



13 MAR 1975

412583

412583

P- 53.238

MS-P 277/Spain  
Div.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. <sup>2</sup> : e11D // C08G

F. E. 24-4-75

Para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de DOW CORNING LIMITED

entidad británica

establecida en 12 Whitehall, Londres SW1A 2DZ, Inglaterra

por: "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR O EVITAR LA FORMACION DE  
ESPUMA EN UN MEDIO ACUOSO"

(Clase Internacional C11d)

412583

13



La presente invención se refiere a una sustancia de control de espuma y a un método para preparar tal sustancia. La invención se refiere también a una composición detergente que contiene dicha sustancia de control de es-  
5 puma.

El uso de composiciones detergentes en forma de polvo para el lavado de telas sucias es ahora bien conocido y ampliamente practicado. Sin embargo, las composiciones de este tipo pueden originar una excesiva formación  
10 de espuma cuando son usadas en máquinas lavadoras automáticas. Tal formación de espuma no solo interfiere con el eficaz lavado de las telas, sino que también origina rebose e inundación de la máquina.

Se ha propuesto superar esta tendencia a la ex-  
15 cesiva formación de espuma por modificación de la fórmula ción detergente, o por inclusión, en el agua de lavado, de una sustancia que suprima la formación de espuma en sistemas acuosos. Uno de tales métodos que ha sido pro-  
20 puesto comprende incluir en la composición detergente una sustancia supresora de la espuma, que está encapsulada en un material orgánico. Sin embargo, las propuestas co-  
nocidas para reducir la excesiva formación de espuma en composiciones detergentes han tenido ciertas desventajas asociadas con ellas. Por tanto, ha existido la necesidad  
25 de unos medios mejorados para superar el problema antes

412583

13



expuesto.

Se ha descubierto ahora que el tripolifosfato  
sódico que tiene sobre su superficie un antiespumante de  
silicona es un agente eficaz de control de espuma en com-  
5 posiciones detergentes de los tipos en polvo o granular.

Por tanto, la invención proporciona una sustan-  
cia de control de espuma que comprende tripolifosfato só-  
dico, en polvo o granular, que tiene sobre su superficie  
una composición antiespumante que contiene organopolisilo-  
10 xano.

En la preparación de la sustancia de control de  
espuma de la invención se puede emplear cualquier composi-  
ción que contenga organopolisiloxano que sea eficaz para  
controlar la formación de espuma en medios acuosos. Una  
15 amplia diversidad de tales composiciones es conocida y  
está descrita, por ejemplo, en las memorias descriptivas  
de las patentes británicas nº 689.306, 859.329, 1.020.022,  
1.051.687, 1.051.688, 1.079.832 y 1.110.207. Normalmente  
son materiales viscosos tipo pasta o emulsiones acuosas.

20 En general, la composición antiespumante comprende un dior-  
ganopolisiloxano en mezcla con de aproximadamente 1 a  
aproximadamente 10 % de su peso de una carga finamente di-  
vidida de gran área superficial, por ejemplo sílice recu-  
perada de humos o precipitada, u óxido de aluminio recupe-  
25 rado de humos. El componente diorganopolisiloxano tiene

412583



usualmente una viscosidad a 25° C comprendida entre 50 y 5.000 cs. Sin embargo, también se pueden usar diorganopolisiloxanos que tienen una viscosidad fuera de este intervalo.

5 Los radicales orgánicos unidos al silicio en el organopolisiloxano son usualmente radicales metilo. Sin embargo, el organopolisiloxano puede contener también otros radicales orgánicos, por ejemplo radicales alcoholo, alquenilo, arilo, aralcoholo y alcarilo tales como etilo,  
10 propilo, octilo, tetradecilo, fenilo, bencilo y 2-fenilpropilo, o radicales aminoalcoholo, según se describe en la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.050.996. Cuando hay radicales distintos del metilo presentes, preferiblemente constituyen menos de aproximadamente el 50 %  
15 del total de radicales unidos al silicio en el diorganopolisiloxano.

El diorganopolisiloxano empleado en la composición antiespumante puede estar o no estar interrumpido en el extremo. Así, puede estar terminado, por ejemplo, con  
20 radicales hidroxilo, o puede haber sido interrumpido en el extremo con radicales triorganosiloxano, por ejemplo radicales trimetilsiloxi, fenildimetilsiloxi o dimetilvinilsiloxi.

Son preferidas para uso en la presente invención  
25 las composiciones antiespumantes basadas en o que contie-

412583



nen dimetilpolisiloxanos y una sílice de gran área superficial. Entre las composiciones antiespumantes preferidas están aquellas que comprenden una mezcla de 94 a 98 % en peso de dimetilpolisiloxano, y de 2 a 6 % en peso de una sílice que tenga un área superficial de al menos 50 m<sup>2</sup>/g. También se incluyen en el grupo de composiciones antiespumantes preferidas aquellas que comprenden una sílice, un dimetilpolisiloxano y un diorganopolisiloxano que contiene radicales metilo, etilo y 2-fenilpropilo unidos al silicio, estando presente la sílice en proporción de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso total de diorganopolisiloxano.

Además del componente organopolisiloxano, la composición antiespumante de silicona puede contener otros ingredientes, por ejemplo inhibidores del crecimiento de moho, agentes emulsificantes y copolímeros resinosos de unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub> y SiO<sub>2</sub>, como se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva de la patente británica n<sup>o</sup> 1.110.107.

La preparación de la sustancia de control de espuma de la invención se puede conseguir fácilmente mezclando entre sí el tripolifosfato sódico y la composición antiespumante que contiene organopolisiloxano. La mezcla se efectúa convenientemente usando un mezclador de cinta, pero también se pueden usar otras técnicas y equipo de

412583

13



mezcla.

Un método preferido para preparar la sustancia de control de espuma comprende mezclar tripolifosfato sódico anhidro con una emulsión acuosa del antiespumante que contiene organopolisiloxano. Las proporciones relativas de emulsión y tripolifosfato sódico empleadas dependerán del contenido de ingrediente activo, es decir, organosiloxano antiespumante, en la emulsión, y de la proporción de composición antiespumante deseada en la sustancia de control de espuma. El contenido de ingrediente activo en la emulsión no es crítico, pero está comprendido muy convenientemente entre 10 y 40 %, basado en el peso total de la emulsión. Muy preferiblemente, se usa la emulsión suficiente para justamente hidratar el tripolifosfato sódico. Normalmente ello implica la absorción de aproximadamente 6 moles de agua por mol de tripolifosfato sódico. Si se desea, la proporción de agua añadida como emulsión puede ser menor que la requerida para hidratar completamente el tripolifosfato sódico. Alternativamente, la proporción de agua añadida puede estar en exceso respecto a la requerida para la hidratación. Sin embargo, en este caso puede ser necesario someter la mezcla resultante a secado y desmenuzamiento, para alcanzar propiedades de libre fluencia. Desde luego, se entenderá que la proporción de agua añadida no debe ser

412583



tan grande que pase a solución el tripolifosfato sódico.

Por tanto, en el ámbito de la invención se incluye un procedimiento para preparar una composición de control de espuma, que comprende poner en contacto tripolifosfato sódico anhidro con una emulsión acuosa de una composición antiespumante que contiene organopolisiloxano.

Además de la conveniencia de preparación de la sustancia de control de espuma, el uso de una emulsión también parece ser ventajoso en cuanto que se ha hallado que reduce la tendencia a la formación de nata en el uso.

La proporción de composición antiespumante que contiene organopolisiloxano, presente sobre la superficie del tripolifosfato sódico, puede ser variada entre amplios límites. Para inclusión en composiciones de polvo detergente, la sustancia de control de espuma se prepara deseablemente como polvo de libre fluencia. Para conservar la naturaleza de libre fluencia del producto, la proporción de composición antiespumante no debe exceder, preferiblemente, de aproximadamente el 60 % en peso, basado en el peso del tripolifosfato sódico, es decir, aproximadamente 37 partes de composición antiespumante por 63 partes de tripolifosfato sódico. Muy preferiblemente, la proporción de composición antiespumante presente en la sustancia de control de espuma es de aproximadamente 10 a aproximada-



mente 55 % en peso, basado en el tripolifosfato sódico.

Las sustancias de control de espuma de la invención son útiles como agentes de control de espuma en sistemas acuosos. En particular, pueden ser incorporadas en composiciones detergentes del tipo de polvo, donde actúan controlando la cantidad de espuma generada durante el lavado. Tales composiciones detergentes son bien conocidas, y típicamente comprenden, en peso, aproximadamente de 10 a 25 % de agente tensioactivo orgánico, por ejemplo una sal sódica de un alcohilarilsulfonato o de un sulfato de un alcohol primario de cadena recta, por ejemplo dodecylbencenosulfonato sódico y laurilsulfonato sódico, y aproximadamente de 25 a 50 % de un fosfato inorgánico, por ejemplo tripolifosfato sódico. Normalmente también están presentes en las composiciones detergentes otros ingredientes tales como agentes blanqueadores, abrillantadores ópticos, tintes y perfumes.

La proporción de sustancia de control de espuma que puede ser empleada en las composiciones detergentes no es estrechamente crítica, y puede ser variada entre amplios límites, por ejemplo hasta 50 % en peso de la composición total. La proporción realmente empleada dependerá, por ejemplo, del contenido de composición anti-espumante presente en la sustancia de control de espuma, y del grado de supresión de espuma deseado. Se ha hallado

412583

73



que la presencia de hasta 5 %, preferiblemente de 1 a 4 %, en peso de una sustancia de control de espuma que contenga aproximadamente de 10 a 35 % en peso de composición antiespumante de un control de espuma satisfactorio, con un polvo detergente comercial típico.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos 2 a 5, las composiciones detergentes fueron ensayadas en una máquina lavadora automática Phillips Autostar, de carga frontal, empleando un ciclo de 90 min. durante el cual la temperatura del agua se elevó de 25 a 90° C. La composición detergente se empleó en proporción de 4 g. por litro de agua.

Ejemplo 1

Una mezcla de 5 % en peso de una sílice recuperada de humos, que tenía una proporción entre superficie específica y peso de 140 m<sup>2</sup>/g., y 95 % en peso de un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (aproximadamente 1.500 cs de viscosidad a 25° C) fué emulsificada en agua usando técnicas usuales. La emulsión del tipo aceite en agua así obtenida contenía 30 % en peso de la mezcla de sílice/polidimetilsiloxano.

Luego se mezclaron a fondo 40 partes en peso de la emulsión con 60 partes en peso de un tripolifosfato sódico granular anhidro. El producto resultante fué un



polvo de libre fluencia que era un eficaz agente de control de espuma para sistemas acuosos espumantes.

El polvo fué mezclado, en proporción de 1,5% en peso, con composiciones detergentes en polvo que tenían la siguiente formulación:

5

Dodecibencenosulfonato sódico	12% en peso
Tripolifosfato sódico	40% en peso
Silicato sódico	6% en peso
Carboximetilcelulosa	1% en peso
10 Reforzador de espuma (monoetanolamida del ácido de coco)	2% en peso
Perborato sódico	20% en peso
Abrillantador óptico y agua	5% en peso
Sulfato sódico	5% en peso

15

La composición fué añadida a agua en cantidad de 4 g por litro, y la solución fué agitada durante 1 hora a 70°C. En la duración de este periodo no tuvo lugar acumulación excesiva de espuma, y no hubo formación perceptible de nata en la superficie.

20

#### Ejemplo 2

25

Se preparó una composición antiespumante mezclando 6 partes en peso de sílice recuperada de humo con 94 partes en peso de un polidimetilsiloxano interrumpido en los extremos con trimetilsiloxi, que tenía una viscosidad de

412583



1000 cs a 25°C.

Se mezclaron 30 partes en peso de la composición tipo pasta así obtenida con 70 partes en peso de tripoli-fosfato sódico granular anhidro, dando una composición de libre fluencia. Esta composición fué eficaz como agente  
5 de control de espuma en sistemas acuosos.

La composición de control de espuma fué añadida en proporción de 2% en peso a la composición detergente descrita en el ejemplo 1. Cuando se ensayó en una máquina  
10 lavadora automática, no tuvo lugar acumulación excesiva de espuma.

### Ejemplo 3

Se preparó una composición antiespumante ciza-llando durante 3 horas, a 175°C, una mezcla de 3 partes en  
15 peso de una sílice que tenía una superficie específica de aproximadamente 225 m<sup>2</sup>/g, y 97% en peso de un polidiorganosiloxano que tenía una viscosidad de aproximadamente 1500 cs a 25°C, una proporción entre metilo y silicio de  
20 aproximadamente 1:1, una proporción de etilo a silicio de aproximadamente 0,8:1, y una proporción de 2-fenilpropilo a silicio de aproximadamente 0,2:1.

Se mezclaron 35 partes en peso de la composición tipo pasta así obtenida con 65 partes en peso de tripoli-fosfato sódico anhidro, dando un polvo de libre fluencia.  
25

412583



El polvo fué un eficaz agentes de control de espuma para sistemas acuosos, Cuando fué incorporado en el polvo detergente descrito en el ejemplo 1, a un nivel de 4% en peso, evitó la excesiva acumulación de espuma. A menores niveles de adición, el agente de control de espuma fué también eficaz para controlar la formación de espuma en un polvo detergente "poco espumante" del comercio.

Ejemplo 4

Se preparó una composición tipo pasta mezclando 88 partes en peso de un polidimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi, que tenía una viscosidad de 1000 cs a 25°C, 10 partes en peso de aerogel de sílice y 2 partes en peso de un copolímero resinoso de unidades  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  y  $\text{SiO}_2$  en el que la proporción entre las primeras y las últimas unidades estaba comprendida entre 0,6:1 y 1,2:1.

La composición fué emulsificada en agua usando técnicas usuales de emulsificación, conteniendo la emulsión aceite en agua obtenida 30 partes en peso de la composición.

Luego se mezclaron a fondo 40 partes en peso de la emulsión con 60 partes en peso de tripolifosfato sódico granular anhidro, dando un polvo de libre fluencia. El polvo fué eficaz como agente de control de espuma en sistemas acuosos.

412583



El polvo fué mezclado, en proporción del 1% en peso, con una composición detergente en polvo que tenía la siguiente formulación en peso:

5	Laurilsulfonato de alcoholo	24%
	Tripolifosfato sódico	38%
	Silicato sódico	6%
	Carboximetilcelulosa	2%
	Sulfato sódico	29%

10 Cuando el polvo detergente fué ensayado en una máquina lavadora automática, no tuvo lugar acumulación excesiva de espuma.

Ejemplo 5

15 Se preparó una composición de control de espuma mezclando, en peso, 65 partes de tripolifosfato sódico granular anhidro y 17,5 partes de cada una de las composiciones antiespumantes tipo pasta preparadas en los ejemplos 3 y 4. La composición resultante fué un polvo de libre fluencia.

20

El polvo fué incorporado, en cantidad de 1% en peso, en una composición detergente en polvo que tenía la siguiente formulación, en peso:

25	Dodecibencenosulfonato sódico	15%
	Tripolifosfato sódico	40%

5.3.73

412583

13



	Perborato sódico	20%
	Silicato sódico	6%
	Silicato de magnesio	0,5%
	Carbonato sódico	5%
5	Carboximetilcelulosa	1%
	Sulfato sódico	11,5%

10 Cuando el polvo detergente fué ensayado en una máquina lavadora automática, la espuma fué estabilizada a una altura de 12 cm.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 1 de Julio de 1971, bajo el Número 30964/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Procedimiento para reducir o evitar la formación de espuma en un medio acuoso, que comprende poner

5.3.73

412583

13



5 en contacto dicho medio acuoso con una composición de control de espuma que comprende tripolifosfato sódico en polvo o granular que tiene sobre su superficie una composición antiespumante que contiene organopolisiloxano.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición antiespumante está presente en cantidad de hasta 60% en peso, basado en el peso del tripolifosfato sódico.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, donde la composición antiespumante comprende un diorganopolisiloxano en mezcla con de 1 a 10% de su peso de una carga finamente dividida de gran superficie específica.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde la composición antiespumante comprende, en peso de 94 a 98% de dimetilpolisiloxano y de 2 a 6% de sílice que tiene una superficie específica de al menos 50 m<sup>2</sup>/g.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde la composición antiespumante comprende un dimetilpolisiloxano, diorganopolisiloxano en el que los radicales orgánicos unidos al silicio son metilo, etilo y 2-fenilpropilo, y una sílice finamente dividida, de gran superficie específica.

25

5.3.73

- 15 -

SPS

41258 313



6ª.- Procedimiento para reducir o evitar la formación de espuma en un medio acuoso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 MAR. 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Lizasoain  
Per Fedem

5.3.73  
MTR.

- 16 -