



ESPAÑA

| | | | | |
|----|---------------------------------------|--------|----|----|
| 19 | ES | 475590 | 10 | AI |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION 30 NOV. 1978 | | | |

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 FEB. 1979

| | | | | | | |
|----|---------------|--|----|-------------------------|----|----------------------------|
| 20 | PRIORIDADES: | | 22 | FECHA | 23 | PAIS |
| 21 | NUMERO | | 22 | FECHA | 23 | PAIS |
| | P 27 53 680.7 | | | 2 de diciembre de 1.977 | | República Federal Alemana. |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C11D | | |

| | |
|----|---|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO PULVERULENTOS, CONTENIENDO POLIMEROS ORGANICOS DE SILICIO. |

| | |
|----|--|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | HENKEL KOMMANDITGESELLSHCAFT AUF AKTIEN. |

| | |
|--|--|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Düsseldorf, República Federal Alemana. |

| | |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Dr. Alexander Boeck, Dr. Peter Krings, Dr. Eduard Smulders. |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | GOMEZ ACEBO. |

Ya son suficientemente conocidos los agentes de lavado que tienen un contenido en polímeros de silicio orgánicos de efecto amortiguador de la espuma, a continuación denominados brevemente "siliconas". Ya se ha propuesto no agregar las siliconas durante la obtención de los polvos de lavado al preparado acuoso, sometidos al secado por pulverización en caliente, sino incorporable a continuación en el polvo de lavado terminado, ya que la pulverización simultánea de las siliconas frecuentemente conduce a un retroceso del efecto inhibidor de la espuma. Por otra parte presenta considerables dificultades técnicas el repartir las reducidas cantidades de silicona suficientes para una amortiguación suficiente de la espuma tan igualmente en la cantidad de polvo comparativamente grande de manera que se puedan obtener siempre resultados reproducibles. Estas dificultades se pueden evitar si las siliconas se aplican previamente sobre materiales de carga y esta mezcla previa se mezcla a continuación en seco con los demás componentes del polvo.

Si bien de esta manera se obtiene una distribución igualada del inhibidor de la espuma en el polvo, en la aplicación se demuestra que las siliconas modifican desventajosamente el comportamiento de humectación de la mezcla de polvo. Esta mayor humectación tiene como consecuencia que el polvo de lavado llenado en el depósito de enjuague de una lavadora casera ya al comenzar la entrada del agua se absorba con agua y forme una pasta más o menos compacta. Esta pasta se disuelve solo muy lentamente en el agua que sigue fluyendo de manera que después de terminar el proceso de enjuague aún se encuentran grandes cantidades residuales del mismo en el depósito de enjuague o bien en las tuberías de salida, y des-

pués de algún tiempo se forman incrustaciones sólidas.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para evitar las desventajas mencionadas. El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de agentes de lavado pulverulentos, conteniendo polímeros de silicio orgánicos, como agentes amortiguadores de la espuma, con propiedades de solubilidad mejoradas, mediante la mezcla de tres componentes pulverulentos, que se caracteriza porque

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- A) 1 parte en peso de un polvo secado por pulverización empleando gases calientes, libres de polímeros de silicio orgánicos, y percompuestos, conteniendo
- 5 hasta 30% en peso de como mínimo una sustancia activa de lavado aniónico y/o no iónica,
- 50 hasta 94% en peso de como mínimo una sustancia de armazón de la clase de los fosfatos, polifosfatos, silicatos, aluminosilicatos, carbonatos, sulfatos, policarboxilatos y fosfonatos, en forma de las sales de metal alcalino, así como
- 1 hasta 20% en peso de los demás componentes usuales en los agentes de lavado,
- B) 0,01 hasta 0,5 partes en peso de una mezcla previa pulverulenta, o bien granulada, obtenida por granulación de una o varias de las sustancias de armazón mencionadas bajo (A) con 1 hasta 10% en peso, referido a la mezcla previa, de polímeros de silicio orgánicos, se mezclan con
- C) 0,05 hasta 1 parte en peso de otra mezcla previa pulverulenta o bien granulada, obtenida por granulación de un percompuesto pulverulento y/o una o varias de las sustancias de armazón mencionadas bajo (A) con
- 3 hasta 25% en peso, referido al peso de la mezcla previa,

de como mínimo una sustancia activa de lavado que lleva grupos poliglicoléter no iónicos, compuesta como mínimo de un 40% en peso de un compuesto con 12 hasta 22 átomos de carbono en el resto hidrófobo, donde la proporción entre el número de los grupos etilenglicoléter y el número de los átomos de carbono en el resto hidrófobo asciende a 1:3 hasta 1:6,

entre sí de manera que el contenido total de la mezcla en polímeros de silicio orgánicos ascienda a un 0,05 hasta 1,6% en peso, y en la sustancia activa de lavado no iónica, que muestra la proporción de 1:3 hasta 1:6, de un 1 hasta 10% en peso.

El componente pulverulento (A) se obtiene en forma en sí conocida por secado por pulverización de preparados acuosos, conteniendo por lo general un 50 hasta 30% en peso de agua, mediante gases en circulación calientes, es decir, calentados a 200 hasta 320°C especialmente aire.

Los componentes contenidos en el componente (A) comprenden agentes tensioactivos de lavado, cuya proporción asciende a un 5 hasta 30, preferentemente un 10 hasta 25% en peso, sustancias de armazón cuya proporción asciende a un 50 hasta 94, preferentemente un 60 hasta 89% en peso y de más componentes usualmente contenidos en los agentes de lavado, cuya proporción asciende a un 1 hasta 20, preferentemente, un 2 hasta 20% en peso, quedando excluidas sin embargo las siliconas y además los percompuestos o bien los agentes de blanqueo que contienen cloro activo, los activadores de blanqueo, las enzimas y demás sustancias que no son estables bajo las condiciones de un secado por pulverización en caliente.

Agentes tensioactivos aniónicos adecuados para la preparación del componente (A) son aquellos del tipo sulfonato o sulfato, especialmente los sulfonatos alquilbencénicos, sulfonatos olefínicos, alcansulfonatos o ésteres de ácido α -sulfograso, sulfatos alquílicos primarios, así como los sulfatos de los alcoholes etoxilados, de alto peso molecular, que llevan 2 hasta 3 grupos de glicoléter. Entran además en consideración los jabones alcalinos de ácidos grasos de origen natural o sintético, por ejemplo, los jabones sódicos de los ácidos grasos de coco, de palma o de sebo y, siempre que se desee una amplia amortiguación de la espuma, también aquellos de ácidos grasos de aceite de corza o de pescado hidrogenados. Los agentes tensioactivos aniónicos se presentan preferentemente en la forma de las sales sódicas. Siempre que los mencionados compuestos aniónicos y zwitteriónicos posean un resto hidrocarburo alifático, éste deberá ser preferentemente de cadena recta y tener de 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono. En los compuestos con un resto hidrocarburo aralifático contienen las cadenas de alquilo, preferentemente sin ramificar, de 6 a 16, especialmente de 10 hasta 14 átomos de carbono.

Según la clase y la cantidad de los agentes tensioactivos aniónicos empleados será diferente la necesidad de siliconas de efecto amortiguador de la espuma, lo que se deberá tener en consideración en la composición de los distintos componentes de la mezcla. Las composiciones libres de jabones, así como las recetas con grandes proporciones de espumadores fuertes, especialmente alcansulfonatos, olefinsulfonatos, alquilsulfatos y alquilglicolétersulfatos necesitar mayores cantidades de silicona que aquellos agentes en los cua-

les la proporción de agente tensioactivo se compone esencialmente de alquilbencenosulfonatos y jabones o bien de agentes tensioactivos no iónicos.

Agentes tensioactivos no iónicos, adecuados, son especialmente los productos de etoxilación de alcoholes primarios, saturados o simplemente insaturados, alifáticos, con 12 hasta 24, preferentemente 12 hasta 18 átomos de carbono y 3 hasta 20, especialmente 4 hasta 15 grupos de etilenglicoléter. Alcoholes adecuados, de los cuales se derivan los presentes productos de etoxilación son, por ejemplo, aquellos de origen natural, tales como los alcoholes grasos de coco o de sebo, o bien el alcohol oleílico, además los oxoalcoholes o los alcoholes de síntesis obtenidos por polimerización de etileno.

Otros agentes tensioactivos no iónicos adecuados son los productos de etoxilación de alcoholes secundarios y dioles vicinales en cada caso con 12 hasta 18 átomos de carbono, así como de alquilfenoles con 6 hasta 12 átomos de carbono en el resto alquilo, ascendiendo el número de los grupos glicoléter asimismo de 3 a 20, preferentemente de 4 hasta 15. La volatilidad parcial de los agentes tensioactivos no iónicos en el secado por pulverización en caliente, lo que se aprecia por la formación de humo, se puede amortiguar considerablemente sustituyendo los alcoholes etoxilados y alquilfenoles anteriormente mencionados total o parcialmente por aquellos en cuya obtención se adicionaron 0,5 a 3 moles de óxido propilénico por mol de compuesto de partida, y solo en la segunda etapa la cantidad de óxido etilénico prevista.

En caso dado pueden estar también presentes aquellos agentes tensioactivos no iónicos que se derivan de los

compuestos antes mencionados y que llevan los grupos etilenglicol así como también los grupos propilenglicoléter en otra secuencia, por ejemplo, los alcoholes con 10 hasta 30 grupos etilenglicoléter y 3 hasta 30 grupos propilenglicoléter; además, los productos de etoxilación de mercaptanos, amidas de ácido graso y ácidos grasos. También se pueden utilizar los productos de óxido de polietileno hidrosolubles, conteniendo 20 hasta 250 grupos etilenglicoléter y 10 hasta 100 grupos propilenglicoléter con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol con 1 hasta 10 átomos de carbono en la cadena alquilo. Los compuestos mencionados contienen generalmente 1 hasta 5 unidades de etilenglicol por unidad de polipropilenglicol. También se pueden emplear los compuestos no iónicos del tipo de los aminóxidos y sulfóxidos, que en caso dado también pueden estar etoxilados.

Sustancias de armazón adecuadas son los fosfatos polímeros, carbonatos, silicatos y sulfatos del potasio y en especial del sodio, presentando los silicatos una proporción entre SiO_2 y Na_2O de 1 : 1 hasta 3,5:1. Como fosfato polímero entra especialmente en consideración el trifosfato pentasódico que se puede presentar en mezcla con sus productos de hidrólisis, los mono- y difosfatos, así como fosfatos de mayor condensación, por ejemplo, los tetrafosfatos. Además son utilizables los alumosilicatos del potasio que contienen agua, capacitados para el intercambio de cationes, o especialmente del sodio de la fórmula general

$(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ donde $x = 0,9-1,3$, $y = 1,3-4,0$ y $z = 1$ hasta 6.

Estos alumosilicatos muestran por lo general una

granulometría de 0,1 hasta 20 μ y son preferentemente cristalinos.

Como ácidos policarboxílicos entran en consideración, en primer lugar, los ácidos aminopolicarboxílicos de efecto complejador. Entre estos se encuentran especialmente las sales alcalinas del ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiaminotetraacético. Asimismo son adecuados los homólogos superiores de los mencionados ácidos aminopolicarboxílicos. También son adecuados los ácidos policarboxílicos libres de nitrógeno, formadores de sales complejas con iones de calcio, entre los que también se cuentan los polímeros que contienen grupos carboxilo. Ejemplos son el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido bencenohexacarboxílico y ácido tetrahidrofurantricarboxílico. También se puede utilizar los ácidos policarboxílicos conteniendo grupos carboximetiléter, tal como el ácido 2,2'-oxidisuccínico, así como los alcoholes polivalentes eterados parcial o totalmente con ácido glicólico, o los ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, triscarboximetilglicerina, ácido biscarboximetilglicerínico y los polisacáridos carboximetilados o bien oxidados. Además también son adecuados los ácidos carboxílicos polímeros con un peso molecular de como mínimo 350 en forma de las sales hidrosolubles del sodio o del potasio, tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido poli- α -hidroxiacrílico, ácido polimaléico, ácido poliitaicóico, ácido polimesacóico, ácido polibutentricarboxílico así como los copolímeros de los correspondientes ácidos carboxílicos monómeros entre sí o con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, vinilmetiléter o furano.

Además pueden estar presentes sales ácido polifos-

fónicas de efecto complejador, por ejemplo, las sales alcalinas de los ácidos aminopolifosfónicos, especialmente el ácido aminotri-(metilfosfónico), ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido fenilhidroximetandifosfónico, ácido metilendifosfónico, así como las sales de los homólogos superiores de los ácidos polifosfónicos mencionados. También se pueden emplear las mezclas de los agentes complejadores antes mencionados.

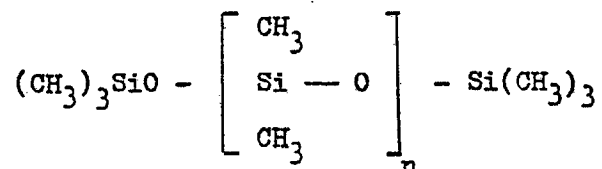
Entre los demás componentes que pueden estar incluidos en el componente (A) se cuentan los inhibidores del endulzamiento, los blanqueadores ópticos, los estabilizadores tales como silicato de magnesio, los agentes de efecto avivador, así como los colorantes, igualmente aditivos que mejoren la pulverizabilidad, por ejemplo, las sales alcalinas del ácido tolueno-, xileno- o cumol-sulfónico.

Como inhibidores del engrisamiento son especialmente adecuados la celulosa carboximetílica así como el éter mixto de celulosa que llevan cantidades cambiantes de grupos carboximetilo, metilo y/o hidroxietilo, además, los poliésteres y poliamidas hidrosolubles de ácidos carboxílicos polivalentes y glicoles o bien diaminas que llevan grupos carboxilo, grupos betaina o grupos sulfobetaina libres, capacitados para la formación de sal, así como polímeros o bien copolímeros coloidalmente solubles en agua del alcohol vínfilico, vinilpirrolidona, acrilamida y acrilonitrilo.

Los blanqueadores ópticos adecuados son las sales alcalinas del ácido 4,4-bis-(2"-anilino-4"-morfolino-1,3,5-triazinil-6"-amino)-estilben-2,2'-disulfónico o los compuestos de igual constitución que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino o un grupo β -metoxietilamino. Además, como blanqueadores entran en consideración

para las fibras de poliamida aquellos del tipo de las diarilpirazolinas, por ejemplo, 1-(p-sulfonamidofenil)-3-(p-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina, así como los compuestos de constitución similar que en lugar del grupo sulfonamida llevan un grupo carboximetilo o acetilamino. También se pueden emplear las aminocumarinas sustituidas, por ejemplo, la 4-metil-7-dimetilamino- o la 4-metil-7-dietilamino-cumarina. Como blanqueadores de poliamidas se pueden emplear también los compuestos 1-(2-benzimidazolil)-2-(1-hidroxietil)-2-benzimidazolil-etileno y 1-etil-3-fenil-7-dietilamino-carboestirilo. Como blanqueadores para las fibras de poliéster y poliamida son adecuados los compuestos 2,5-di-(2-benzoxazolil)-tiofeno, 2-(2-benzoxazolil)-nafto- $\overline{[2,3-b]}$ -tiofeno y 1,2-di-(5-metil-2-benzoxazolil)-etileno. Igualmente pueden estar presentes los blanqueadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos. Se pueden emplear igualmente las mezclas de los blanqueadores antes mencionados.

El componente (B) contiene la silicona en cantidades de un 1 hasta 15% en peso, preferentemente un 2 hasta 10% en peso, así como mínimo una sustancia excipiente para la silicona. En las siliconas se trata preferentemente de dimetilpolisiloxanos de fórmula



donde n significa un número de 20 hasta 2000. Las siliconas deben contener adicionalmente, como componente de mezcla, dióxido de silicio pirógeno (aerosil), especialmente en cantidades de un 5 hasta 20% en peso. Como aditivos también son adecuados el ácido silícico silanizado, especialmente el SiO_2 , tri

metilsilanizado de partícula fina. Estos aditivos refuerzan, como es sabido, el efecto inhibidor de la espuma.

5 Como sustancia excipiente entran en consideración las sustancias de armazón mencionadas como ingredientes del componente (A), especialmente los polímerofosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos y alumosilicatos del sodio, en caso dado también silicato de magnesio. Igualmente pueden estar presentes emulsionantes, por ejemplo, los agentes tensioactivos iónicos mencionados como constituyentes del componente (A) o bien (C), especialmente los productos de etoxilación de alcoholes de alto peso molecular. Ejemplos de estos son los alcoholes lineales o bien metil-ramificados en la posición 2 con 12 hasta 18 átomos de carbono y 10 hasta 30 grupos de etilenglicoléter. También pueden estar presentes los compuestos cerosos insolubles en agua, tales como las ceras del éster y/ o las ceras de hidrocarburos. Los emulsionantes o bien los compuestos cerosos mejoran la distribución de la silicona sobre el material excipiente. En igual sentido pueden actuar también los primeros hidrosolubles tales como éter de celulosa, poliglicoles, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poli-10 acrilatos y poli-15 acrilamidas. Eteres de celulosa especialmente adecuados son la celulosa carboximetilica sódica, la celulosa metilica y la celulosa hidroxietilica o bien hidroxipropilica.

25 El contenido del componente (B) en los compuestos mencionados puede oscilar dentro de los siguientes límites:
1 - 15, preferentemente 2 - 10% en peso de silicona,
50-99, preferentemente 60-90% en peso de sustancia excipiente,
especialmente tripolifosfato sódico, sulfato sódico,
30 alumosilicato sódico y silicato de magnesio,

0-40, preferentemente 2-30% en peso de emulsionantes, especialmente de alcoholes etoxilados de alto peso molecular,

0-25, preferentemente 0-15% en peso de compuestos cerosos,

5 0-25, preferentemente 0-10% en peso de polímeros hidrosolubles, especialmente de celulosa carboximetilica sódica.

La obtención del componente (B) se logra por granulación del material excipiente, por ejemplo, tripolifosfato sódico anhidro o parcialmente hidratado, sulfato sódico anhidro o aluminosilicatos pulverulentos o bien silicato de magnesio con una mezcla de la silicona, fundida por calentamiento o bien licueficada por adición de agua, con el agente auxiliar emulsionante y, en caso dado, los demás aditivos, empleándose dispositivo de granulación usuales, tales como mezcladores de tambor, de paletas de arado, de cascadas o de caída libre o bien platillos granuladores. La granulación se puede efectuar por tandas o en forma continua. El granulado obtenido está libre de polvo, tiene libre fluidez y no forma grumos.

La proporción de las siliconas en el componente (B) o bien la proporción del componente (B) en la mezcla total deberá estar dimensionada de manera que a presentarse espumadores fuertes la mezcla total sea de 0,2-1,6% en peso, con espumadores débiles, (jabones, agentes tensioactivos no iónicos), de 0,05 hasta 0,3% en peso.

25 El componente (C) contiene como sustancia excipiente preferentemente un percompuesto, por ejemplo, percarbonato sódico, especialmente, sin embargo, perborato sódico. En agentes con reducido o bien sin ningún contenido en agente blanqueador se puede sustituir el percompuesto total o parcialmente por las sustancias de armazón mencionadas como constituyente

30

del componente (A), por ejemplo, un fosfato, fosfato polímero, silicato, carbonato y sulfato en forma de la sal alcalina, especialmente de la sal sódica. Preferentemente se compone la sustancia excipiente contenida en el componente (C) sin embargo de tetrahidrato de perborato sódico.

La sustancia activa de lavado no iónica granulada sobre la sustancia excipiente se puede componer de los agentes tensioactivos no iónicos que se han mencionados como constituyentes del componente (A). Preferentemente se compone, sin embargo, de una mezcla de la siguiente composición:

C₁) como mínimo un producto de etoxilación conteniendo 3 hasta 7 grupos glicoléter de un alcohol primario, de cadena recta, saturado, con 16 hasta 22 átomos de carbono,

C₂) como mínimo un producto de etoxilación conteniendo de 5 hasta 15 grupos glicoléter de los compuestos siguientes:

(a) un alcohol de cadena recta o ramificada, primario o secundario, saturado o simplemente insaturado, en el que los hidrocarburos saturados muestran 10 hasta 15 y los insaturados 10 hasta 18 átomos de carbono,

(b) un diol de cadena recta, saturado, vecinal, con 12 hasta 18 átomos de carbono y

(c) un alquilfenol con resto alquilo de cadena recta con 7 hasta 12 átomos de carbono,

ascendiendo la proporción en peso (C₁) y (C₂) a 2:3 hasta 5:1.

Ejemplos de los compuestos mencionados bajo (C₁) son los productos de etoxilación del alcohol cetílico, estearílico, araquílico y behenílico, de C₁₇-C₂₁-alcoholes primarios, lineales, con números de carbonos impar, así como las mezclas de los alcoholes mencionados. Especialmente adecuados son los

alcoholes de grasa de sebo etoxilados, saturados, con un promedio de 4 hasta 6 grupos glicoléter.

Entre los productos de etoxilación mencionados bajo (C₂) son de nombrar

- 5 (a) aquellos de alcoholes grasos de origen natural y sintético; ejemplos de ellos son decanol, alcohol laurílico y miristílico, así como sus mezclas, por ejemplo, aquellas partes C₁₀-C₁₄ obtenidas de alcoholes grasos de coco o de palma; alcoholes primarios sintéticos, tales como undecanol, tri-
- 10 decanol, pentadecanol; C₁₀-C₁₅-oxoalcoholes; alcoholes grasos insaturados, tales como alcohol palmitoleílico y alcohol oleílico; C₁₀-C₁₆-alcoholes secundarios donde el grupo hidroxilo se encuentra, por ejemplo, en la posición 2 o en posición arbitraria o bien puede estar repartido
- 15 estadísticamente a través de la cadena carbono; alcoholes ramificados, por ejemplo, alcoholes guerbéticos, tales como 2-butiloctanol y 2-pentilnonanol, C₁₀-C₁₅-alcoholes metilramificados o los demás C₁₀-C₁₅-alcoholes ramificados, primarios o secundarios, obtenido de los hidrocarburos del
- 20 petróleo, además, las mezclas de los compuestos arriba mencionados,
- (b) aquellos de dioles vecinales, por ejemplo, 1,2-dioles, tales como 1,2-dihidroxidodecano, 1,2-dihidroxitetradecano, 1,2-dihidroxihexadecano, 1,2-dihidroxiocadecano o 1,2-
- 25 dihidroxialcanos con 11, 13, 15 ó 17 átomos de carbono, además de C₁₀-C₁₈-dioles con grupos hidroxilo vecinales repartidos estadísticamente a través de la cadena carbono,
- (c) aquellos de alquilfenoles con cadena alquilo lineal, por ejemplo, octilfenol, nonilfenol y decilfenol, y sus mez-
- 30 clas.

También son adecuadas las mezclas de los productos de etoxilación mencionados bajo (a) hasta (c). El grado de etoxilación de los alcoholes saturados primarios mencionados bajo (a) y los oxoalcoholes ascienden preferentemente a 5 hasta 15, el de los demás compuestos preferentemente a 5 hasta 12. Preferentemente se emplean productos de etoxilación de compuestos de cadena recta.

La proporción en peso entre las sustancias mencionadas bajo (C₁) y (C₂) asciende a 5:1 hasta 2:3, preferentemente 1:1 hasta 3:1. Las dos sustancias deberán formar una mezcla homogénea que esté fundida o bien aglomerada con las partículas del perborato, o también formar un revestimiento más o menos cerrado sobre las partículas de perborato. La cantidad del agente de revestimiento, referido al perborato sódico, deberá ascender preferentemente a un 3 hasta 20, especialmente un 5 hasta 15% en peso.

La obtención del componente (C) se efectúa mezclando íntimamente la mezcla de los componentes (C₁) y (C₂) fundida a temperaturas superiores a 35°C, preferentemente a 50°C hasta 70°C, con el perborato potásico pulverulento hasta granulado, que puede tener una temperatura de 0°C hasta 25°C. No es necesario ningún calentamiento adicional del polvo durante el proceso de mezcla. Más bien está garantizada, también al emplear un polvo relativamente frío, una distribución homogénea sin la formación de polvo.

En el caso del componente (B) se puede efectuar la mezcla en forma continua o en tandas utilizando dispositivos mezcladores, granuladores o pulverizadores usuales. Son adecuados los mezcladores de tambor, de cascada, de paletas de arado u otros mezcladores que trabajan por el procedimiento

de mezcla forzada, así como dispositivos en los cuales la fusión líquida se pulveriza en forma continua sobre un polvo en caída libre o esparcido en capa delgada sobre una cinta de transporte. A continuación de la pulverización se puede realizar en caso dado un granulado ulterior.

El tamaño del grano y el peso por litro del perborato sódico que se emplea pueden variar entre amplios límites. Convenientemente deberá ascender sin embargo la proporción de partículas de grano basto con una granulometría superior a 2 mm a menos de un 10% en peso y preferentemente a menos de un 2% en peso.

La proporción en finos del componente (C) y también del componente (B) con un tamaño de grano inferior a 0,1 mm asciende preferentemente a menos de un 25% en peso, y en especial a menos de un 10% en peso. La granulometría media asciende convenientemente entre 0,1 hasta 0,8 mm.

Mediante el tratamiento con la mezcla líquida se presenta por regla general un aumento del grano agrumándose en primer lugar las partículas finas con una granulometría inferior a 0,1 mm amplia o totalmente a partículas mayores. La proporción de partículas con una granulometría de 1 hasta 3 mm sube solo ligeramente. En caso dado se pueden tamizar las partículas más bastas, desmenuzar y a continuación volverse a emplear. La granulometría media de los componentes (B) y (C) asciende a 0,4 hasta 1,0 mm y se encuentra por lo tanto en el orden de magnitud de un polvo de lavado obtenido por secado por pulverización. Aquí se ha de considerar esto como una gran ventaja, ya que se contraresta con ello los indeseados procesos de desmezclado durante el transporte o el almacenamiento de los agentes de lavado.

En caso dado se pueden aplicar ulteriores aditivos, tales como colorantes, pigmentos o odorantes sobre el material excipiente de los componentes (B) y/o (C). Empleando aditivos coloreados se puede lograr una caracterización ópticamente agradable y una caracterización de la mezcla del polvo por los salpicones de color.

Las mezclas de los componentes pulverulentos contienen por una parte en peso del componente (A) 0,01 hasta 0,5 partes en peso del componente (B) y 0,05 hasta 1 parte en peso del componente (C). Siempre que en la preparación del componente (C) se halla partido exclusiva o principalmente de perborato sódico como sustancia excipiente corresponden por una parte en peso de (A) preferentemente 0,1 hasta 0,5 partes en peso de (C). El contenido de la mezcla en agente tensioactivo no iónico conteniendo una proporción entre grupos glicol y átomos de carbono de 1:3 hasta 1:6 deberá ascender a un 1 hasta 10% en peso, preferentemente un 2 hasta 8% en peso, y el contenido en silicona a un 0,02 hasta 1,6% en peso, preferentemente 0,05 hasta 0,5% en peso.

La dosificación y la mezcla a continuación de los tres componentes se puede efectuar en distintas etapas o también simultáneamente. Convenientemente se trabaja en forma continua habiéndose acreditado especialmente las básculas de cinta de trabajo automático en combinación con mezcladores de caída libre. Dispositivos mezcladores accionados mecánicamente adicionales no son por lo general necesarios. Siempre que se empleen se recomienda una manipulación cuidadosa de la mezcla pulverulenta para evitar una destrucción de la estructura de esfera hueca del polvo pulverizado y un aumento indeseado de la proporción de granulo fino y de polvo. Siempre que

al polvo se le hayan de mezclar ulteriores componentes pulverulentos, tales como enzimas o activadores de blanqueo, éste se puede realizar convenientemente al mismo tiempo.

5 Las mezclas de polvo obtenidas según la presente invención se caracterizan por un comportamiento de enjuague muy ventajoso, es decir, que también al estar presentes dispositivos de enjuague de construcción desfavorable se traslada dentro del tiempo de enjuague implicado por la lavadora sin residuo alguno desde el depósito de enjuague hacia el tambor de lavado. Si ya por una parte era sorprendente que resultase un comportamiento de enjuague empeorado cuando solo una fracción de las partículas de polvo existentes en total se trata con siliconas, no era menos sorprendente que en forma alguna hubiese de tratarse toda la cantidad de polvo con el agente tensioactivo no iónico para eliminar la influencia humectadora desventajosa de la silicona, sino que más bien la parte relativamente reducida del componente (C), medido en la cantidad total del polvo, resulta más que suficiente para ello. El procedimiento de obtención según la presente invención limita además considerablemente las pérdidas por evaporación que se presentan en el secado por pulverización en caliente, especialmente en los agentes tensioactivos no iónicos bajamente etoxilados. De esta manera resulta el procedimiento también considerablemente menos incompatible con el medio ambiente ya que se suprime la impurificación de los aires de salida en las torres de pulverización en caliente por el agente tensioactivo no iónico evaporado. Asimismo se caracterizan los agentes de lavado compuestos por una amplia libertad de polvo, buenas propiedades de almacenamiento y de fluidez y por una alta seguridad de espuma igualada. El con-

10

15

20

25

30

cido y desventajoso efecto de que retroceda o hasta se inhiba el efecto de un inhibidor de espuma, siempre que se incorpore o se pulverize con una pasta de agente de lavado queda eliminado con el procedimiento de la presente invención.

5 Si bien por la publicación alemana DAS 24 18 294 se conocen agentes de lavado que se pueden obtener por mezcla de polvos pulverizados con un granulado de perborato conteniendo agentes tensioactivos no iónicos, éstos agentes no contienen desespumadores de silicona, por lo que no se presentan
10 los problemas de un comportamiento desfavorable de humectación y de enjuague. El cometido y el procedimiento es por lo tanto distinto en el caso de la presente invención.

EJEMPLOS

15 Para poder comprobar el comportamiento de enjuague de las muestras del agente de lavado bajo condiciones próximas a la práctica y en forma reproducible se emplearon tres depósitos de enjuague desmontados de distintas máquinas de lavado fabricadas en serie. El llenado con el agente de lavado se efectuó a través de un embudo que se había dispuesto
20 en el centro fijamente sobre el depósito y cuya abertura de salida presentaba un ancho de luz de 30 mm. Cada una de las toberas de enjuague de la cámara se había conectado a través de un caudalómetro, una válvula de cierre rápido de accionamiento magnético y una válvula reductora de presión (válvula de estrangulación) con la tubería de agua (temperatura del
25 agua unos 14°C). De esta manera se pudieron ajustar y medir exactamente el tiempo de enjuague, la cantidad de agua y la presión de agua. La presión de agua se ajustó en todos los ensayos unitariamente a 0,5 atmósferas. La cantidad de agente
30 de lavado dosificada ascendió en cada caso a 100 g, la canti-

dad de agua alimentada a 10 litros. Se midió el tiempo hasta completar el enjuague, en el caso de quedar residuo se secó y peso la proporción residual.

5 Para la evaluación se fijaron las siguientes notas:

Nota 1: enjuague total con menos de 5 litros,

Nota 2: enjuague total con 5 hasta 10 litros,

Nota 3: menos de 5 g de residuo,

Nota 4: 5g hasta 20 g de residuo,

10 Nota 5: más de 20 g de residuo.

 Los ensayos se realizaron en cada caso 5 veces y se tomó el promedio de los resultados; los valores medios con la nota 1 y 2 denominan un enjuague muy bueno hasta bueno. Promedios con la nota 3 valen, siempre que no se alcance una
15 determinación individual de las notar 4 y 5, como aún utilizables.

 La composición del componente de agente de lavado secado por pulverización (componente A) en porcentos en peso figura en la tabla 1. Se trata aquí de composiciones que, debido a su contenido en fuertes espumadores o bien a la reducida proporción en jabón espuman muy fuertemente, en especial a
20 temperaturas superiores a 70°C. Su obtención se efectuó por secado por pulverización de un lodo (contenido en agua 37%) en una torre pulverizadora en la que el aire secador introducido por la parte inferior tenía una temperatura de 290°C y el
25 aire de salida evacuado por la cabeza una temperatura de 97°C. Los agentes tensioactivos aniónicos, las sales de armazón y los demás compuestos en forma de sal se emplean como sales sódicas. EO significa óxido etilénico adosado.

- TABLA 1.-

| | Componente (en% en peso) | E J E M P L O | | | | |
|----|--|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | n-dodecilbencenosulfonato | 12,0 | - | - | - | 11,5 |
| | n-alcanosulfonato | - | 11,0 | - | - | - |
| 5 | C ₁₅ -C ₁₈ -olefinsulfonato | - | - | 10,0 | - | - |
| | Sulfato de alcohol de grasa de sebo | - | - | - | 12,0 | - |
| | Jabon (sebo:coco=9:1) | 2,2 | 2,0 | 2,5 | 1,5 | - |
| | Alcohol de sebo + 5 EO | 2,0 | 2,5 | 2,0 | 2,0 | - |
| 10 | Alcohol de sebo + 14 EO | 1,9 | 3,2 | 3,2 | 3,0 | - |
| | Tripolifosfato | 60,0 | 60,0 | 30,0 | 30,0 | 10,0 |
| | Alumosilicato sódico | - | - | 30,0 | 30,0 | 40,0 |
| | Silicato sódico (Na ₂ O:SiO ₂ = 1 : 3) | 3,0 | 3,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | Silicato de Mg | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 15 | EDTA | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | Celulosa carboximetilica | 0,9 | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| | Blanqueador óptico | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | Sulfato de Na | 7,1 | 7,5 | 3,5 | 4,5 | 9,5 |
| | Agua | resto | resto | resto | resto | resto |
| 20 | <p>La composición de los componentes (B) conteniendo siliconas en porcentos en peso figura en la tabla 2.</p> <p>Su obtención se efectua en un tambor granulador donde se presentan las sales o bien las mezclas de sales que sirven como material excipiente (granulometría 0,2 hasta 1 mm) y se agrega en forma dosificada la emulsión o bien la fusión que contiene la silicona, se granula y homogeniza. La silicona empleada se compone de un dimetilpolisiloxano (peso molecular medio 13000 hasta 14500), donde estaba dispersado el ácido silícico (aerosil, granulometría media 0,25 mμ). La cera de</p> | | | | | |
| 25 | | | | | | |
| 30 | | | | | | |

Montana tenía un margen de fusión de 100 hasta 105°C

TABLA 2.-

| 5 | Mezcla líquida | E J E M P L O | | |
|----------------------|---|---------------|------|------|
| | | 1 - 3 | 4 | 5 |
| | Silicona | 3,7 | 5,6 | 5,3 |
| | SiO ₂ | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| | Alcohol de sebo + 14 EO | - | 6,0 | - |
| | Alcohol de sebo + 25 EO | 26,0 | - | 16,0 |
| 10 | Cera de Montana | - | - | 11,0 |
| | Celulosa carboximetílica | - | 0,2 | - |
| | Agua | - | 9,0 | - |
| Sustancia excipiente | | | | |
| 15 | Tripolifosfato sódico | 70,0 | - | 67,3 |
| | Sulfato sódico | - | 68,8 | - |
| | Silicato de Mg | - | 10,0 | - |
| 20 | <p>Para la obtención del componente (C) se empleo en los ejemplos 1 hasta 4 el tetrahidrato de perborato sódico cuyo análisis de tamización dió la siguiente distribución:</p> <p>Ancho de malla (mm) : 1,6 0,8 0,4 0,2 0,1 0,1</p> <p>% en peso 0 1,5 38 44,5 12 4</p> | | | |
| 25 | <p>El granulado según el ejemplo 5 se obtuvo a base de tripolifosfato sódico.</p> <p>El perborato o bien el tripolifosfato se introdujo en un mezclador de tambor con órganos mezcladores de giro rapido (así llamados mezcladores de LODIGE). En el mezclador en giro se agregaron las mezclas de agente tensioactivo no</p> | | | |

iónico conforme a la composición indicada en la tabla 3. La temperatura de las mezclas de agente tensioactivo fundidas ascendió a 60°C. Después de 3 minutos había terminado el proceso de mezclado demostrando que los granulados obtenidos eran homogéneos, estaban libres de polvo y eran fluidos.

TABLA 3.-

| Ejemplo | Mezcla binaria de agente tensioactivo (cantidades en % en peso) | Presentado (en % en peso) |
|---------|---|---------------------------|
| 10 | 1 (C ₁) 7,5 alcohol de sebo + 5 EO (C ₁₆ :C ₁₈ -alcohol = 1:1) (C ₂) 2,5 alcohol oleílico + 5 EO | 90 perborato sódico |
| 15 | 2 y 3 (C ₁) 5 alcohol de sebo + 5 EO (C ₁₆ :C ₁₈ -alcohol = 1:1) (C ₂) 5 alcohol oleílico + 5 EO | 90 perborato sódico |
| | 4 (C ₁) 5 alcohol de sebo + 5 EO (C ₁₆ :C ₁₈ -alquilo = 1:2) (C ₂) 5 nonilfenol + 5 EO | 90 perborato |
| 20 | 5 (C ₁) 10 alcohol de sebo + 5 EO (C ₁₆ :C ₁₈ -alquilo = 1:2) (C ₂) 5 C ₁₂₋₁₅ -alcohol oxálico + 7 EO | 85 tripolifosfato sódico |

La proporción de mezcla de los componentes (A), (B) y (C) así como el contenido de ello resultante de las mezclas en desespumador de silicona así como en alcohol de sebo + 5 EO (= componente C₁) así como en el producto final está indicada en la tabla 4.

TABLA 4.-

| Ejemplo | Partes en peso | | | % en peso de silicona | % en peso de C ₁ |
|---------|----------------|------|------|--------------------------|-----------------------------|
| | A | B | C | | |
| 1 | 1 | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 2,7 |
| 2 | 1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 2,3 |
| 3 | 1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 2,7 |
| 4 | 1 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 2,1 |
| 5 | 1 | 0,14 | 0,36 | 0,5 | 2,4 |

10

En una serie de ensayos comparativos se pulverizaron simultáneamente, bajo mantenimiento de las proporciones cuantitativas así como de las demás condiciones de ensayo, los agentes tensioactivos C₁ y C₂ no iónicos como constituyentes del componente (A) y el polvo obtenido se mezcló en proporciones iguales con mezcla previa conteniendo silicona y perborato no tratado previamente, (según ejemplos 1 hasta 4) o bien tripolifosfato (según el ejemplo 5). Los resultados del ensayo de enjuague figuran en la tabla 5.

15

TABLA 5.-

20

| EJEMPLO | EVALUACION | |
|---------|------------|--------------------|
| | Ensayo | Ensayo comparativo |
| 1 | 1-2 | 3-4 |
| 2 | 1-2 | 3-4 |
| 3 | 1-2 | 3-4 |
| 4 | 1-2 | 3-4 |
| 5 | 1 | 3-4 |

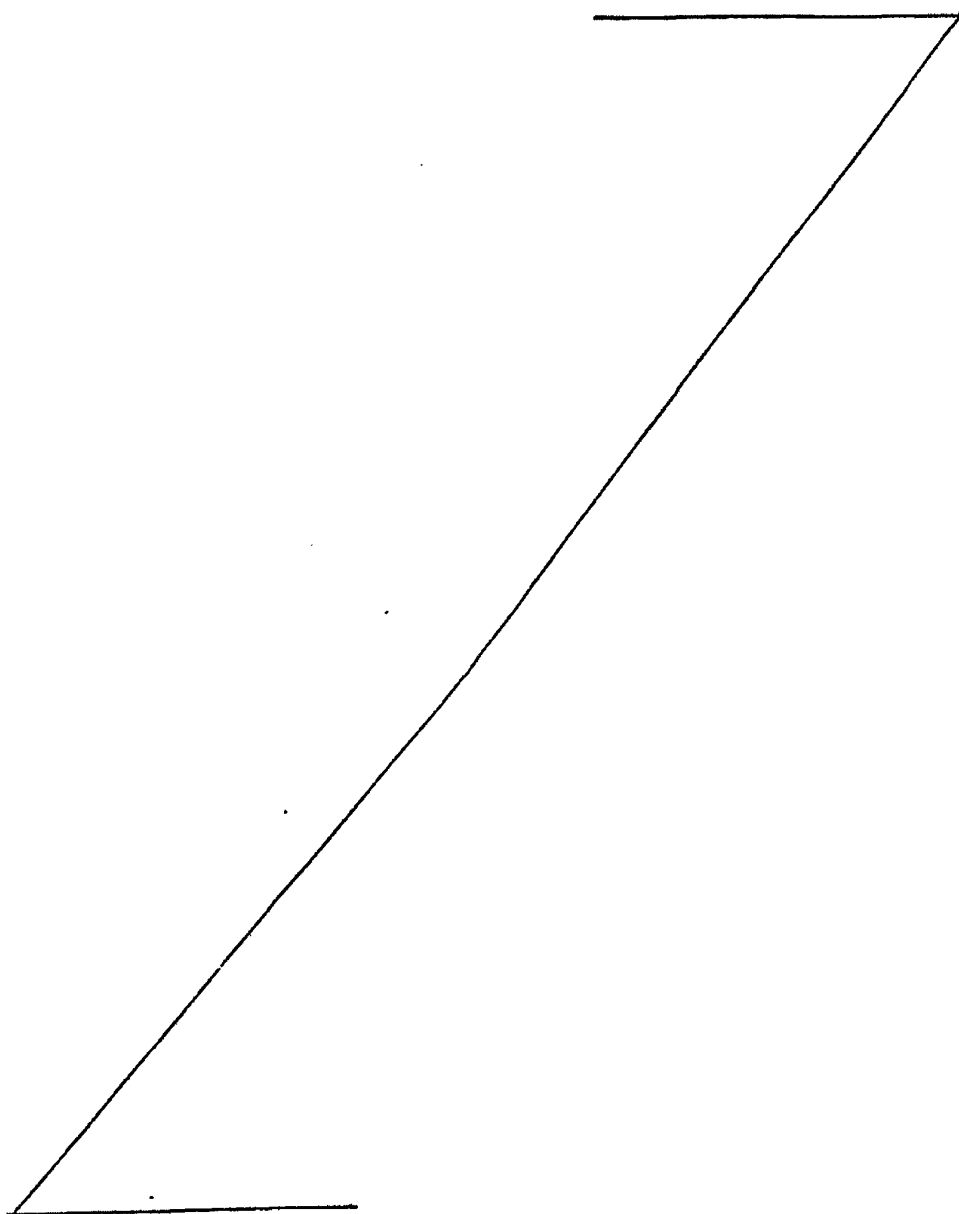
25

30

El favorable comportamiento de enjuague se confirmó en el empleo práctico. Por lo demás demostraron ser seguros a la formación de espuma los agentes de lavado para ser

empleados en máquinas de lavado dotadas de tambor horizontal, automáticas, en una concentración de aplicación entre 3 y 8 g/l y cargándose la máquina con ropa ligeramente ensuciada.

- 5 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.



REIVINDICACIONES

5 1.-Procedimiento para la obtención de agentes de lavado pulverulentos, conteniendo polímeros orgánicos de silicio, como agentes amortiguadores de la formación de espuma, con propiedades de disolución mejoradas, mediante mezcla de tres componentes pulverulentos, caracterizado porque

(A) 1 parte en peso de un polvo secado por pulverización empleando gases calientes, libres de polímeros de silicio orgánicos, y percompuestos, conteniendo

10 5 hasta 30% en peso de como mínimo una sustancia activa de lavado aniónico y/o no iónica,

15 50 hasta 94% en peso de como mínimo una sustancia de armazón de la clase de los fosfatos, polifosfatos, silicatos, alumosilicatos, carbonatos, sulfatos, policarboxilatos y fosfonatos, en forma de las sales de metal alcalino, así como

1 hasta 20% en peso de los demás componentes usuales en los agentes de lavado,

20 B) 0,01 hasta 0,5 partes en peso de una mezcla previa pulverulenta, o bien granulada, obtenida por granulación de una o varias de las sustancias de armazón mencionadas bajo (A) con 1 hasta 10% en peso, referido a la mezcla previa, de polímeros de silicio orgánicos, se mezclan con

25 C) 0,05 hasta 1 parte en peso de otra mezcla previa pulverulenta o bien granulada, obtenida por granulación de un percompuesto pulverulento y/o una o varias de las sustancias de armazón mencionadas bajo (A) con

3 hasta 25% en peso, referido al peso de la mezcla previa, de como mínimo una sustancia activa de lavado que lleva

W

5 grupos poliglicoléter no iónicos, compuesta como mínimo de un 40% en peso de un compuesto con 12 hasta 22 átomos de carbono en el resto hidrófobo, donde la proporción entre el número de los grupos etilenglicoléter y el número de los átomos de carbono en el resto hidrófobo asciende a 1:3 hasta 1:6, entre sí de manera que el contenido total de la mezcla en polímeros de silicio orgánicos ascienda a un 0,05 hasta a 1,6% en peso, y en la sustancia activa de lavado no iónica, que muestra la proporción de 1:3 hasta 1:6, de un 1 hasta 10% en peso.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención del componente (B) se granulan 60 hasta 90% en peso de como mínimo una sustancia excipiente pulverulenta hasta granulada, compuesta de tripolifosfato sódico, sulfato sódico, aluminosilicato sódico o silicato de magnesio, con una mezcla, en caso dado conteniendo agua, de 2 hasta 10% en peso de polímeros de silicona, 20 2 hasta 30% en peso de emulsionantes de la clase de los alcoholes etoxilados de alto peso molecular, 0 hasta 15% en peso de ceras insolubles en agua y 0 hasta 10% en peso de polímeros solubles en agua, especialmente éteres de celulosa.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (C) se emplea una mezcla previa granulada que se prepara por granulación de perborato sódico con un 3 hasta 20% en peso de una mezcla de la siguiente



composición:

(C₁) un producto de etoxilación conteniendo como mínimo 3 hasta 7 grupos glicoléter de un alcohol primario, saturado, de cadena recta, con 16 a 22 átomos de carbono,

5 (C₂) un producto de etoxilación conteniendo como mínimo 5 hasta 15 grupos glicoléter de los siguientes compuestos

(a) un alcohol de cadena recta o ramificada, primario o secundario, saturado o simplemente insaturado, en el que los hidrocarburos saturados muestran 10 hasta 15 y los insaturados 10 hasta 18 átomos de carbono,

10 (b) un diol vecinal de cadena recta, saturado, con 12 hasta 18 átomos de carbono y

(c) un alquilfenol con resto alquilo de cadena recta conteniendo 7 hasta 12 átomos de carbono,

15 ascendiendo la proporción en peso entre (C₁) y (C₂) a 5:1 hasta 2:3.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque una parte en peso del componente (A) se mezcla con 0,05 hasta 0,3 partes en peso del componente (B), 0,1 hasta 0,5 partes en peso del componente (C) de manera que el contenido total de la mezcla en polímeros de silicio orgánico ascienda a 0,1 hasta 0,5 % en peso y en agente tensioactivo no iónico (C₁) a un 2 hasta 8% en peso.

20
25 5.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado pulverulentos, conteniendo polímeros orgánicos de silicio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas.

a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 NOV. 1978

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

