

347752

-5 DIC



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM - Holanda

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UNA COMPOSICION DETERGENTE EN  
PARTICULAS."

Prioridad: Patente inglesa n.º 53496/66 del 29-11-1966  
y luxemburguesa de 16-10-1967 cuyo número se indicará oportunamente.



1           Este invento se refiere a composiciones detergentes sólidas y a un procedimiento para su preparación.

5           Con frecuencia es difícil incorporar satisfactoriamente un aditivo, tal como un agente de fluorescencia, germicida o anti-deslustrador, un enzima o un perfume, a una composición detergente. Cuando se incorpora normalmente, este aditivo está expuesto a descomposición, decoloración, separación o agregación.

10           Se ha encontrado que los aditivos en los que es especialmente probable que esto ocurra y cuya importancia es sorprendente son los agentes de fluorescencia y los enzimas. Los agentes de fluorescencia mejoran la actividad abrillantadora y los enzimas la detergencia de una composición detergente.

15           Ahora se ha descubierto que se obtiene una composición detergente, en partículas, mejorada si el detergente contiene gránulos obtenidos mediante el trabajo mecánico de una mezcla de un sólido orgánico extruible y el aditivo. El aditivo debe estar dispersado en el seno de los gránulos.

20           Por lo tanto el invento proporciona una composición detergente en partículas que contiene gránulos preparados mediante el trabajo mecánico de una mezcla de un sólido orgánico extruible y un aditivo para la composición detergente que mejora la actividad abrillantadora, la detergencia, la actividad germicida, la actividad anti-deslustradora o el aroma de la composición y cuya eficacia es disminuida cuando se incorpora directamente a la composición.

25           De 0,1 a 50 % del peso de los gránulos está constituido por el aditivo, siendo especialmente preferida una proporción comprendida entre 0,5 y 20 %.

30



28

1 El resto de la composición estará constituido normalmente por un material detergente conteniendo un agente superficialmente activo.

5 El invento es particularmente aplicable a las composiciones detergentes que contienen un aditivo en gránulos, en las que el resto de la composición está constituido por un material a base de un detergente no jabonoso. El detergente no jabonoso puede ser un agente superficialmente activo aniónico, no iónico, catiónico o anfótero o una mezcla de éstos. El resto de la composición puede estar constituido por un material a base de una mezcla de un detergente no jabonoso y jabón y un material a base de jabón.

10 El invento es especialmente aplicable a una composición detergente en la que el resto de la composición constituido por un material conteniendo un agente superficialmente activo es un polvo aglomerado. Entre las muchas sales aglomerantes que pueden ser utilizadas se encuentran los fosfatos alcalinos condensados, los silicatos alcalinos, las sales de metales alcalinos del ácido etilendiamino-tetra-acético o mezclas de estas sales aglomerantes. Los gránulos no contienen tales sales, excepto algunas veces en muy pequeñas cantidades cuando la sal actúa no como un aglomerante sino como un preservativo. Por ejemplo, puede ser así empleado el etilendiamino-tetra-acetato de sodio.

20 De preferencia los gránulos están constituidos por un material detergente, aunque pueden ser de material no detergente. Deben ser compatibles con el resto de la composición detergente y solubles, o por lo menos dispersables, en una solución acuosa de la composición detergente preferiblemente a 20°C.

25 Normalmente los gránulos constituyen del 0,2 al 4,9% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10%, de la composición detergente. Se entiende por sólido extruible, un sólido que es extruible a tem

30



1 peraturas y presiones en las cuales el aditivo no se descompone.

5 Son ejemplos de sólidos orgánicos extruibles adecuados los poliglicoles; los óxidos de polialquileno; los  $\alpha$ -olefinsulfonatos  $C_{12}-C_{20}$ , productos obtenidos por sulfonación de  $\alpha$ -olefinas con  $SO_3$ ; N-ácido del coco-N-metiltaurato sódico; condensados de óxido de polietileno y óxido de polipropileno; agentes tensioactivos miónicos; condensados de óxido de polietileno y óxido de polipropileno; y condensados de óxidos de alquileno, particularmente el óxido de etileno, con alcoholes, alquilfenoles  
10 amidas, aminas y ácidos.

Un sólido orgánico extruible particularmente preferido es una sal sódica de un ácido graso  $C_8-C_{22}$ . El ácido graso puede ser de cadena lineal o ramificada. Si el ácido graso es ramificado, el grupo preferido de compuestos contiene más del 70% de  
15 ácidos  $\alpha$ -metilcarboxílicos. Con frecuencia los ácidos ramificados presentan mejores características de solubilidad. Los ácidos  $\alpha$ -metilcarboxílicos son más sensibles a la biodegradación que los ácidos carboxílicos de cadena ramificada al azar.

Otros ejemplos de sólidos orgánicos extruibles adecuados son las sustancias orgánicas que absorben la humedad y se  
20 hinchan, llamados agentes de hinchamiento, como los almidones, (almidón de maíz y de patata), almidón gelatinizado, gelatina y derivados de celulosa.

El material que forma los gránulos puede ser trabajado convenientemente, de preferencia mediante técnicas de  
25 extrusión, para conseguir una configuración física adecuada para la mezcla con el resto de la composición detergente. Una configuración física particularmente conveniente es la que puede ser descrita como tallarines, pero pueden utilizarse otras formas tales como copos, gránulos cilíndricos,  
30 cintas e hilos. Los gránulos pueden variar de tamaño consi-



1 derablemente. Los copos pueden ser por ejemplo de  $1 \text{ cm}^2$   
aproximadamente, aunque preferiblemente de  $0,4 \text{ cm}^2$  y  $0,05$   
5 mm de espesor. Los gránulos típicos pesan preferiblemente  
entre  $0,05$  y  $100 \text{ mg}$ , siendo particularmente preferido el  
intervalo de  $2$  a  $20 \text{ mg}$ .

Los gránulos pueden obtenerse por cualquier procedi-  
miento adecuado que implique el trabajo de la mezcla de só-  
lido orgánico extruible y aditivo. Entre los procedimientos  
10 adecuados se encuentran la molienda, granulación en cilin-  
dros, extrusión, granulación normal (en ésta se incluye,  
cuando la mezcla es adecuada, el secado por atomización y  
el enfriamiento por atomización), estampación y prensado.

La segregación de los gránulos en la composición de-  
tergente en partículas no constituye un problema general -  
15 mente, ya que los gránulos son de un tamaño similar al de  
las partículas de la composición. Si los gránulos son apre-  
ciablemente más pequeños que las partículas de la composi-  
ción, la segregación puede ser un problema pero esto depen-  
derá de la naturaleza de los gránulos. Con los gránulos del  
20 presente invento, los problemas de segregación se reducen  
a un mínimo ya que aquéllos están formados a partir de un  
sólido orgánico extruible, material que, a diferencia de  
las partículas inorgánicas duras, no conduce fácilmente a  
la segregación.

25 Son ejemplos de gránulos los tallarines con una lon-  
gitud de  $15 \text{ mm}$  y una anchura de  $0,5 \text{ mm}$ , pequeñas tabletas  
con una sección transversal de  $2,5 \text{ mm}$  y un espesor de  $2,5$   
mm, copos de  $4 \text{ mm}$  de longitud y anchura y un espesor de  $0,2$   
30 mm y gránulos cilíndricos con una sección transversal de  
 $2,5 \text{ mm}$ .



1

En la práctica normal, se incorpora directamente un aditivo a una composición detergente en partículas añadiendo el aditivo a la papilla antes del secado o enfriamiento por atomización para formar la composición detergente en partículas. Otros métodos de incorporar un aditivo a una composición detergente en partículas de manera directa consisten en añadir el aditivo a la composición después del secado por atomización, el enfriamiento por atomización u otro método de granulación.

5

10

Con frecuencia se presentan problemas de estabilidad en la papilla y en los procesos de secado y enfriamiento por atomización debido a las temperaturas empleadas y a las condiciones usadas. Para los enzimas este método es casi totalmente impracticable y para diversos agentes de fluorescencia, germicidas y perfumes se presentan grandes dificultades. Con todos estos materiales, si son sólidos, surgen considerables problemas causados por el polvo; los materiales son generalmente muy activos y se incorporan a la papilla en forma finamente dividida lo que da lugar a riesgos sanitarios para los operarios.

15

20

El presente invento permite incorporar fácilmente un aditivo a una composición detergente, reduciendo los problemas de dosificación, segregación del aditivo o agregación del mismo. Esto se suma a la ventaja ya mencionada: el aditivo está protegido contra la descomposición causada por los componentes del resto de la composición detergente.

25

30

La estabilidad en almacenamiento de los gránulos puede ser mejorada todavía más cubriendo los mismos con un material de revestimiento adecuado. El material de revestimiento, que puede estar coloreado para dar un aspecto atrac-





1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

Los gránulos pueden contener otros ingredientes que sean aconsejables en las composiciones detergentes, con la condición de que los otros ingredientes no influyan adversamente sobre el aditivo. Por ejemplo, los gránulos pueden estar coloreados.

En particular, cuando el aditivo es un enzima, es preferible que los gránulos contengan un compuesto que establezca o active el enzima. Por ejemplo, los gránulos pueden contener una pequeña cantidad de un compuesto soluble que contenga iones calcio; el compuesto debe formar menos del 5 % en peso de los gránulos. Debe observarse que aunque el compuesto que contenga iones calcio puede ser de naturaleza inorgánica, esto no afectará a la naturaleza esencial de los gránulos que están formados a partir de un sólido orgánico extruible. Son ejemplos de compuestos conteniendo iones calcio que pueden ser utilizados el gluconato, glicinato, acetato, butirato y cloruro de calcio.

Con los enzimas amilolíticos se ha encontrado que es importante mantener el enzima en un estado reducido; los enzimas contienen grupos como el sulfhidrilo que se oxidan fácilmente. Por lo tanto es preferible que los gránulos contengan una pequeña cantidad de un agente reductor.

En el caso de los enzimas proteolíticos se ha encontrado que es importante el pH de los gránulos. De preferencia debe ser inferior a 8.

En un gránulo preferido para uso con los enzimas proteolíticos, los gránulos están constituidos por jabón, sales sódicas de ácidos grasos  $C_8-C_{22}$ , conteniendo una pequeña cantidad de ácidos grasos libres como agente para aumentar el caracter graso.



20

1                    En general, con los enzimas los sólidos orgánicos  
extruibles preferidos para formar los gránulos son de ca-  
racter no iónico y es sorprendente que los gránulos for-  
mados a partir de jabones de ácidos grasos  $C_8-C_{22}$  conte-  
5                    niendo una pequeña cantidad de ácidos grasos libres den  
tan buen resultado.

                    Con todos los enzimas se ha encontrado que de-  
ben ser protegidos contra la humedad. No se sabe como  
influye el agua sobre su actividad pero se cree que  
10                    actúa principalmente poniendo los enzimas en contacto  
con los agentes dañinos de la composición. Cuando los  
gránulos están compuestos de jabón se ha encontrado, sor-  
prendentemente, que el agua que se encuentra en el ja-  
bón normalmente preparado no constituye un gran inconve-  
15                    niente.

                    El invento puede ser aplicado para conseguir una  
composición detergente mejorada que contenga un agente  
oxidante y un aditivo que sea inestable en presencia de  
dicho agente oxidante. Son ejemplos de agentes oxidantes  
20                    el dicloroglicolurilo, el ácido triclorocianúrico, el hi-  
poclorito, el perborato sódico y las mezclas de perborato  
sódico con activadores tales como p-acetilbencenosulfona-  
to sódico y tetra-acetiletildiamina. Las composiciones  
detergentes pueden contener entre 5 y 35 % en peso de per-  
25                    borato sódico.

                    En general es probable que los perfumes sean inesta-  
bles en presencia de uno o más de estos agentes oxidantes.  
Son particularmente susceptibles los perfumes derivados de  
aceites esenciales. La mejora obtenida mediante el uso del  
30                    invento es particularmente notable con los perfumes de ba-



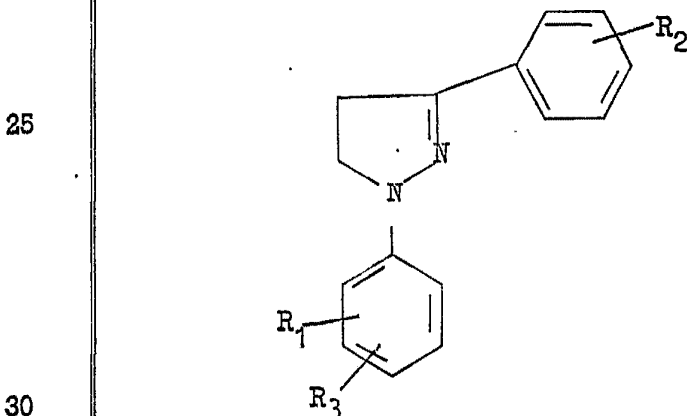
1 jo punto de ebullición y con los perfumes derivados de los  
aceites cítricos.

Los ejemplos de germicidas que son inestables en pre-  
sencia de uno o más de estos agentes oxidantes son los si-  
8 guientes: 3,4,4'-triclorocarbanilida; 3-trifluormetil-4,4'-  
diclorocarbanilida; 3,5,4'-tribromosalicilanilida; 3,5,3',  
4'-tetraclorosalicilanilida; 3,5-dibromo-2'-trifluormetil-  
salicilanilida; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5',6,6'-hexaclorodi-  
fenilmetano; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilme-  
tano; 2,2'-dihidroxi-3,3'-dibromo-5,5'-diclorodifenilmeta-  
10 no; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilsulfuro; 2-  
hidroxi-4,4'-diclorodifeniléter; 2-hidroxi-4,2',4'-triclora  
difeniléter; 2-hidroxi-3,5,4'-tribromodifeniléter; disulfu-  
ro de tetrametiltiuram; y N-óxido de 2-mercaptopiridina  
15 (complejo de Zn).

Cualquier enzima es inestable en presencia de uno o  
más de estos agentes oxidantes, pero los enzimas amilolíti-  
cos son particularmente susceptibles.

Los ejemplos de agentes de fluorescencia que son ines-  
20 tables en presencia de uno o más de dichos agentes oxidantes  
son:

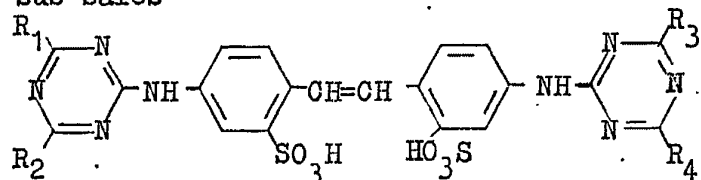
a) 1,3-Diaril- $\Delta^2$ -pirazolinás de fórmula general





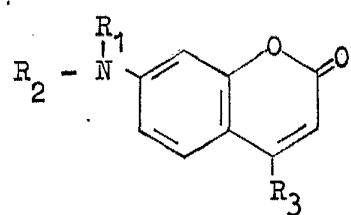
1            donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden ser, por ejemplo, hidrógeno o un grupo alquilo, alcoxi, sulfonamido o cloro;

5            b) Ácidos 4,4'-triazinilaminoestilben -2,2'-disulfónicos o sus sales



10            donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden ser, por ejemplo, grupos amino, alquilamino o alcoxi;

            c) 7-Alquilaminocumarinas como las de fórmula general



15            donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo C<sub>1-4</sub>;

- d) Quinolonas 7-N-sustituídas;
- 20            e) β-Metilumbeliferona;
- f) 4-[(Nafto-1',2',4'',5'')-1'',2'',3''-triazol-2''-il]estilben-2-sulfonato sódico; y
- g) Agente de fluorescencia G (vease más abajo).

25            Los agentes de fluorescencia mejoran la actividad abrillantadora de una composición detergente a diferencia de los agentes de azulado antiguos que reducían la actividad abrillantadora, pero debido a que reducían el amarillo más que el azul daban lugar a un aspecto menos amarillento de los tejidos.

30            El invento también puede ser aplicado para obtener



1 una composición detergente mejorada que contenga un aditi-  
vo expuesto a hidrólisis durante la manufactura o durante  
el almacenamiento. Un ejemplo de fluorescente que puede  
hidrolizarse es la 1-(p-metoxicarbonilfenil)-3-(p-clorofe-  
5 nil)- $\triangle^2$ -pirazolina (agente de fluorescencia C).

Con frecuencia cuando se incorpora un aditivo en la  
forma normal a una composición detergente, el primero colo-  
rea a la composición detergente de tal forma que no puede  
ser utilizada, a pesar de sus otros méritos, debido a que  
10 el color es inaceptable para el consumidor. En este caso el  
invento encuentra aplicación proporcionando una forma de in-  
corporar el citado aditivo a una composición detergente.

Los enzimas quedan dentro de esta categoría porque en  
la forma normal en que son suministrados tienen un color ma-  
15 rrón, que generalmente se oscurece durante el almacenamien-  
to.

Los ejemplos de germicidas que colorean las composi-  
ciones detergentes son los germicidas fenólicos halogenados  
tales como 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5',6,6'-hexaclorodifenil-  
20 metano; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilmetano;  
2,2'-dihidroxi-3,3'-dibromo-5,5'-diclorodifenilmetano; 2,2'-  
dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilsulfuro; 2-hidroxi-  
4,4'-diclorodifeniléter; 2-hidroxi-4,2',4'-triclorodifenil-  
éter; y 2-hidroxi-3,5,4'-tribromodifeniléter.

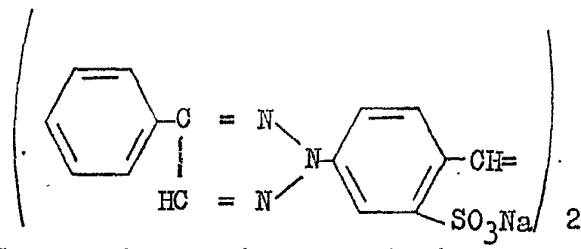
25 Entre los ejemplos de agentes de fluorescencia se  
encuentra la  $\beta$ -metilumbeliferona, (este agente de fluores-  
cencia es casi por completo no propio de los tejidos) y  
el agente de fluorescencia (agente de fluorescencia G) des-  
crito en la patente sudafricana 66/2892 de Bayer como

30



28

1



5

Como se ha mencionado anteriormente, los problemas de agregar un aditivo a la papilla de detergente antes del secado o enfriamiento por atomización son considerables. La adición del aditivo a la composición después del secado o enfriamiento por atomización no es una solución satisfactoria de estos problemas ya que el aditivo se sedimentaría y sería difícil de dosificar.

10

Ahora se ha encontrado que si se añade el aditivo a un polvo detergente en forma de gránulos de acuerdo con este invento, con frecuencia el aditivo es mucho más eficaz que si se añade en la forma normal, esto es antes del secado o enfriamiento por atomización.

15

El invento es particularmente aplicable a composiciones detergentes que contengan un aditivo con pequeña solubilidad en una solución del detergente; como los enzimas normalmente presentan solubilidades altas en el detergente no son ejemplos corrientes de estos aditivos pero si un enzima presenta esta baja solubilidad, este aspecto del invento sería aplicable. Por pequeña solubilidad se entiende una solubilidad inferior a  $15 \times 10^{-5}$  partes en peso, en particular inferior a  $2 \times 10^{-5}$  e incluso, en un caso más particular, inferior a  $1 \times 10^{-5}$ , en una solución acuosa al 0,4 % del detergente, a 50°C.

20

25

Son ejemplos de tales germicidas los siguientes:

3,4,4'-triclorocarbanilida; 3-trifluorometil-4,4'-diclorocarbanilida; y 3,5,3',4'-tetraclorosalicilanilida.

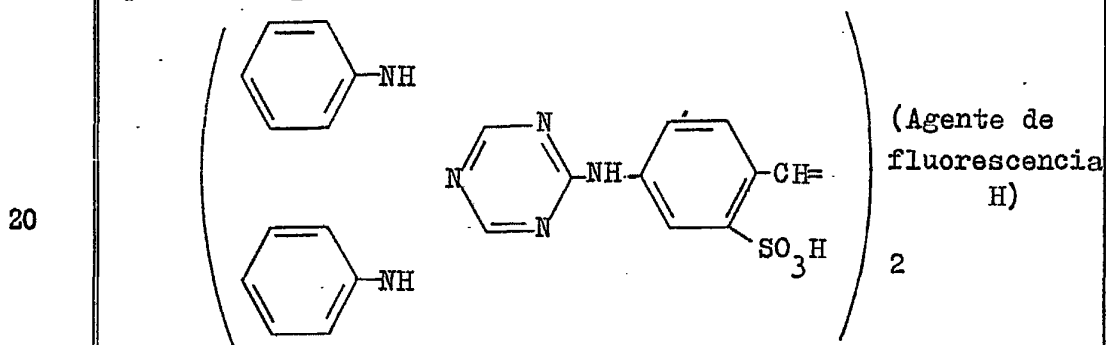
30



26 NOV 1957

1            Los ejemplos de tales agentes de fluorescencia son:  
2            1-(p-sulfonamidofenil)-3-(p-clorofenil)- $\Delta^2$ -pirazolina (agen  
3            te de fluorescencia A); 1-(m-clorofenil)-3-(p-acetilamino  
4            fenil)- $\Delta^2$ -pirazolina (agente de fluorescencia B); agente  
5            de fluorescencia C; 2-bis(benzoxazolil-2'-)tiofeno (agente  
6            de fluorescencia D); 1,2-bis(5'-metilbenzoxazolil-2'-)etile  
7            no (agente de fluorescencia E); y 2-estirilnaft-1,2-oxazol  
8            (agente de fluorescencia F).

9            Aunque el problema de la pequeña solubilidad se pre  
10            senta con más frecuencia con los agentes de fluorescencia  
11            que son propios del nylon, también aparece con los agentes  
12            de fluorescencia propios del algodón, particularmente cuan  
13            do este agente tiene que ser adecuado para uso a temperatu  
14            ras bajas como, por ejemplo, en una composición de prelava  
15            do. Un ejemplo de uno de estos agentes de fluorescencia pro  
16            pio del algodón es el siguiente:



21

22

23

24

25            Es difícil y costoso obtener un aditivo con una so  
26            lubilidad pequeña en un estado dividido hasta un grado sufi  
27            cientemente fino que se disuelva rápidamente, incluso en una  
28            papilla, para dar una actividad apropiada. Aunque se obten  
29            ga una división fina, con frecuencia se producen agregacio  
30            nes del aditivo durante el almacenamiento de los polvos se  
31            cados por atomización. Con este invento se reducen estos pro  
32            blemas.



1 Las composiciones detergentes que contienen agentes  
de fluorescencia tienen que ser almacenados y embalados en  
cajas de cartón impenetrables a la luz, debido a que los  
agentes de fluorescencia incorporados en la forma normal a  
5 las composiciones detergentes se descomponen frecuentemente  
por la acción de la luz. El mismo problema se presenta con  
algunos enzimas y germicidas, por ejemplo, 3,5,4'-tribromo-  
salicilanilida; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5',6,6'-hexaclorodi-  
fenilmetano; 2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilmeta-  
10 no; 2,2'-dihidroxi-3,3'-dibromo-5,5'-diclorodifenilmetano;  
2,2'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclorodifenilsulfuro; 2-hidro-  
xi-4,4'-diclorodifeniléter; 2-hidroxi-4,2',4'-triclorodife-  
niléter; 2-hidroxi-3,5,4'-tribromodifeniléter. Esta descom-  
posición reduce la eficacia de los productos si se guardan  
15 en tarros de vidrio como es práctica común de muchas amas  
de casa. También está en contra del almacenamiento de los  
povos detergentes en bolsas de plástico transparente, que  
de otra forma sería conveniente y aceptable. El presente in-  
vento reduce las pérdidas por exposición a la luz.

20 En una modificación preferida del invento, los grá-  
nulos se forman a partir de un jabón de ácido graso  $C_8-C_{22}$   
y el aditivo, especialmente si se trata de un aditivo de  
baja solubilidad, se añade al jabón antes de la molienda  
usual durante las etapas finales de la preparación del ja-  
25 bón. El método preferido para formar la mezcla de aditivo y  
material vehículo es moler escamas de la mezcla; esto gene-  
ralmente implica el avance de las escamas entre un cierto  
número de rodillos. Generalmente la mezcla se muele varias  
veces, saliendo del molino en forma de cintas delgadas. En  
30 la última operación del proceso de molido las cintas delga-



1        das se fuerzan para que se ricen con objeto de obtener los  
materiales de vehículo en una forma adecuada para la extru-  
sión.

5        Se ha encontrado que el grado de molido influye so-  
bre la mejora de la composición detergente, que también de-  
penderá de la estructura cristalina del tamaño y solubilidad  
de cualquier aditivo particular en el sólido orgánico extruí-  
ble.

10       El invento proporciona un procedimiento para preparar  
la composición detergente en partículas conteniendo un adi-  
tivo, en la cual este último está dispersado en un sólido  
orgánico extruíble, cuya mezcla se configura después en grá-  
nulos añadiéndose los gránulos al material en partículas que  
contiene un agente superficialmente activo.

15       El invento también proporciona un procedimiento para  
preparar una composición detergente sólida en forma de pas-  
tilla o barra por compresión de una composición detergente  
en partículas que contenga un aditivo como se ha descrito  
más arriba.

20       Los enzimas adecuados para uso en las composiciones  
de acuerdo con el presente invento son materiales proteíni-  
cos sólidos y catalíticamente activos que degradan o alteran  
uno o más tipos de suciedad o manchas y así ayudan a elimi-  
nar la suciedad o las manchas del tejido o del objeto que  
25       se está lavando. Los enzimas adecuados para uso en este in-  
vento son los activos en un intervalo de pH comprendido en-  
tre 4 y 12 aproximadamente y, de preferencia, son activos en  
un intervalo de pH comprendido entre 7 y 11 aproximadamente  
y a una temperatura comprendida entre unos 10°C y 85°C, pre-  
feriblemente entre 24°C y 80°C.  
30



1 Las hidrolasas, hidrasas, oxido-reductasas y desmo-  
lasas degradan la suciedad eliminándola o haciéndola más  
eliminable y las transferasas e isomerasas alteran la sucie-  
dad haciéndola más eliminable. Entre estas clases se prefie-  
5 ren especialmente las hidrolasas.

Entre los ejemplos de productos enzimáticos comer-  
ciales se encuentran los siguientes: Maxatase 40.000, Maxa-  
tase 200.000 y Maxatase 300.000 (Koninklijke Nederlandsche  
Gist-En Spiritusfabriek N.V., Delft, Holanda); Alcalase y  
10 Bakterie Proteinase (Novo Industri, Copenhague, Dinamarca);  
y Protease B-400, Protease B-4000, Protease AP, y Protease  
AP 2.100 (Schweizerische Ferment A.G., Basilea, Suiza).

Entre los numerosos agentes superficialmente activos  
que pueden ser incorporados en la porción no granulada de  
15 la composición detergente de acuerdo con el invento se en-  
cuentran las sales de sodio, potasio, amonio y amonio sus-  
tituido de ácidos grasos  $C_8-C_{22}$  naturales y sintéticos; sa-  
les de ácidos acilaminocarboxílicos en los que el grupo aci-  
lo es un grupo  $C_{10}-C_{20}$ ; alquilarilsulfonatos en los que el  
20 grupo alquilo es de cadena lineal o ramificada  $C_5-C_{18}$ ; sa-  
les de productos obtenidos por sulfonación de parafinas; sa-  
les de productos obtenidos por sulfatación de alcoholes; sa-  
les de productos obtenidos por sulfonación de olefinas, par-  
ticularmente  $\alpha$ -olefinas; productos de condensación de óxi-  
dos de alquilenos, especialmente óxido de etileno, con un  
25 grupo alquilo o arilo hidrófobo tal como un alcohol, un fe-  
nol, un ácido, una amida o una amina; óxidos, fosfino-óxi-  
dos o sulfóxidos de aminas terciarias de cadena larga; agen-  
tes superficialmente activos anfóliticos tales como las ami-  
30 nas secundarias o terciarias de cadena larga en las que di-



1 cha cadena está sustituida con un grupo aniónico; agentes su-  
perficialmente activos del tipo de "zwitter-ión" como los  
compuestos de amonio cuaternario o fosfonio de cadena larga  
5 o los compuestos de sulfonio terciario en los que la cadena  
larga está sustituida con un grupo aniónico; y agentes su-  
perficialmente activos catiónicos como los compuestos de  
amonio cuaternario que contienen por lo menos un sustitu-  
yente de cadena larga.

10 Estos agentes superficialmente activos pueden ser  
utilizados solos o en combinación y los ejemplos dados an-  
tes son solamente unos pocos de los muchos que pueden ser  
utilizados.

A continuación se ilustra el invento mediante los  
siguientes ejemplos.

15 EJEMPLO 1

La formulación básica de los polvos 1 y 2 es la si-  
guiente:

	Dodecibencenosulfonato sódico	20 %
	Tripolifosfato sódico	35 %
20	Silicato sódico	10 %
	Perborato sódico	10 %
	Sulfato sódico	22 %
	Agua hasta	100 %

25 El polvo 1 contiene 0,08 % de agente de fluorescencia A dispersado en la papilla detergente concentrada antes del secado por atomización.

El polvo 2 se obtiene mezclando un polvo de la formulación anterior con 2 % de tallarines formados moliendo 4 % de agente de fluorescencia A en jabón.

30 Los resultados de las pruebas de almacenamiento es-



1      tán dados en la Tabla I, en los que las actividades fluo-  
 5      cientes relativas de los polvos se han determinado por sim-  
       ples ensayos de lavado de nylon, tomando como 100 la activi-  
       dad de fluorescencia del polvo 2 inmediatamente después de  
       su preparación.

TABLA I

<u>Tiempo de almace namiento, días</u>	<u>Actividad de fluorescencia</u>	
	<u>Polvo 1</u>	<u>Polvo 2</u>
0	95	100
10      35	55	98
60	25	96
115	13	92

En este experimento se demuestra que en presencia de perborato se obtiene una mejora muy marcada.

15      Durante el almacenamiento el polvo 1 colorea de ama-  
       rillo verdoso pero no el polvo 2.

EJEMPLO 2

20      A un polvo con la formulación dada en la Tabla en  
       el Ejemplo 1 se incorpora 0,08 % de agente de fluorescen-  
       cia A dispersando este último en la papilla concentrada an-  
       tes del secado por atomización (polvo 1).

25      El polvo 2 tiene la misma formulación y contiene la  
       misma cantidad de agente de fluorescencia pero éste se ha  
       incorporado en forma de tallarines de jabón constituyendo  
       el 0,8 % en peso de la composición total.

Los polvos se almacenan a 37°C y 70 % de humedad re-  
 lativa en cajas de cartón laminado. La estabilidad del agen-  
 te de fluorescencia se determina como en el Ejemplo 1, obte-  
 niéndose los siguientes resultados:





28

1 durante 3 x 5 minutos a 60°C, utilizando 0,4 % del polvo y una relación de líquido a tela de 30:1. La actividad de fluorescencia sobre las telas se mide al cabo de los 15 minutos, obteniéndose los siguientes resultados:

5

TABLA III

Tiempo de almacenamiento	0	2 semanas
Actividad de fluorescencia (polvo 1)	100	17
Actividad de fluorescencia (polvo 2)	100	96

10

Las actividades de fluorescencia de ambos polvos inmediatamente después de su preparación son iguales y se les asigna el valor 100.

15

El producto obtenido incorporando agente de fluorescencia G al polvo en forma de tallarines tiene la ventaja adicional de que presenta un aspecto aceptable, mientras que el polvo que contiene el agente de fluorescencia incorporado en la forma normal está coloreado de amarillo y es inaceptable.

EJEMPLO 4

20

Un 4 % de agente de fluorescencia B se mezcla con jabón utilizando una separación entre rodillos de 0,002 pulgadas (0,051 mm) y la mezcla se extruye para formar tallarines. Se añade una cantidad suficiente de éstos a un polvo detergente no jabonoso y exento de agente de fluorescencia que responde a la formulación dada en la tabla del Ejemplo 3 (sin ATCC) para obtener una concentración de agente de fluorescencia del 0,08 % basada en el polvo (polvo 1).

25

30

Se determina la actividad de fluorescencia utilizando un simple ensayo de lavado de nylon y se compara con la obtenida con la misma composición detergente no jabonosa a



1 la que se ha incorporado la forma sólida normal de agente de fluorescencia B por el método habitual, esto es, añadiéndolo a la papilla (polvo 2).

5 Los resultados obtenidos están indicados en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>Tiempo de almacenamiento, días</u>	<u>0,08% de agente de fluorescencia B/vehículo (polvo 1)</u>	<u>0,08% de agente de fluorescencia B añadido a la papilla (polvo 2)</u>
		actividad de fluorescencia	
10	0	100	92
	150	100	77

EJEMPLO 5

15 Se preparan unos tallarines de jabón conteniendo 4 % de agente de fluorescencia B. Se añade una cantidad suficiente de éstos a un polvo con la formulación dada en la tabla del Ejemplo 3 para conseguir una concentración de agente de fluorescencia del 0,15 %, basada en el polvo (polvo 1).

Sobre la mitad del polvo 1 se añaden 10 % de perborato sódico para dar el polvo 2.

20 Los polvos 3 y 4 se preparan con la misma formulación que los polvos 1 y 2 respectivamente, pero no contienen tallarines; se incluye la misma cantidad de agente de fluorescencia pero se añade a la papilla antes del secado por atomización.

25 Se determinan las actividades relativas de fluorescencia. En la Tabla V se dan los resultados después de almacenamiento en cajas de cartón laminado a 37°C y una humedad relativa del 70 %.



1

TABLA V

<u>Tiempo, días</u>	<u>Polvo 1</u>	<u>Polvo 2</u>	<u>Polvo 3</u>	<u>Polvo 4</u>
0	91	88	100	100
7	91	88	70	60
21	87	86	67	33
30	88	84	65	16

5

En este experimento se demuestra que se obtiene una mayor eficacia mediante el uso del invento en ausencia de perborato y que en presencia de este último se obtiene una mejora muy marcada.

10

EJEMPLO 6

Se preparan polvos como en el Ejemplo 5 a excepción de que los tallarines contienen 10 % de agente de fluorescencia B. Se añade una cantidad suficiente de estos últimos para dar el 0,15 % de agente de fluorescencia, basado en el polvo. En la Tabla VI se encuentran los resultados obtenidos como en el Ejemplo 5.

15

TABLA VI

<u>Tiempo, días</u>	<u>Polvo</u>	<u>Polvo + ta llarines</u>	<u>Polvo + per borato</u>	<u>Polvo + ta llarines + perborato</u>
0	100	94	100	97
7	85	97	67	90
21	82	93	45	90
56	69	93	21	88
84	66	91	19	85

25

EJEMPLO 7

Se preparan en la forma siguiente unas partículas que contienen diversos agentes de fluorescencia y varias concentraciones. Se añade el agente de fluorescencia en for

30



1 ma sólida sobre una cierta cantidad de jabón, etanolamida  
de coco; polietilenglicol u olefinsulfonato superior y se  
pasa por un molino con diversos grados de separación entre  
5 los rodillos. Cuanto más fina sea la separación entre rodi-  
llos más intenso es el proceso de molido. Después de moler  
la mezcla se transforma en pequeñas partículas.

Se realizan experimentos sobre las siguientes mez-  
clas:

- 10 1) Jabón conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia A
- 2) Jabón conteniendo 10,0 % de agente de fluorescencia A
- 3) Jabón conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia B
- 15 4) Jabón conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia C
- 5) Jabón conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia D
- 6) Polietilenglicol conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia A
- 20 7) Olefinsulfonato superior conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia A
- 8) Etanolamida de ácido graso de coco conteniendo 4,0 % de agente de fluorescencia A

25 Se añaden cantidades suficientes de las mezclas de agente de fluorescencia y vehículo procesadas a un polvo detergente no jabonoso y exento de agente de fluorescencia para dar una concentración de este último del 0,08 %, basada en el polvo.

30 Las eficacias de los agentes de fluorescencia en



1 estas mezclas se determinan por un simple ensayo de lavado  
de nylon. Los resultados obtenidos están dados en la Ta-  
bla VII que comprende los porcentajes calculados de eficacia  
de dispersión con los de la misma cantidad de agente de  
5 fluorescencia añadido al polvo detergente no jabonoso en su  
forma sólida y normal. Estas cifras son relativas.

La formulación del polvo detergente no jabonoso  
utilizado es la siguiente:

	Dodecibencenosulfonato sódico	20 %
10	Tripolifosfato sódico	35 %
	Silicato sódico	10 %
	Sulfato sódico	22 %
	Agua hasta	100 %

	<u>TABLA VII</u>		
15	<u>Mezcla de agente de fluorescencia/vehículo</u>	<u>Separación entre rodillos, pulgadas ( mm )</u>	<u>Actividad de fluorescencia</u>
	1)	0,020 (0,51)	68
	1)	0,005 (0,127)	80
	1)	0,002 (0,051)	100
	2)	0,002 (0,051)	90
20	3)	0,005 (0,127)	84
	3)	0,002 (0,051)	100
	4)	0,002 (0,051)	100
	5)	0,003 (0,076)	100
	6)	0,010 (0,254)	89
25	7)	0,005 (0,127)	89
	8)	0,010 (0,254)	61
	Agente A sólido normal	-	24
	" B " "	-	20
	" C " "	-	27
30	" D " "	-	43



1 La máxima eficiencia para ese agente de fluorescencia particular se toma como 100. (Los resultados para los diferentes agentes de fluorescencia no son comparables).

5 Se observará que si estos agentes de fluorescencia se añadieran a la papilla antes del secado por atomización, se obtendrían actividades de fluorescencia mayores pero existiría el peligro de descomposición durante el secado por atomización y también de descomposición y agregación durante el almacenamiento. Con este invento se reducen estos  
10 problemas.

EJEMPLO 8

El polvo 1 responde a la formulación siguiente:

	Dodecylbencenosulfonato sódico	20 %
	Tripolifosfato sódico	35 %
15	Sulfato sódico	22 %
	Silicato sódico	10 %
	Tallarines de jabón conteniendo 4% en peso de agente de fluorescencia B	2 %
	Etanolamida de coco	2 %
20	Agua hasta	100 %

El polvo 2 tiene la misma formulación pero contiene el 10 % de perborato sódico.

25 El polvo 3 no contiene tallarines de jabón pero contiene la misma cantidad de agente de fluorescencia B que el Polvo 1 y tiene por lo demás la misma formulación. El agente de fluorescencia se agrega a la papilla antes del secado por atomización, en una dispersión en la etanolamida de coco.

30 El polvo 4 tiene la misma formulación que el polvo 3 y se prepara de forma análoga, pero contiene 10 % de



1 perborato sódico.

En la Tabla VIII se dan los resultados obtenidos como en el Ejemplo 5.

TABLA VIII

5	<u>Tiempo, días</u>	<u>Polvo 1</u>	<u>Polvo 2</u>	<u>Polvo 3</u>	<u>Polvo 4</u>
	0	100	100	100	100
	1	100	100	90	84
	17	100	90	84	71
	36	100	89	79	59
10	86	100	89	80	50
	110	100	86	80	26

15 Debe observarse que la adición del agente de fluorescencia a la papilla en una dispersión en etanolamida de coco da lugar a polvos con una eficacia de fluorescencia mayor que la adición directa del agente de fluorescencia a la papilla.

EJEMPLO 9

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que ambos polvos contienen 6 % de tetra-acetiletildiamina.

TABLA IX

20	<u>Resultados</u>		
	<u>Tiempo de almacenamiento, días</u>	<u>Actividad de fluorescencia</u>	
		<u>Polvo I</u>	<u>Polvo II</u>
	0	95	100
25	7	75	95
	30	34	95
	61	10	90

EJEMPLO 10

30 Se repite el Ejemplo 3 con la excepción de que los polvos no contienen ATCC y en su lugar contienen 10 % de



1 perborato sódico y 6 % de tetra-acetiletildiamina.

TABLA X

Resultados

5	<u>Tiempo de almacenamiento, días</u>	<u>Actividad de fluorescencia</u>	
		<u>Polvo I</u>	<u>Polvo II</u>
	0	100	100
	7	95	100
	30	91	98
	61	85	96

10

EJEMPLO 11

Polvo I

Polvo base como en la tabla del Ejemplo 3 y conteniendo 0,2 % de agente de fluorescencia H agregado a la papilla detergente concentrada.

15

Polvo II

Polvo base como en la tabla del Ejemplo 3 y conteniendo 0,2 % de agente de fluorescencia H añadido en forma de tallarines de jabón conteniendo 10 % en peso de agente de fluorescencia. Ninguno de los polvos contenían TCCA. La actividad del agente de fluorescencia fué determinada mediante el ensayo empleado en el Ejemplo III.

20

TABLA XI

Resultados

25

	<u>Condiciones de almacenamiento</u>	<u>Actividad de fluorescencia</u>	
		<u>Polvo I</u>	<u>Polvo II</u>
	Producto fresco	100	100
	Producto almacenado durante 2 días a la luz solar normal en frascos de vidrio transparente	50	100
30	Producto almacenado durante 2 días en ausencia de luz	95	100



EJEMPLO 12

En un polvo de la siguiente formulación:

		<u>% en peso</u>
	Tetrapropilénbencenosulfonato sódico	5,5
5	Nonilfenol-14 EO	3,0
	Jabón sódico de ácido esteárico comercial	8,0
	Tripolifosfato sódico	36,5
	Silicato sódico (anhidro)	5,0
	Sulfato sódico	9,9
10	Carboximetilcelulosa	1,0
	Perborato sódico	22,0
	Etilendiaminotetra-acetato sódico	0,16
	Agente de fluorescencia, perfume, agua, etc.	
	hasta	100 %

15 se incorporan 1,1 % de un enzima proteolítico, conocido bajo el nombre comercial Maxatase S., (A) en forma de polvo y (B) 5 % en tallarines de jabón de aceite de cacahuet que forman el 5 % del polvo. Los tallarines de jabón tienen un espesor de 0,3 mm. y una longitud de 7,5 mm. El tiempo de disolución de los tallarines a 20 grados centígrados en  
20 agua corriente normal es de 7 minutos. Este enzima proteolítico tiene una actividad proteolítica de 1,5 unidades Anson por gramo (una unidad Anson es la cantidad de enzima proteolítico que degrada la hemoglobina, en las con  
25 diciones normales descritas por M.L. Anson en "Journal of General Physiology" Vol. 22 (1938) página 79, con una velocidad inicial tal que se obtiene por minuto una cantidad de productos de degradación no precipitables por el ácido tricloroacético que produce la misma intensidad de color  
30 que 1 miliequivalente de tirosina con el reactivo fenol).



1 Ambas composiciones A y B se almacenan a 30°C y una humedad  
 relativa del 80 % en cajas de cartón normales y en cajas de  
 cartón laminadas con cera. La siguiente tabla contiene las  
 actividades proteolíticas al cabo de una semana como porcen-  
 5 taje de la actividad original.

TABLA XII

	<u>A</u>	<u>B</u>
Caja de cartón normal	20 %	63 %
Caja de cartón laminada con cera	72 %	96 %

10

EJEMPLO 13

Unas composiciones iguales a las del ejemplo ante-  
 rior pero conteniendo 1,1 % de Maxatase 300.000 (un enzima  
 proteolítico con una actividad proteolítica de 1,1 unidades  
 Anson por gramo) se guardan en cajas de cartón normales a  
 15 30°C y una humedad relativa del 80 %. La actividad proteo-  
 lítica al cabo de 1 y 2 semanas está indicada en la siguien-  
 te tabla como porcentaje de la actividad original.

TABLA XIII

	<u>A</u>	<u>B</u>
Una semana	7 %	100 %
Dos semanas	0 %	73 %

20

EJEMPLO 14

Se prepararon unas pequeñas pastillas con un diáme-  
 tro de 2,5 mm y un espesor de 1 mm, pesando alrededor de  
 25 7 mg, comprimiendo 80 % de urea y 20 % de un enzima proteo-  
 lítico con una actividad proteolítica de 1,6 unidades Anson  
 por gramo.

El tiempo de disolución de estas pastillas en agua  
 corriente a 20°C es de 10 segundos.

30

Un polvo detergente conteniendo 5 % en peso de estas



1 pastillas no presentó una segregación notable de las pasti-  
llas en la composición. La pérdida de actividad enzimática  
durante el almacenamiento de la composición se redujo consi-  
derablemente.

5

EJEMPLO 15

Se prepararon unos gránulos cilíndricos con un diá-  
metro de 2,5 mm, una longitud de 4 mm y un peso de 25 mg  
granulando una mezcla de 80 % de urea y 20 % de un enzima  
proteolítico (1,6 unidades Anson por gramo).

10

El tiempo de disolución de estos gránulos en agua  
corriente a 20°C es de 1 minuto.

Un polvo detergente conteniendo 5 % en peso de es-  
tos gránulos cilíndricos no presentó una segregación impor-  
tante.

15

EJEMPLO 16

Se prepararon unos tallarines con una longitud de  
5 mm, un diámetro de 0,3 mm y un peso de unos 2 mg, extru-  
yendo una mezcla de 80 % de jabón sódico de aceite de ca-  
cahuet y 20 % de un enzima proteolítico (1,6 unidades Anson  
por gramo). Los tallarines se colorearon en toda su masa  
con 0,003 % de azul Monastral fijo.

20

El tiempo de disolución es de 30 segundos en agua  
corriente a 20°C.

EJEMPLO 17

25

Se prepararon unos polvos como en el Ejemplo 12 a  
excepción de que

a) los tallarines contenían 10 %, sobre el peso de  
los mismos, de ácidos grasos libres C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>;

b) los tallarines contenían enzimas en cantidad su-  
ficiente para dar una proporción del 0,63 % en

30



1

peso del polvo; y

c) el polvo que no contenía tallarines contenía 0,58 % en peso de enzima.

5

Los polvos se ensayaron como en el Ejemplo 12. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA XIV

10	Tiempo de almacenamiento, se manas	Cajas de cartón lamina do con cera		Cajas de cartón duplex	
		Enzima en tallarines	Enzima directamente	Enzima en tallarines	Enzima directamente
		Contenido %	Contenido %	Contenido %	Contenido %
	0	0,63	0,58	0,63	0,58
	1	0,60	0,54	0,68	0,24
	2	0,59	0,30	0,56	0,16
	3	0,53	0,20	0,50	0,07
15	4	0,54	0,11	0,49	0,02
	6	0,59	0,06	0,29	0,00
	8	0,40	0,02	0,10	0,00

15

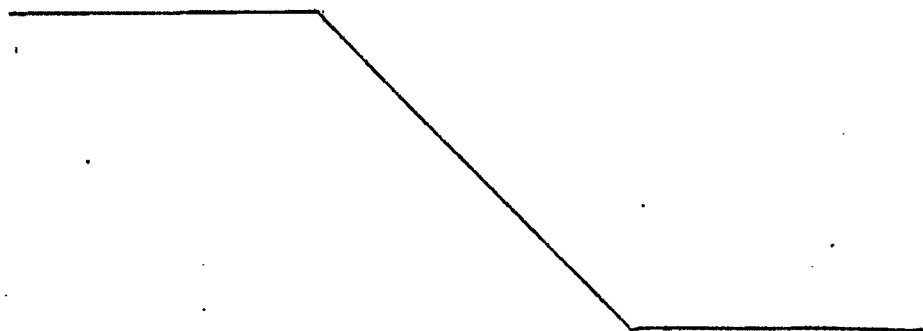
20

La tabla muestra claramente las grandes diferencias en la descomposición del enzima cuando se incorpora en tallarines y cuando se usa en forma de polvo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

25

30





1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de una composición detergente en partículas, que contiene un aditivo que mejora la actividad abrillantadora, la detergencia, la actividad germicida, la actividad anti-deslustradora o el olor de la composición y cuya eficacia es disminuída cuando se incorpora directamente a la composición, estando caracterizado dicho procedimiento por comprender las operaciones de

10

a) mezclar el aditivo con un sólido orgánico extruible para formar una mezcla;

b) trabajar mecánicamente la mezcla para formar gránulos; y

15

c) añadir los gránulos a un material detergente que contenga un agente superficialmente activo.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 caracterizado porque el material detergente que contiene el agente superficialmente activo es a base de un detergente no jabonoso.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque los gránulos se recubren antes de ser añadidos al material detergente que contiene un agente superficialmente activo.

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el sólido orgánico extruible es una sal de un ácido graso  $C_8-C_{22}$ .

30

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el sólido orgánico extruible es un producto neutralizado de la sulfonación de una  $\alpha$ -olefina  $C_{12}$  a  $C_{22}$  con  $SO_3$ .



1

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aditivo es un enzima.

5

7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el aditivo es un agente de fluorescencia.

10

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
DETERGENTE EN PARTICULAS".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de Noviembre 1.967

BERNARDO UNGRIA  
p.p.

20

25

30