeno o radicales alquílicos de cadena corta; y Ar₁ y Ar₂ significan radicales arílicos (como fenilo, difenilo o naftilo), los cuales pueden llevar otros substituyentes más, como grupos de hidroxilo, alcoxilo, hidroxialquilo, amino, alquilamino, acilamino, carboxilo, hidroxialquilo, amino, alquilamino, acilamino, carboxilo, éster carboxílico, ácido sulfónico, sulfonamida y sulfona o átomos de halógeno. Los aclaradores de este tipo que se hallan en el comercio se derivan de la fórmula III, en la que el radical R₇ puede representar los grupos Cl, -SO₂NH₂, -SO₂CH=CH₂ y -COOCH₂CH₂OCH₃, mientras el radical R₈ significa la mayoría de las veces un átomo de cloro. También el 9-cianoantracono debe contarse entre los aclaradores para poliamida.

Pertenece además a los aclaradores para poliamida las aminocumarinas alifáticas o aromáticas substituídas; por ejemplo, la 4-metil-7-dimetilamino-



- o la 4-metil-7-dietilamino-cumarina. Por otra parte, son utilizables como aclaradores para la poliamida los compuestos 1-(2-bencimidazolil)-2-(1-hidroxietil-2-bencimidazolil)-etileno y 1-etil-3-fenil-7-dietilamino-carboestirilo. En concepto de aclaradores para las fibras de poliéster y de poliamida son aptos los compuestos 2,5-di-(2-benzoxazolil)-tiofeno, 2-(2-benzoxazolil)-nafto[2,3-b]-tiofeno y 1,2-di-(5-metil-2-benzoxazolil)-etileno.
- 5.
10. Siempre que los aclaradores junto con otros ingredientes de los productos de este invento se hallen en forma de solución acuosa o respectivamente de pasta y puedan mediante secado térmico llevarse al estado sólido, se recomienda, para la estabilización de los aclaradores,
15. incorporar complejadores orgánicos, en cantidades de 0,1% en peso a lo menos, y preferentemente de 0,2 a 1% en peso, a los productos sólidos.
- Los preparados enzimáticos que se han de incluir son la mayoría de las veces una mezcla de enzimas de diversa acción; por ejemplo, de proteasas, carbohidrasas, esterases, lipasas, oxidorreductasas, catalasas, peroxidasas, ureasas, isomerasas, liasas, transferasas, desmoladasas o nucleasas. Particular interés tienen las enzimas obtenidas de razas bacterianas o de hongos, como Bacillus subtilis o Streptomyces griseus, en particular las proteasas o las amilasas, que son relativamente estables frente a los álcalis, los percompuestos y los tensiuros aniónicos y resultan todavía activas a temperaturas hasta 70°C.
- 20.
- 25.



- Los fabricantes ponen en el mercado los preparados enzimáticos, la mayoría de las veces, en forma de soluciones acuosas de las materias activas o en forma de polvo, de granulados o aún de productos pulverizados en frío. Estos productos suelen contener, en calidad de agentes de encabezamiento, sulfato sódico, cloruro sódico, orto-, piro- o poli- fosfatos alcalinos, en particular tripolifosfato. Se da importancia especial a los preparados exentos de polvillo; éstos se obtienen, de manera conocida, por incorporación de no iónicos oleosos o pastosos o bien por granulación mediante fusión, en la propia agua de cristalización, de sales que contienen esta agua.
- 5.
- 10.

- Pueden incorporarse enzimas que sean específicas para un determinado tipo de suciedad; por ejemplo, proteasas, amilasas o lipasas. Se prefiere emplear combinaciones de enzimas de acción distinta, particularmente combinaciones de proteasas y amilasas.
- 15.

EJEMPLOS

- Los ejemplos que siguen describen la composición de algunos agentes de lavado, auxiliares del lavado o limpiadores preparados según este invento. Las cantidades porcentuales de los ingredientes están calculadas, en concordancia con las reivindicaciones, respecto al agente anhidro, con excepción de los ingredientes bórax y perborato, de los cuales se indica el contenido de agua de cristalización. Sin embargo, dado que la mayoría de estos agentes se preparan mediante
- 20.
- 25.

407723



- secado térmico de una composición acuosa, por lo general contienen de 5 a 20% en peso de agua de cristalización y/o agua de hidratación. Si los agentes contienen bórax o perborato, éstos se mezclan al polvo secado térmicamente. Los tensiuros sintéticos del tipo de los sulfatos o los sulfonatos contienen por lo general como sustancia acompañante pequeñas cantidades, insignificantes para la formulación, de sulfato sódico. Sobre la presencia de este sulfato sódico se advierte, en las líneas del Na_2SO_4 de las tablas de los Ejemplos; con el signo "+".
- 5.
- 10.

- Los ingredientes salinos contenidos en los agentes de los ejemplos (tensiuros salinos, otras sales orgánicas y asimismo sales inorgánicas) se hallan en forma de sales sódicas, mientras no se advierta expresamente otra cosa. Las designaciones y abreviaturas que se utilizan significan:
- 15.

- "ABS": La sal de un ácido alquilbencensulfónico con 10 a 15, y preferentemente 11 a 13, átomos de carbono en la cadena alquílica, obtenido por condensación de olefinas terminales de cadena lineal con benceno y sulfonación del alquilbenceno así originado.
- 20.

- "Sulfonato de alcano": Un sulfonato obtenido por la vía de la sulfoxidación a partir de parafinas con 12 a 16 átomos de carbono.
- 25.

"Sulfonato de Es-éster": Un sulfonato obtenido por sulfonación con SO_3 a partir del éster metílico de un ácido endurecido de grasa de sebo.

"Sulfonato de olefina": Un sulfonato obtenido a par-

407723



5. tir de mezclas de olefinas con 13 a 18 átomos de carbono, por sulfonación con SO_3 e hidrólisis con lejía del producto de la sulfonación, y que está constituido en esencia por sulfonato de alquono y sulfonato de oxialcano, pero que contiene además pequeñas cantidades de disulfonatos.

10. "Sulfato de KA" y "Sulfato de TA": Las sales de alcoholes grasos sulfatados, fundamentalmente saturados, hechos por reducción de ácido de grasa de coco y respectivamente de ácido de grasa de sobo.

15. "Sulfato de KA-AO", "Sulfato de TA-AO" y "Sulfato de OA-AO": Los productos sulfatados de adición de 2 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol de grasa de coco, de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol de grasa de coco y respectivamente de 2 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol olefílico.

20. "Jabones": Procedían de mezclas de ácidos grasos con índice yodimétrico de 7 a lo sumo y cuya composición se hallaba dentro de la formulación siguiente: 0 a 20% en peso de C_{12} , 0 a 15% en peso de C_{14} , 5 a 40% en peso de C_{16} , 5 a 70% en peso de C_{18} , 0 a 20% en peso de C_{20} , 0 a 80% en peso de C_{22} ; la acción represora de la espuma que tienen estos jabones se incrementa a medida que aumenta el número medio de átomos de carbono.

25. "OA + 5 AO", "OA + 10 AO" y "KA + 20 AO": Los productos de adición de óxido de etileno (AO) a alcohol olefílico industrial (OA) y respectivamente a alcohol de coco (KA); las cifras caracterizan la cantidad molar de óxido de etileno adicionado a 1 mol de alcohol.

407723



"KA + 9 AO +12 PO": Un no iónico obtenido mediante reacción de 1 mol de "KA + 9 AO" con 12 moles de óxido de propileno.

5. "NTA", "EDTA" y "HEDP": Las sales del ácido nitrilo-triacético, del ácido etilendiaminotetraacético y del ácido hidroxietandifosfónico.

"Perborato": Un producto que contiene alrededor del 10% de oxígeno activo y que presenta la composición aproximada $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

10. "CMC": La sal de la carboximetilcelulosa.

En concepto de "sal polimérica" se utilizó un polímero de peso molecular 4 000 aproximadamente, obtenido por polimerización de anhídrido 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-epoxi-ftálico y que se había hidrolizado y convertido en la sal disódica. "Mezcla de sal polimérica" significa, en la tabla I, el polímero mencionado antes en mezcla con otras substancias estructurales (se dan más detalles antes de la tabla I).

15.

Los agentes cuya composición se describe en los Ejemplos 1 a 7 se destinan con preferencia a las aplicaciones siguientes:

20.

Ejemplo 1: Limpiadores para las industrias del metal.

Ejemplo 2: Limpiadores para la industria de la alimentación. (Unos y otros se preparan por mixturación de los ingredientes pulverulentos)

25.

Ejemplo 3: Agente para lavado en ebullición, de espuma reprimida.

Ejemplo 4: Producto de espuma intensa, utilizable también como agente para lavado fino.



Ejemplo 5: Agente de remojo.

(Todos preparados mediante pulverización térmica).

5. Ejemplo 6: Agente de remojo (preparado por rociadura del no iónico sobre la mezcla de los ingredientes en polvo).

Ejemplo 7: Limpiador para materiales distintos de los textiles, utilizable también en el lavado doméstico (secado térmicamente).

10. Para los agentes según los Ejemplos 1, 2 y 5 a 7, las indicaciones cuantitativas respecto a las sales poliméricas se refieren al producto técnicamente puro; para los agentes según los ejemplos 3 y 4, las indicaciones cuantitativas respecto a las sales poliméricas se refieren tanto a la sal polimérica técnicamente pura como a mezclas en partes iguales, en peso, de esta sal polimérica con las sustancias estructurales siguientes:

20. a) una sal de un ácido polihidroxipolicarboxílico de grado de polimerización medio 40 y relación molar de COOH : OH = 7,3, la cual se obtiene de manera conocida, mediante tratamiento con hidróxidos alcalinos según Cannizzaro, eventualmente en presencia de formaldehído, a partir de acroleína polimerizada;

b) Na_2SiO_3 ;

c) citrato sódico;

d) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

407723



Tabla I

Ingredientes	% en peso de ingrediente en el agente según el Ejemplo						
	1	2	3	4	5	6	7
5. ABS	5,0	2,0	7,8	20,0	4,0		20,0
sulfato de KA-AO							3,0
jabón OA + 10 AO			3,5				
			2,6			4,0	
10. sal polimérica (mezcla)	30,0	25,0	42,5	40,0	33,0	60,0	10,0
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$						10,0	
EDTA			0,3				
HEDP						0,3	
15. perborato			26,2	30,0			
NaOH	30,0	48,0					
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3,3\text{SiO}_2$	20,0	15,0	3,8		3,0	6,0	
Na_2CO_3					40,0		
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$							5,0
20. Na_2SO_4	15,0	10,0	12,1	10,0	15,0	18,5	62,0
MgSiO_3					5,0		
CMC			1,2			1,2	

25. Los agentes descritos en los Ejemplos 8 a 20 (excepto el que en el Ejemplo 11 se prepara mediante secado por pulverización) están destinados preferentemente a los empleos siguientes:

Ejemplo 8: agente de remojo o de lavado previo

Ejemplos 9 a 11 y 13 a 17: Detergentes para toda cla-

407723



se de lavado, y en particular agentes de lavado hirviendo blanqueadores

Ejemplos 12 y 18: detergentes para ropa de color

Ejemplos 19 y 20: agentes para lavado fino.

5. Los agentes para lavado hirviendo, de una parte, y los agentes para lavado de la ropa de color y de lavado fino, de otra parte, se distinguen (lo que no es reconocible en las formulaciones anteriores) por la presencia o ausencia de aclaradores para el algodón y/o la poliamida y/o el poliéster.
10. En concepto de inhibidor de la espuma se utilizó una mezcla de un 45% de una di-(alquilamino)-monoclorotriacina y un 55% de una N-N'-N"-trialquilme-lamina. En todos estos derivados triacínicos, los radicales alquílicos se hallaban en forma de una mezcla de homólogos con 8 a 18 átomos de carbono. Con resultado igualmente satisfactorio fue posible emplear también el derivado monoclorotriacínico o la trialquilme-lamina. Siempre que los productos descritos contuvie-
15. ron sulfatos o sulfonatos sintéticos junto con jabón, fue posible utilizar los otros inhibidores de la espuma no tensiúricos que se citan en la descripción, como, por ejemplo, el aceite de parafina o la parafina. Para componer los preparados, se disolvió el inhibidor de la espuma utilizando en un disolvente orgánico a propósito o,
20. por medio de una boquilla, se le roció en estado fundido sobre el preparado pulverulento en movimiento.
- 25.
-

407723



Tabla III

Ingredientes	% en peso de ingrediente en el agente según el Ejemplo						
	14	15	16	17	18	19	20
5. ABS	9,4						
sulfonato de alcano			7,0				
sulfonato de Ps-éster		8,0					
10. sulfonato de olefina				9,4			18,5
sulfato de KA	1,8	3,4	1,2			1,7	3,9
sulfato de TA	0,6			3,5		1,7	
sulfato de KA-AO	2,2				2,8		9,2
15. sulfato de TA-AO						8,6	
sulfato de OA-AO					6,7		
jabón	6,4	11,4	6,8	10,8	7,9	4,7	
OA + 5 AO		3,1			7,9		
OA + 10 AO			2,7	4,9			
20. inhibidor de la espuma			0,6			0,9	1,1
25. Sal polimérica	32,1	35,7	40,0	30,5	36,8	35,5	40,6
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$							13,5
NTA	11,1						
EDTA	0,3	0,4	0,5	0,5	1,2		
Perborato	26,6	30,8	27,0	30,4	24,5		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	5,5	4,9	6,0	4,9	4,3	4,2	
Na_2CO_3			5,0				



5.

MgSiO ₃	2,2			3,5			
CMC	1,8	2,3	1,2	1,6	1,8	1,5	2,1
Na ₂ SO ₄			2,0		6,1	41,2	11,1
H ₂ O							

Ejemplos 21 y 22

Agentes para lavado previo, que permiten una desinfección extensa, aunque no completa, aún a temperaturas hasta 60°C:

	<u>Ejemplos 21</u>	<u>Ejemplo 22</u>
10.	13,7	10,0 % en peso de ABS, sulfonato de alcano o sulfonato de olefina,
	7,0	5,0 % en peso de jabón,
15.	0,5	0,5 % en peso de inhibidor de la espuma,
	60,0	20,0 % en peso de sal polimérica,
	0,0	24,5 % en peso de Na ₂ CO ₃ ,
	4,0	9,0 % en peso de NaOH (para la neutralización del fenol)
20.	13,8	30,0 % en peso de o-fenilfenol, pentaclorofenol o sus mezclas y
	1,0	1,0 % en peso de Na ₂ SO ₄ .

25.

Ejemplo 23

Agente de enjuague final para ropa lavada, antimicrobiano y blanqueante, que al mismo tiempo disuelve las incrustaciones en la fibra, y particularmente las incrustaciones calcáreas:



- 30,0% en peso de perborato,
- 30,0% en peso de sal polimérica,
- 15,0% en peso de Na_2CO_3 ,
- 2,6% en peso de éter 2-hidroxi-2',4,4"-tricloro-difenílico,
- 5. 8,0% en peso de MgSiO_3 y
- 14,4% en peso de Na_2SO_4 .

Ejemplo 24

10. Agente para el lavado de la vajilla en los lavavajillas industriales y domésticos:

- 55,0% en peso de sal polimérica,
- 42,0% en peso de metasilicato sódico de la composición $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,75 \text{SiO}_2$,
- 15. 1,0% en peso de OA + AO y
- 2,0% en peso de dicloroisocianurato potásico.

Ejemplo 25

20. Como agente desinfectante para la limpieza de las superficies sirve una solución al 25% de una mezcla de:

- 40,0% en peso ABS,
- 48,0% en peso de sal polimérica y
- 12,0% en peso de éter 2-hidroxi-2',4,4'-tricloro-difenílico,
- 25. en una mezcla de 0,2% de esencia de perfume, 10% de isopropanol y 89,8% de agua.

Los agentes de lavado, de enjuague y de limpieza preparados según este invento que se han descrito en los Ejemplos tienen buen poder detergente y limpiador, tan bueno o mejor que el de los respectivos prepa-

407723



- rados a base de tripolifosfato. A causa de la excelente capacidad de complejación de las sales poliméricas respecto a los iones alcalinotérreos, las ventajosas propiedades de los preparados conformes a este invento se revelan sobre todo en el lavado y la limpieza con agua dura. Además, las sales poliméricas utilizables según este invento prácticamente no son higroscópicas, lo que tiene gran importancia para la estabilidad en almacenamiento y el comportamiento de los preparados pulverulentos en el derrame.
- 5.
- 10.

- Si en estos preparados se reemplaza la sal disódica del polímero obtenible mediante polimerización del aducto de furano/anhidrido maleico por la sal de un producto con peso molecular de 3 000 aproximadamente, preparado mediante copolimerización directa de anhidrido maleico y furano en la relación molar de 1:1, se llega a resultados semejantes.
- 15.

- Si los agentes provistos de perborato, y en particular los utilizables a temperaturas inferiores a 80°C (agentes de enjuague final), se tratan con activadores para los percompuestos (por ejemplo, con tetraacetilglicolurilo, tetracetilmetilendiamina o tetraacetil-otilendiamina), se obtiene un buen efecto de blanqueo aún a temperaturas de 20 a 70°C.
- 20.

25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

- 1.- Procedimiento para la preparación de agentes

407723



- de lavado, de aclarado y de limpieza, caracterizado por convertirse un copolimerizado de cantidades molares aproximadamente iguales de anhídrido maleico y furano con una base en la sal polimérica, soluble en agua, de peso molecular 300 a 20.000, y preferentemente de 500 a 5.000, capacitada para la formación de complejos con materiales alcalinotérreos, y combinarse 5 a 95 % en peso de esta sal polimérica junto con 95 a 5 % en peso de otros aditivos usuales de los agentes de lavado, de aclarado y de limpieza, en particular sustancias orgánicas o inorgánicas de acción detergente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse

- 5 a 30 % en peso de la sal polimérica según la reivindicación 1 con
- 10 a 30 % en peso de silicatos alcalinos,
- 10 a 80 % en peso de álcalis cáusticos y
- 0 a 10 % en peso de tensiuros.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse

- 5 a 95 % en peso, y preferentemente 10 a 80 % en peso, de la sal polimérica según la reivindicación 1 con
- 0 a 80 % en peso, y preferentemente 5 a 40 % en peso, de un componente tensiúrico constituido por tensiuros aniónicos y/o anfóteros y/o no iónicos,
- 0 a 95 % en peso, y preferentemente 20 a 90 % en peso, de otras sustancias estructurales inorgáni-

407723



- cas y/o orgánicas, así como, eventualmente, de un componente de blanqueo, y
0 a 30 % en peso, y preferentemente 1 a 25 % en peso, de otros ingredientes usuales.
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por combinarse
5 a 95 % en peso, y preferentemente 10 a 92 % en peso, de la sal polimérica según la reivindicación 1 con
10. 5 a 50 % en peso, y preferentemente 8 a 40 % en peso, de un componente tensiúrico constituido fundamentalmente por tensiuros aniónicos y/o anfóteros y/o no iónicos, así como, eventualmente, por una o más de las sustancias siguientes:
15. 0 a 10 % en peso, y preferentemente 0,5 a 8 % en peso, de estabilizadores de la espuma y
0 a 10 % en peso, y preferentemente 0,5 a 8 en peso, de estabilizadores de la
20. espuma no tensiúricos,
0 a 90 % en peso, y preferentemente 5 a 82 % en peso, de sustancias estructurales inorgánicas y otras orgánicas, así como, eventualmente, de componentes de blanqueo, y
25. 0 a 30 % en peso, y preferentemente 1 a 15 % en peso, de otros componentes usuales, como, por ejemplo, arrastradores de la suciedad, suavizadores textiles, agentes antimicrobianos, enzimas, aclaradores ópticos, colorantes, perfumes y agua.

407723



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse

- 5 a 90 % en peso de la sal polimérica según la reivindicación 1 con
- 5. 5 a 95 % en peso de silicatos alcalinos solubles en agua,
- 0 a 20 % en peso de hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos,
- 0 a 10 % en peso de tensiuros no iónicos de poca espuma y
- 10. 0 a 25 % en peso de otros ingredientes usuales de los agentes para el lavado de la vajilla, como, por ejemplo, compuestos de cloro activo, enzimas, complejadores para metales pesados,
- 15. colorantes y perfumes.

6.- Procedimiento para la preparación de agentes de lavado, de aclarado y de limpieza.

- 20. Según se declara y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 46 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Octubre de 1972.

p.a.

p.p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE R. NIETO

fm.

