

361898



Span 3466

| |
|------------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>C II</u> |
| SUBCLASE <u>D</u> |

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DETERGENTES GRANULARES", a favor de la firma alemana HENKEL & Cie. GmbH. residente en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN - Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes de lavado y de limpieza granulares que no se disgregan y que tienen un contenido de perboratos alcalinos, fosfatos alcalinos polímeros y sustancias sintéticas de actividad detergente, aniónicas o no iónicas.

5. La preparación de detergentes blanqueantes en forma de polvo se efectúa la mayoría de las veces agregando a las mezclas de detergente secadas por atomización tetrahidrato cristalino de perborato sódico o compuestos semejantes que contienen oxígeno activo. Los pesos específicos del voluminoso polvo de atomización y del perborato alcalino discrepan sin embargo considerablemente uno de otro, de modo que las mezclas de

10.



polvo se disgregan mucho en la carga o en el transporte.

En consecuencia, se ha intentado ya contrarrestar esta disgregación rociando con soluciones acuosas de sustancias de actividad detergente o de sales cristalizantes las mezclas acabadas, con lo cual los cristales de perborato deberían aglutinarse con las partículas de polvo detergente. Pero, a pesar de afirmaciones contrarias en la antigua literatura de patentes, la disgregación no puede de este modo disminuirse en grado digno de mención.

5. Se ha intentado también amalgamar el tetrahidrato de perborato sódico con las partículas de polvo detergente, ya sea añadiendo el perborato a las sustancias de actividad detergente antes de la pulverización por calor, ya sea inyectando perborato pulverulento por la parte inferior de la torre de atomización.
10. Asimismo se ha propuesto rociar perborato pulverulento sobre el polvo detergente, todavía caliente, que sale de las instalaciones de pulverización. Pero dado que el perborato sódico experimenta una pérdida de oxígeno activo a temperaturas superiores a 50° C, estos procedimientos no han podido imponerse en la práctica.
- 15.
- 20.

Según otra propuesta, se obtendrían agentes de limpieza y de blanqueo no disgregantes rociando sobre el detergente pulverulento soluciones acuosas o suspensiones acuosas de peróxido, y en particular de peróxido de hidrógeno. Pero cabe señalar que



los detergentes provistos de perborato que se preparan por este procedimiento se disgregan con la misma facilidad que las mezclas preparadas por mixturación en seco.

- Otra desventaja de los procedimientos conocidos consiste en que el perborato sódico que se ha de incluir debe presentar determinado tamaño granulométrico. Las porciones más finamente cristalinas del perborato deben excluirse previamente, por ejemplo mediante cernido, pues durante la mixturación y el relleno dan lugar a una polvareda molesta. La separación y la elaboración de estas porciones finamente cristalinas constituye un recargo más del proceso.
- 5.
- 10.

- Otra desventaja más de las mezclas conocidas con contenido de perborato consiste en que a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento se va produciendo una pérdida de oxígeno activo. Esto ocurre sobre todo cuando los detergentes deben guardarse por mucho tiempo en atmósfera de gran humedad. Puesto que con los estabilizadores conocidos hasta ahora no ha podido reducirse, o por lo menos reducirse en grado digno de nota, la pérdida de oxígeno activo, los preparadores se contentan con exagerar hasta tal punto la porción de perborato en la preparación del polvo detergente que, después de un período medio de almacenamiento, quede todavía suficiente acción blanqueadora.
- 15.
- 20.

- Con el invento que ahora aquí se presenta se evitan los inconvenientes que se han descrito. Objeto del invento son de-
- 25.



tergentes granulares con un contenido de sustancias orgánicas de actividad detergente, polifosfatos alcalinos y perboratos alcalinos, que se caracterizan en que las partículas de polvo preparadas por secado atomizador y que contienen sustancias

5. orgánicas de actividad detergente y polifosfatos están recubiertas, total o parcialmente, por una mezcla cristalina constituida por 40 a 80 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico y 20 a 60 % en peso de decahidrato de sulfato sódico.

10. En una modalidad preferida de realización, los recubrimientos constituidos por tetrahidrato de perborato sódico y decahidrato de sulfato sódico contienen además 0,1 a 3 % en peso de una sustancia no iónica de actividad detergente, de la clase de los alcoholes o alquifenoles etoxilados de peso molecular elevado. Estos componentes no iónicos pueden también reemplazarse, total o parcialmente, por sales alcalinas del ácido bencen-, toluen- o xilen-sulfónico. Ejemplos de tales sustancias no iónicas de actividad detergente son los alcoholes con 8 a 20 átomos de carbono en el grupo alquílico, saturados o insaturados, lineales o ramificados y hechos reaccionar con 4 a
15. 20 moles de óxido de etileno, o los respectivos productos de etoxilación de alquifenoles con grupo alquílico lineal o ramificado, provisto de 6 a 16 átomos de carbono. Se emplean con preferencia los compuestos no iónicos con grupo alquílico lineal.
- 20.

25. La relación ponderal entre lo que se llama "polvo previo",



preparado por secado de atomización, y el recubrimiento provisto de perborato que se halla sobre la superficie de las partículas debe medirse de tal modo que los agentes según este invento contengan en total 5 a 35 % en peso, y preferentemente 15 a 25 % en peso, de tetrahidrato de perborato sódico.

Ejemplos de las sustancias aniónicas de actividad detergente contenidas en el polvo previo preparado por secado de atomización son los sulfonatos de olefina, como los que se obtienen, por ejemplo, mediante sulfonación de monoolefinas alifáticas, primarias o secundarias, con SO_2 gaseoso e hidrólisis consecutiva, alcalina o ácida; los sulfonatos de alquilbeneceno, los sulfonatos de alquilo y los ésteres de ácido alfa-sulfosebáceo, los sulfonatos de alquilo primarios y secundarios y asimismo los sulfatos de alcoholes primarios, etoxilados o propoxilados. Otros compuestos de esta clase que eventualmente pueden hallarse en los detergentes son los éteres parciales y los ésteres parciales, sulfatados y de peso molecular elevado, de los alcoholes polivalentes, como las sales alcalinas de los éteres monoalquílicos o los ésteres monosebáceos del éster de ácido glicerino-monosulfúrico o del ácido 1,2-dioxipropansulfónico. También entran en cuenta los sulfatos de amidas de ácido graso etoxiladas o propoxiladas y alquilfenoles etoxilados o propoxilados, así como las tauridas de ácido graso y los isoetionatos de ácido graso.

Además de dichos tensiuros del tipo de sulfonato y de



- sulfato, los detergentes secados por atomización pueden contener jabones alcalinos de ácidos grasos, anfólitos, como las alquilbetainas y las alquilsulfobetainas, sustancias detergentes no iónicas, como los éteres alquil- y acil-poliglicólicos, los éteres alquilfenolpoliglicólicos, condensados mixtos de polietilenglicol y polipropilenglicol y asimismo derivados etereopoliglicólicos de alquilamidas y de alcanolamidas de ácido graso. Dichas sustancias de actividad detergente pueden hallarse también en mezcla en los polvos secados por pulverización.
- 5.
10. Siempre que dichos compuestos detergentes tengan un radical hidrocarburo alifático, éste debe ser preferentemente de cadena lineal y presentar de 8 a 22 átomos de carbono. En los compuestos con radicales hidrocarburos aralifáticos, las cadenas alquílicas, de preferencia no ramificadas, contienen por término medio de 6 a 16 átomos de carbono.
- 15.
- Los polvos previos secados por pulverización o atomización contienen además, como componente de la mezcla, 10 a 60 %, y preferentemente 20 a 50 %, de trifosfato pentasódico, de trifosfato pentapotásico o de las respectivas mezclas. Dichos trifosfatos pueden hidrolizarse en pequeña parte durante el proceso de pulverización, convirtiéndose en pirofosfatos u ortofosfatos, de modo que estas sales se hallan la mayoría de las veces mezcladas con los trifosfatos.
- 20.
- Además de los tripolifosfatos, los polvos previos pueden contener fosfatos de condensación más elevada, como tri- o poli-
- 25.



- metafosfatos, lo mismo que silicatos en forma de sus sales alcalinas, o aún estabilizadores, como los silicatos de magnesio. También pueden hallarse presentes agentes secuestrantes, en particular sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo las sales sódicas del ácido aminotriacético o del ácido etilendiaminotetraacético, lo mismo que las sales alcalinas de ácidos hidroxialquildifosfónicos y aminopolifosfónicos, por ejemplo la sal disódica del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico o la sal hexasódica del ácido aminotri-(metilfosfónico). En calidad de componentes de la mezcla entran además en consideración los estabilizadores de la espuma, como las mono- y di-alquilolamidias de ácido graso; o los agentes amortiguadores de la espuma, en particular los productos de reacción de 1 mol de cloruro de tricloroetano con 2 a 3 moles de una monoamina alifática primaria, lineal, ramificada o cíclica. También pueden hallarse presentes inhibidores del agrisamiento (como el glicolato sódico de celulosa), agentes desinfectantes, colorantes, materias perfumantes y activadores del blanqueo en frío.

- Para aumentar el poder detergente, sobre todo a temperaturas bajas, los agentes pueden contener además fermentos, capaces de escindir los compuestos de albúmina, las materias grasas o los polisacáridos y respectivamente trasladar al substrato que se blanquea el oxígeno activo contenido en los percompuestos. Ejemplos de tales enzimas son las proteasas, las lipasas, las diastasas, las ureasas, las peroxidases y las catalasas. Estos



fermentos pueden añadirse a los polvos previos secados por atomización o también a los detergentes recubiertos de conformidad con este invento. Se prefiere esta última modalidad de actuación, pues se ha demostrado que las enzimas experimentan así, aún después de almacenamiento prolongado, una pérdida de actividad mucho menor que la que se presenta en las mezclas de detergentes con contenido de perborato preparadas de la manera conocida.

10. Para preparar las fusiones de sal que sirven de revestimiento, se parte de una mezcla fundida a base de 40 a 80 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico, 10 a 30 % en peso de sulfato sódico anhidro y 10 a 30 % en peso de agua. En lugar del sulfato sódico anhidro y del agua puede emplearse también con ventaja 20 a 60 % en peso de decahidrato de sulfato sódico.
15. En la mezcla de sales, líquida a temperaturas superiores a 32,4° C, las substancias no iónicas de actividad detergente mencionadas antes o los sulfonatos de alquilbenceno de peso molecular bajo mencionados antes pueden dispersarse o disolverse con facilidad. La mezcla de sales se agrega luego a temperaturas entre
20. 32,4° y 60° C, y preferentemente entre 35° y 50° C, al polvo detergente o a una parte de ésta, para lo cual pueden emplearse los equipos de atomización o mezcla usuales. Se puede lograr una operación de mezcla particularmente homogénea si se rocía la fusión de sales en una corriente de polvo en caída libre o
25. si se pulveriza la mezcla de sales en el extremo superior de un



pozo de caída vertical y al mismo tiempo se introduce o insufla en el cono de atomización el polvo previo secado por pulverización.

- Los agentes de este invento contienen los percompuestos en una distribución muy uniforme y no tienden a disgregarse durante el llenado ni el transporte. La formación de polvillo es muy escasa. Aún después de mucho tiempo de almacenamiento no puede percibirse ningún descenso apreciable del contenido de oxígeno activo. Otra ventaja más de los agentes de este invento debe verse en que las partículas del polvo contienen en su superficie materias de reacción neutra, que no irritan la piel, por lo que incluso los usuarios de piel delicada pueden tomar y dosificar estos agentes con la mano. Estos agentes se prestan particularmente bien para el uso en las lavadoras totalmente automáticas, pues tienen muy buena capacidad de delicuesencia, es decir, se disuelven en brevísimo tiempo sin dejar residuos.

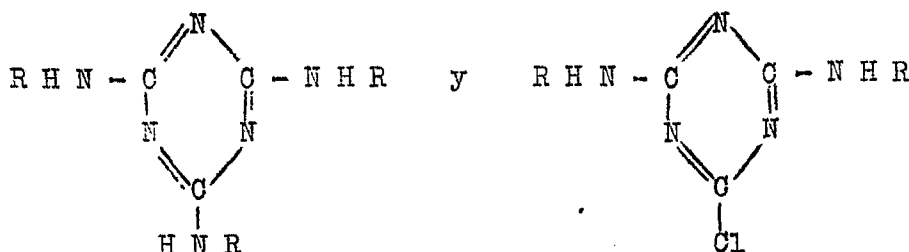
Ejemplos

- La composición de los polvos previos preparados por secado de atomización se desprende de la tabla que sigue. Los agentes de amortiguación de la espuma son productos de reacción de 1 mol de cloruro de tricianógeno con 2,6 moles de una n-alquilamina secundaria con cadena de C_8-C_{18} de longitud, con lo que se obtuvo una mezcla de compuestos de la fórmula subyacente, en la que R representa los radicales alquílicos que se han



indicado.

5.



10. El aclarador óptico constaba de una mezcla de un derivado de ácido diaminoestilbendisulfónico y un derivado de diarilpirazolina, en la proporción 3 : 1.

La abreviatura AO significa grupos etilenglicólicos.

| Componentes | Ejemplos (datos en % de peso) | | | | | | | |
|---|-------------------------------|----|----|----|---|----|---|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Sulfonato sódico de n-dodecilbenceno | 10 | 5 | 12 | - | 8 | - | 6 | - |
| Sulfonato de n-olefina de C ₁₂ -C ₁₈ (sal sódica) | - | - | - | 15 | 8 | - | 6 | 7 |
| Sulfato de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ (sal sódica) | - | 5 | - | - | 5 | - | - | 10 |
| Eter poliglicólico de alcohol graso de C ₁₂ -C ₁₈ (10 AO) | - | 5 | 5 | - | 4 | 12 | 3 | - |
| Eter nonilfenolpoliglicólico (9 AO) | 5 | - | - | 10 | - | 12 | - | 5 |
| Jabón sódico de C ₁₂ -C ₁₈ | 10 | 10 | 5 | - | - | - | 4 | 6 |
| Jabón sódico de C ₂₀ -C ₂₂ | 4 | - | 5 | - | - | - | 4 | 4 |



| Componentes | Ejemplos (datos en % de peso) | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Trifosfato pentasódico | 40 | 45 | 25 | 30 | 20 | 25 | 50 | 30 |
| Pirofosfato tetrasódico | 8 | 10 | 5 | 8 | 3 | 5 | 8 | 6 |
| Silicato sódico | 3 | 5 | 4 | 5 | 6 | - | 4 | 5 |
| Glicolato sódico de celulosa | 1,5 | 2 | 1,5 | 2 | 1,5 | 2 | 2 | 1,5 |
| Aminotriacetato sódico | - | 1 | 20 | 10 | 25 | - | - | 5 |
| Etilendiaminotetracetato sódico | 0,5 | - | - | 10 | - | 25 | 1 | 5 |
| Agentes amortiguadores de la espuma | - | 0,5 | - | 0,5 | 0,5 | - | - | 0,4 |
| Aclaradores ópticos | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Silicato magnésico | 2 | 2 | 3,5 | 2 | 3 | 2,5 | 2,7 | 2,6 |
| Sulfato sódico y cloruro sódico | 10 | 3 | 7 | 1 | 8,5 | 10 | 2,5 | 5 |
| Agua | 5,5 | 6 | 6,5 | 6 | 7 | 6 | 6,5 | 7 |

De las mezclas reseñadas en la tabla se rociaron cada vez 61 partes en peso con 39 partes en peso de una fusión de sales de la composición siguiente:

- a) 59 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico
 5. 39,5 % en peso de sal de Glauber
 1,5 % en peso de un alcohol oleílico técnico hecho reaccionar con 10 moles de óxido de etileno,



- b) 59 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico
40 % en peso de sal de Glauber
1,0 % en peso de toluensulfanato sódico
- c) 69 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico
29,5 % en peso de sal de Glauber
1,5 % en peso de n-nonilfenol hecho reaccionar con
9 moles de óxido de etileno.
- 5.

En la serie de ensayos b) se añadió todavía a las mezclas, después de la pulverización de la fusión de sales, 0,5 % de una mezcla de enzimas (Alkalase ^R, de la firma Novo Industri, de Kopenhagen) con una actividad de 350 LVE/g.

10.

La mixturación se efectuó pulverizando por medio de una boquilla, aplicada a la parte superior de una cámara de pulverización, la fusión de sales calentada a temperatura de 40 a 45° C.

15. En la cámara se insufló al mismo tiempo, por varios tubos dispuestos concéntricamente, el polvo previo secado por atomización, de modo que se produjera una mixturación intensa de las partes líquidas y las partes pulverulentas. La mezcla descargada de la cámara de pulverización resultó homogénea sin empleo de tambor mezclador. Los granulados resultantes tenían buena capacidad de derrame, no propendían a formar grumos ni polvillo y, aún en condiciones climáticas desfavorables, demostraron extraordinaria estabilidad.

20.

Se llenaron un tambores de cartón con 3 kg cada vez del



- detergente y, para comprobar el estado de distribución en condiciones semejantes a la de la práctica, se vaciaron por completo los tambores de cartón por medio de un vaso medidor de 200 cc. de capacidad y se determinó el contenido de perborato de cada muestra individual. Una parte de los tambores se cargaron en vagones de ferrocarril, se facturaron a una distancia de 150 km aproximadamente y, después de pasarlos a un camión, se volvieron a transportar al punto de destino, donde se efectuó de la manera ya indicada la determinación de la distribución del perborato.
5. Para comprobar el comportamiento en almacén, se guardaron otras muestras en la cámara climatizada, por 6 y 12 semanas, a 40° C y con 90 % de humedad relativa del aire. Los resultados de estas investigaciones están compendiados en la tabla que sigue, en la que se indica cada vez la muestra con la proporción mínima y máxima de perborato, el término medio de todas las muestras y asimismo la discrepancia porcentual media de todas las muestras.
- 10.
- 15.

- Para comparación (Ensayos A) se comprobó de la misma manera un polvo de la misma composición, preparado por mezcla en seco de perborato y polvo previo. Cuando se roció ulteriormente este agente con 2 % de un éter poliglicólico de alcohol graso, no se presentó prácticamente mejora ninguna (Ensayo de comparación B). Tampoco dió distribución desigual la rociadura ulterior de un polvo perboratado, mezclado en estado seco, con sal de Glauber fundida (Ensayo de comparación C). En las pruebas de almacenamiento, las mezclas aparecieron tan inestables como
- 20.
- 25.



en el ensayo de comparación A.

Los resultados demuestran que los agentes de este invento tienen una distribución más uniforme del polvo y mejor estabilidad en almacenamiento que las mezclas conocidas.

| | % de perborato | | | Discrepancia porcentual |
|--|----------------|----------|--------|-------------------------|
| | Mínimo | Promedio | Máximo | |
| <u>Ejemplo 1</u> | | | | |
| a) después de la preparación | 22,4 | 23,0 | 23,5 | 0,94 |
| b) después del transporte | 21,7 | 22,4 | 23,5 | 1,7 |
| c) al cabo de 6 semanas de almacenamiento a 40° C y 90 % de humedad relativa del aire | - | 20,0 | - | - |
| d) al cabo de 12 semanas de almacenamiento a 40° C y 90 % de humedad relativa del aire | - | 16,5 | - | - |
| <u>Ensayo de comparación A</u> | | | | |
| a) después de la preparación | 19,4 | 23,0 | 26,9 | 7,3 |
| b) después del transporte | 18,4 | 22,1 | 26,4 | 9,6 |
| c) al cabo de 6 semanas de almacenamiento a 40° C y 90 % de humedad relativa del aire | - | 7,8 | - | - |
| d) al cabo de 12 semanas de almacenamiento a 40° C y 90 % de humedad relativa del aire | - | 1,6 | - | - |
| <u>Ensayo de comparación B</u> | | | | |
| | 18,8 | 22,5 | 26,1 | 7,2 |
| <u>Ensayo de comparación C</u> | | | | |
| | 13,2 | 15,4 | 19,4 | 10,6 |



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana P 16 17 140.7 (H 64895 IVa/23e) del 28 de diciembre de 1967.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de detergentes granulares, caracterizado por añadirse, a temperaturas entre 32,4° y 60° C, y preferentemente entre 35° y 50° C, una mezcla fundida de 40 a 80 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico, 10 a 30 % en peso de sulfato sódico anhidro y 10 a 30 % en peso de agua a un polvo detergente, o a una parte de éste, que contiene sustancias de actividad detergente y fosfatos condensados y está secado por atomización.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por rodarse sobre un polvo secado por atomización una mezcla de 20 a 60 % en peso de decahidrato de sulfato sódico y 80 a 40 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por añadirse a la mezcla líquida constituida por perborato, sulfato sódico y agua 0,1 a 3 % en peso de una sustancia no iónica de actividad detergente, de la clase de los alcoholes y/o alquifenoles etoxilados de peso molecular elevado.
- 20.



4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que las sustancias no iónicas de actividad detergente están reemplazadas, totalmente o en parte, por las sales alcalinas del ácido bencen-, toluen- o xilen-sulfónico.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que las partículas del polvo, preparadas por secado de atomización y que contienen sustancias orgánicas de actividad detergente y polifosfatos, están recubiertas total o parcialmente por una mezcla cristalina constituida por 40 a 80 % en peso de tetrahidrato de perborato sódico y 20 a 60 % en peso de decahidrato de sulfato sódico.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que los recubrimientos, constituidos por perborato sódico con agua de cristalización y por sulfato sódico, contienen 0,1 a 3 % en peso de una sustancia no iónica de actividad detergente, de la clase de los alcoholes y/o los alquilfenoles etoxilados de peso molecular elevado.

20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado en que las sustancias no iónicas de actividad detergente contenidas en los recubrimientos están reemplazadas, total o parcialmente, por las sales alcalinas del ácido bencen-, toluen- o xilen-sulfónico.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque los agentes contienen en total 5 a 35 % en



peso, de tetrahidrato de perborato sódico.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque los agentes contienen enzimas.

5. 10.- Procedimiento para la preparación de detergentes granulares.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de diciembre de 1968

p. a.


P. P. JAIMÉ IGARRA
Firmado: JOSE RODRIGUEZ

mt.