

430881

Int. Cl. C11D 1/68, 3/37

PATENTE DE INVENCION

ES 4760

~~Int. Cl. C05C, C11D  
C~~

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES AMORTIGUADORES DE ESPUMA.

*Solicitante:* HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

5 Ya se conocen agentes de lavado y de limpieza de débil formación de espuma que, como sustancia activa de lavado, contienen sustancias de lavado no iónicas del tipo poliglicoléter, especialmente productos de etoxilación de alcoholes y alquilfenoles de alto peso molecular.

La formación de espuma de estos compuestos es sin embargo frecuentemente aún demasiado grande para un empleo en las máquinas de lavado de tambor automáticas y en las máquinas para el lavado de vajillas. Mediante la adición de agentes amortiguadores de la espuma conocidos, por ejemplo, ácidos grasos con más de 13 átomos de carbono, así como de sus jabones alcalinos, siliconas u otros inhibidores de la espuma insolubles en agua, que en la mayoría de los casos contienen varios restos de hidrocarburo de cadena larga enlazados a través de nitrógeno, oxígeno o azufre, y que debido a esto presentan un carácter grasosos, no se resuelven satisfactoriamente todos los problemas. Los ácidos grasos o bien jabones de alto peso molecular actúan solo contra los agentes tensioactivos del tipo sulfonato y además dependen de la dureza del agua empleada para la preparación de la solución de limpieza. En las lavanderías industriales o en los agentes de lavado de vajillas, que generalmente se cargan con agua desendurecida son ampliamente ineficaces. Las siliconas son poco adecuadas para los agentes de lavado y de limpieza, ya que pueden producir una hidrofobización de los objetos limpiados y solo con dificultad se pueden volver a retirar del sustrato. Los inhibidores de espuma insolubles en agua de carácter grasoso pierden parcialmente su eficacia cuando son incorporados en concentrados líquidos o durante un proceso de elaboración se agregan a los preparados de agentes de lavado pastosos usuales y se secan con estos por secado por pulverización.

La invención se refiere, por lo tanto, a la obtención de un agente amortiguador de espuma adecuado para su empleo en agentes de enjuague, lavado y limpieza, caracte-

rizado porque 20 a 28 moles de óxido propilénico se adicionan a un mol de poliglicerina cuyo grado de polimerización medio asciende a 3 - 3.

5 Para la obtención de poliglicerinas propoxiladas se parte de poliglicerinas con un grado de polimerización medio de 3 a 8. Estas poliglicerinas pueden contener también proporciones de glicerina sin polimerizar. Las poliglicerinas se hacen reaccionar, preferentemente sin el empleo de disolventes o de diluyentes, directamente con óxido propilénico en presencia de catalizadores ácidos o básicos. La reacción se puede efectuar a temperaturas de 150 a 230°C, preferentemente de 170° a 200°C, trabajándose bajo exclusión de oxígeno del aire presión normal o preferentemente en un autoclave bajo aplicación de presión. Como catalizadores son adecuados los compuestos alcalinos, por ejemplo, los hidróxidos o alcoholatos, especialmente los metilatos del sodio o del potasio, además también los compuestos ácidos, especialmente los ácidos Lewis, tales como borotri fluoruro-eteratos. La cantidad de los catalizadores asciende a 0,01 a 1 % en peso, preferentemente 0,05 a 0,5 % en peso, referido a la cantidad de sustancia a emplear.

15 Los productos de adición de poliglicerina-óxido propilénico según la presente invención son insolubles en agua, y, por lo tanto, no muestran ningún punto de enturbiamiento. Se puede, sin embargo, indicar un índice tritración de enturbiamiento (TTZ) que se determina de la manera siguiente: 0,5 g de la sustancia a comprobar se disuelven en 9,5 g de isopropanol y a 30°C se mezcla con agua hasta que se forma un enturbiamiento permanente. El TTZ se calcula como sigue:

$$\text{TTZ} = \frac{\text{Peso molecular isopropanol} \cdot \text{cc de agua}}{\text{Peso molecular del agua} \cdot \text{peso de isopropanol}}$$

$$\text{TTZ} = 0,351 \text{ cc de agua}$$

5 Los productos de adición de poliglicerina-óxido propilénico adecuados muestran un TTZ de 5 10.

10 Si se sigue la amortiguación de la espuma en dependencia del número de grupos de óxido propilénico (PrO) adicionados se aprecia que por debajo de 20 PrO el efecto es demasiado reducido. Aumenta grandemente en 20 PrO y alcanza en 22 a 24 PrO su máximo. Según aumenta el número PrO disminuye reducidamente el efecto. El óptimo de la amortiguación de espuma se alcanza con un contenido en PrO de 21 a 25. Tales compuestos se emplean con preferencia.

15 Las cantidades de poliglicerina propoxilada a emplear dependen del grado de la amortiguación de espuma deseada y de la cantidad o bien de la intensidad de espuma de las materias primas de lavado empleadas. En la práctica es suficiente una proporción de 0,5 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 3 % en peso, referido a los agentes de lavado y de limpieza.

20

25 En los agentes de lavado, enjuagado y de limpieza se trata de materias primas de lavado tensioactivas (tensioactivos), sustancias de armazón inorgánicas y orgánicas que actúan como formadoras de complejos o bien que ligan la dureza calcárea del agua, además, de alcalis de lavado, compuestos de efecto blanqueador, así como de sus mezclas con estabilizadores o bien activadores, agentes dispersadores de la suciedad, blanqueadores ópticos y demás agentes auxiliares y adicionales usuales.

30 Los agentes para el lavado de textiles pueden conte-

ner, además, otros aditivos amortiguadores de la formación de espuma, por ejemplo, ácidos grasos saturados o sus jabones de metal alcalino con 20 a 24 átomos de carbono.

A continuación se señalan ejemplos de recetas que se han acreditado especialmente en la práctica.

A. Agente de lavado busto

- 0,5 - 5 % de poliglicerina propoxilada
- 3 - 15 % de materia prima de lavado de sulfonato de la clase de los alquilbencenosulfonatos, olefinsulfonatos y n-alcano-sulfonatos
- 10 - 10 % de alquilpoliglicoléter (alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) ó alquilfenolpoliglicoléter (alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) con 5 a 15 grupos etilenglicoléter
- 15 - 0 - 5 % de jabón C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>
- 10 - 40 % de tripolifosfato pentasódico
- 0,1 - 40 % de una sustancia de armazón ligadora de iones alcalino-térreos de la clase de las sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos fosfónicos y ácidos policarboxílicos, así como de los poliacrilatos insolubles en agua.
- 20 - 1 - 5 % de silicato de sodio (Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>3</sub> = 1:2 a 1:3,5)
- 10 - 35 % de tetrahidrato de perborato sódico
- 25 - 0 - 5 % de enzimas
- 0,05 - 1 % de un blanqueador óptico de la clase de los derivados de ácido diaminoestilbendisulfónico
- 0,1 - 30 % de una sal inorgánica de la clase de los carbonatos, bicarbonatos, boratos, sulfatos y cloruros de metales alcalinos.
- 30

0,5 - 3 % de glicolato de celulosa sódica

B. Agente de lavado para servicios de lavandería (empleando agua desendurecida):

- 5 0,5 - 5 % de poliglicerina propoxilada
- 2 - 10 % como mínimo de una sustancia activa de lavado no iónica de la clase de los alquilpoliglicoléteres (alquilo  $C_{12}-C_{18}$ ) y de los alquilfenolpoliglicoléteres (alquilo  $C_8-C_{12}$ ) con 5 - 15 grupos etilenglicoléter
- 10 0 - 6 % de materia prima de lavado de sulfonato según la receta A
- 3 - 6 % de jabón de ácidos grasos  $C_{12}-C_{18}$
- 5 - 25 % de tripolifosfato pentasódico
- 15 10 - 50 % de sosa
- 5 - 30 % de silicato sódico ( $Na_2O:SiO_2=1:1$  a  $1:3,3$ ).
- 0,1 - 10 % de una sustancia de armazón ligadora de iones alcalino-térreos según la receta A
- 0 - 25 % de perborato sódico
- 20 0 - 4 % de silicato de magnesio
- 0,5 - 2 % de glicolato de celulosa sódica
- 0,05 - 1 % de agente blanqueador óptico según la receta A
- 0 - 20 % de sulfato sódico

25

C. Agente para el lavado mecánico de vajilla

- 0,5 - 5 % de poliglicerina propoxilada
- 0,1 - 5 % de alquilpoliglicoléter (alquilo  $C_{12}-C_{18}$ ) ó alquilfenolpoliglicoléter (alquilo  $C_8-C_{14}$ ) con 5 a 30 grupos de etileno y 5 a 30 grupos de propil-
- 30

englicoléter, o bien con 10 a 30 grupos de etil-  
englicoléter y un grupo acetal en posición final  
ó polipropilenglicoléter etoxilado ó etilendiamino-  
polipropilenglicoléter etoxilado con 20 a 250 gru-  
pos etileno y 10 a 100 grupos propilenglicoléter

- 5
- 35 - 75 % de trifosfato pentasódico
  - 1 - 40 % de silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:1$  a  $1:2$ )
  - 0 - 5 % de dicloroisocianurato potásico
  - 0 - 0,5 % de enzimas amilolíticas

10

D. Agente de aclarado para máquinas

- 0,5 - 5 % de poliglicerina propoxilada
- 10 - 40 % de como mínimo un derivado de poliglicoléter  
según la receta C
- 15 0 - 20 % de ácido cítrico
- 0,1 - 5 % de agente de conservación, bactericida
- resto agua, etanol

15

A) Obtención de los inhibidores de la espuma

20

Para la preparación de las poliglicerinas propoxila-  
das empleadas a continuación se procedió como sigue:

1 kg de poliglicerina se calentó, después de agregar 3 g  
de una solución de metilato sódico (1 g de metilato sódico  
en 2 g de metanol) en el autoclave a 180°C bajo atmósfera  
de nitrógeno y a una presión de 5 atmósferas se introdujo  
25 óxido propilénico hasta alcanzar el grado de propoxilación  
indicado. A continuación se desgasificó el producto redu-  
ciendo la presión (vacío) de 100 Torr. El producto final  
se pudo emplear sin ulterior tratamiento en los agentes de  
30 lavado y de limpieza.

B) Empleo

Ejemplos 1 - 3

5 Se emplearon 3 agentes de lavado secados por pulverización de la siguiente composición (en % en peso)

	1	2	3
n-dodecilsulfonato (sal sódica)	2,0	3,0	
Jabón C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> (sal sódica)	20,0	6,0	
10 Alcohol graso (C <sub>16-18</sub> ) (índice de yodo 50) con 5 EO	1,0	1,0	5,0
Alcohol de sebo con 12 EO	2,0	2,0	5,0
Tripolifosfato pentasódico	12,0	20,0	26,0
Sosa	25,0	15,0	25,0
15 Silicato sódico (Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>3</sub> = 1:3,3)	5,0	-	-
Metasilicato sódico (Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub> = 1:1)	-	20,0	25,0
Perborato sódico	18,0	18,0	-
Silicato de magnesio	2,0	2,0	2,0
Na-etilendiaminotetraacetato	0,3	0,3	0,3
20 Na-celulosaglicolato	1,2	1,3	1,2
Blanqueadores ópticos, aromatizantes	0,3	0,3	0,3
Agua	7,2	6,9	7,2
Sulfato sódico	1,0	1,2	-
Inhibidor de la espuma	3,0	3,0	3,0

25

La abreviación EO significa óxido etilénico adicionado. El inhibidor de la espuma se componía de una poliglicerina (índice OH = 1060, grado de polimerización 4,3) que se había reaccionado con 22 moles de óxido propilénico.

30

El TTZ ascendió a 7,35, la viscosidad a 20°C a 508 cP. El

perborato sódico y el aromatizante se mezclaron posteriormente con el agente secado por pulverización. Con este agente de lavado se lavaron en la máquina automática de lavado, con una capacidad de 7,5 kg de ropa, empleando agua desendurecida (0° dH) textiles de algodón (toallas de felpa, batas de laboratorio) que se habían ensuciado con 1 g de "suciedad sintética" por kg de material textil. Para el ensuciamiento se suspendieron 40 g de una mezcla de caolina al 64 % en peso, 3 % en peso de negro de óxido de hierro, 13 % en peso de hollín y 20 % en peso de grasa de la piel en un l litro de tetraclorocarbono y se pulverizó sobre las piezas a lavar. Por kg de ropa se emplearon 25 g de agente de lavado. La altura de la espuma se evaluó como sigue:

<u>Altura de la espuma</u>	<u>Nota</u>
ninguna espuma visible	0
1/4 de la mirilla	1
1/2 de la mirilla	2
3/4 de la mirilla	3
4/4 de la mirilla	4
Espuma en la tubuladura de carga	5
Salida de espuma	6

Los resultados se han resumido en dependencia de la temperatura de lavado en la tabla a continuación. En los ensayos comparativos A 1, A 2 y A 3 se había sustituido el inhibidor de la espuma por sulfato sódico, en los ensayos B 1, B 2 y B 3 por behenato sódico y en los ensayos C 1, C 2 y C 3 por aceite de parafina. Los resultados muestran la superioridad de los agentes de la presente invención.

Nota de espuma a

		40°C	60°C	80°C	95°C
	Ejemplo 1	0	0	0,5	1
	Comparación A 1	0	0,5	3	6
5	" A 2	0	0,5	2	5
	" A 3	0	0	1,5	5
	Ejemplo 2	0	0	1	2
	Comparación B 1	1	2	4	6
10	" B 2	1	2	3	5
	" B 3	1	1	3	5
	Ejemplo 3	0	0	0,5	0,5
	Comparación C 1	0	0,5	2	6
15	" C 2	0	0,5	2	5
	" C 3	0	0	2	5

Ejemplos 4 y 5

20 Se comprobaron dos limpiadores para máquinas automáticas de lavar vajilla de la siguiente composición (indicaciones en % en peso)

		4	5
	Tripolifosfato pentasódico	52	60
25	Metasilicato sódico	10	15
	Sulfato sódico	14	-
	Hidróxido sódico	-	10
	Sosa, calcinada	20	9
	Na-dicloroisocianurato	0,9	2,9
30	Aceite de parafina	0,1	0,1



- c) Poliglicerina + 25 PrO (ejemplo 7)
- d) Poliglicerina + 30 PrO (comparación)
- e) Poliglicerina + 100 PrO (comparación)

5

Se midió la altura de la espuma en mm después de 10 seg. de tiempo de enjuague y 1 minuto después de parar la máquina

Altura de la espuma

10

Ensayo    10 seg. de tiempo de enjuague    1 min. después de  
parar.

---

sin aditivo	200	95
a	35	15
b	20	5
c	20	5
d	22	6
e	25	10

15

El óptimo de la amortiguación de espuma se encuentra por lo tanto en la zona de 22 a 25 PrO.

20

NOTA

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre :  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES AMORTIGUADORES

30

DE ESPUMA; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de agentes amortiguadores de espuma, adecuados para su empleo en agentes de lavado de enjuague y de limpieza, caracterizado porque 20 a 28 moles de óxido propilénico se adicionan a un mol de poliglicerina cuyo grado de polimerización medio asciende a 3 - 8.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por mol de poliglicerina se adicionan 21 a 25 moles de óxido propilénico.

3.- Procedimiento para la obtención de agentes amortiguadores de espuma, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 OCT. 1974

HENKEL & CIE. GmbH.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

