



405309

Int. CL: C 11 D
F.C. 5-5-75

NUMERO 405.309

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER, N.V.,

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA COMPOSICION DETERGENTE SECADA
POR ATOMIZACION.

Prioridad: Patente británica n. 35914/71 del 30-7-71
l.a.

405309 13



1

Esta invención se refiere a una composición detergente en partículas y a un procedimiento para la preparación de esta composición. En especial, se refiere a una composición detergente en partículas que contiene un agente tensoactivo detergente no iónico.

5

10

15

Las composiciones detergentes en partículas que contienen un agente tensoactivo detergente no iónico como parte de una mezcla tensoactiva detergente activa, conteniendo además en su mayoría un agente tensoactivo detergente aniónico y/o jabón, son muy conocidas. La preparación de estas composiciones detergentes en partículas, que normalmente contienen hasta alrededor del 5 % en peso de un agente tensoactivo detergente no iónico, no plantea muchas dificultades en general. Las composiciones se preparan habitualmente por secado por atomización de una suspensión acuosa que contiene los agentes tensoactivos detergentes, reforzantes y otros constituyentes atomizables de una composición detergente.

20

25

30

Sin embargo, la producción de composiciones detergentes en partículas en las que el agente tensoactivo detergente no iónico es el único detergente activo o constituye la mayor parte de la mezcla detergente activa, va habitualmente acompañada de varias dificultades. Estas son especialmente evidentes cuando se incorporan cantidades mayores de un agente tensoactivo detergente no iónico, es decir hasta el 25 % del peso de la composición. En la preparación de una suspensión acuosa de estas cantidades mayores de agente tensoactivo detergente no iónico con dos coadyuvantes detergentes para ser secados por atomización, esta suspen-



405309

1 sión tiene tendencia a ser físicamente inestable. Se for-
man capas distintas, quedando así una suspensión heterogé-
nea en lugar de homogénea. El secado por atomización de esta
5 suspensión heterogénea produce composiciones detergentes
en partículas muy poco satisfactorias. Asimismo, el secado
por atomización de esta suspensión con agentes tensoactivos
detergentes no iónicos, ya sea homogénea o heterogénea, va
con frecuencia acompañado de varios inconvenientes indesea-
bles. Por ejemplo, cuando se utilizan cantidades más altas
10 de un agente tensoactivo detergente no iónico, con frecuen-
cia se forma un humo azul en la torre de atomización, que
se cree que es debido a la degradación del agente tensoac-
tivo detergente no iónico. Además, con frecuencia se obtie-
nen polvos irregulares que no fluyen con facilidad. Ya se
15 han propuestos sistemas para superar algunos de los incon-
venientes antes mencionados. Así, en la memoria de la pa-
tente canadiense nº 704.074 se ha propuesto incorporar de
0,25 a 2,0 % en peso de un copolímero de anhídrido maleico
con éter vinilmetílico o etileno en una suspensión acuosa
20 de un agente tensoactivo detergente no iónico y posterior-
mente secar por atomización la mezcla resultante. Sin em-
bargo, estos copolímeros son relativamente costosos y la
formación de humo azul antes mencionada no siempre se evi-
ta con ello. Por la memoria de la patente canadiense núme-
25 ro 666.119 se conoce la incorporación de una sal soluble
en agua de un ácido poliacrílico en una solución acuosa
concentrada de un electrolito inorgánico fuerte y un agen-
te tensoactivo detergente no iónico, con objeto de obtener
30 una dispersión estable. Sin embargo, el secado por atomiza-

-4-
405309



1 ción de esta dispersión no produce polvos satisfactorios.

Ahora se ha encontrado que los inconvenientes
antes mencionados pueden ser reducidos considerablemente
incorporando a una suspensión acuosa de un agente tensoac-
5 tivo detergente no iónico una combinación de dos sustancias
poliméricas diferentes, que serán definidas a continuación
con más detalle.

La combinación de dos sustancias poliméricas di-
ferentes está constituida por una sustancia polimérica
10 que es capaz de reaccionar con el agente tensoactivo deter-
gente no iónico y una sustancia polimérica que no reaccio-
na con el agente tensoactivo no iónico. Con frecuencia es-
tas combinaciones producen un efecto sinérgico en compara-
ción con el mismo nivel total de uno cualquiera de los
15 constituyentes. Se cree que la primera sustancia poliméri-
ca funciona como agente emulsionante en la suspensión,
mientras que la última se cree que funciona como agente
suspensor en la suspensión. Esto es debido probablemente
20 al hecho de que el agente emulsionante y el agente suspen-
sor tienen moviidades diferentes en las fases líquidas
presentes en la suspensión y pueden ser adsorbidos en gra-
dos diferentes y a velocidades diferentes en las interfa-
ses situadas entre las fases. Son ejemplos de los polímeros
25 reactivos los copolímeros de etileno con anhídrido maleico,
lineales o reticulados. Estos polímeros deben ser utiliza-
dos preferiblemente en su forma ácida o anhídrida y no en
la forma de sal. Estos copolímeros se pueden adquirir oc-
mercialmente de Monsanto Co. U.S.A. bajo la marca registra-
30 da EMA[®]. Como ejemplos citaremos EMA 11, 21, 22, 31, 61,

405309

19



1 71, 81 y 91. Estos copolímeros pueden ser preparados, por
ejemplo, en la forma descrita en la memoria de la patente
estadounidense nº 2.047.398, que se incorpora aquí a título
de referencia. Otros polímeros reactivos adecuados son el
5 ácido poliacrílico, y los copolímeros lineales de éter po-
livinilmetílico/anhidrido maleico. Estos últimos pueden
adquirirse comercialmente, por ejemplo, de la General Ani-
lin and Film Corp. bajo la marca registrada "Gantrez", v.g.
Gantrez AN 149. Los polímeros reactivos preferidos tienen
10 un índice de acidez alto, es decir superior a 150, preferi-
blemente mayor de 200.

15 Un polímero no reactivo típico de los utilizados
en esta invención es la poliacrilamida. Estas poliacrilami-
das se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo de la
W.A. Scholten N.V., Holanda, bajo los nombres comerciales
de Solvitose 433 o Solvitose 1297. En contraste con el po-
límero reactivo, los polímeros no reactivos son preferible
mente utilizados en forma de una sal, por ejemplo las sales
de metales alcalinos y amonio solubles en agua. Otros polí-
20 meros no reactivos adecuados son los poliacrilatos, polime-
tacrilatos, compuestos de almidón modificado y otros polí-
meros solubles en agua. El peso molecular del polímero no
reactivo debe ser preferiblemente del orden de 10^4 a 10^7 ,
mientras que el peso molecular del polímero reactivo debe
25 ser preferiblemente de 10^3 a 10^7 .

30 Por lo tanto, esta invención proporciona una com-
posición detergente secada por atomización que comprende
una cantidad sustancial de un agente tensoactivo detergen-
te no iónico, coadyuvantes detergentes y un polímero reaco-
tivo y un polímero no reactivo. Esta invención proporciona

405309



1 también un procedimiento para la fabricación de composicio-
nes detergentes en partículas que contienen una cantidad
sustancial de un agente tensoactivo detergente no iónico,
cuyo procedimiento consiste en preparar una suspensión acuosa
5 del agente tensoactivo detergente no iónico, coadyuvantes
detergentes atomizables y por lo menos un polímero reac-
tivo y un polímero no reactivo y secar por atomización di-
cha suspensión. En general, debe añadirse a la suspensión
acuosa de 0,01 % a 10 % en peso del polímero reactivo y de
10 0,01 % a 10 % en peso del polímero no reactivo. Los inter-
valos preferidos son de 0,01 a 2 % de cada uno de ellos.
Se prefiere que el polímero reactivo y el polímero no reac-
tivo sean agregados a la suspensión acuosa mediante el agen-
te tensoactivo detergente no iónico, es decir, que el polí-
mero reactivo y el no reactivo deben ser dispersados, ya
15 sea parcial o totalmente, en el agente tensoactivo detergen-
te no iónico y la dispersión resultante debe ser agregada
después a la dispersión acuosa de los otros coadyuvantes
detergentes atomizables para formar la suspensión.

20 Los polímeros también pueden ser dispersados en
una mezcla de agente no iónico/agua o pueden ser agregados
a la suspensión completa. Sin embargo, es esencial que el
polímero reactivo y el no reactivo sean agregados simultá-
neamente con el agente tensoactivo detergente no iónico o
25 después de su adición a la suspensión acuosa. La adición
antes de que se encuentre presente el agente tensoactivo
detergente no iónico altera los efectos beneficiosos de los
polímeros reactivo y no reactivo. El agente tensoactivo de-
tergente no iónico a utilizar en esta invención puede ser
30 cualquier agente tensoactivo detergente no iónico adecuado.



405309

13

1 Son ejemplos adecuados los productos de condensación de óxi-
dos de alquileo, como óxido de etileno y/u óxido de propi-
leno, con alcoholes alifáticos que contienen de 12 a 22 áto-
mos de carbono, ya sean alcoholes primarios o secundarios;
5 además con alquilfenoles que contienen de 8 a 24 átomos de
carbono en uno o más grupos alquilo, con amidas de ácido
graso y alquilolamidas que contienen de 8 a 24 átomos de
carbono en el grupo acilo. Otros ejemplos adecuados pueden
ser encontrados en la obra de Schwartz, Perry y Bertsch,
10 vol. II, "Synthetic Detergents and Surfactants", 1958, que
se incorpora aquí a título de referencia. La cantidad de
agente no iónico a utilizar es de 5 a 25 % en peso.

15 La composición contiene además de 40-95 % en peso
de otros coadyuvantes detergentes atomizables, como jabones
(en pequeñas cantidades), silicatos de metales alcalinos, sul-
fatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, agentes sus-
pensores de la suciedad, hidrotropos, agentes secuestrantes,
fluorescentes, sales reforzantes orgánicas y/o inorgánicas
20 como, por ejemplo, trifosfato sódico, sales de ácidos amino-
policarboxílicos, etc.

25 La invención será ilustrada además mediante ejem-
plos. El polímero emulgente reactivo utilizado es un copolí-
mero de etileno y anhídrido maleico, de la Hoechst A.G. Ale-
mania. La viscosidad de una solución acuosa al 2 % de este
copolímero en agua a pH 10 es de 45.000 cp. El polímero no
reactivo es poliacrilato de Fluka y tiene un peso molecu-
lar de 10^6 .

EJEMPLO 1

30 Se preparan suspensiones acuosas con la siguiente
composición:

405309 13



		%
1	Alcohol C ₁₁₋₁₅ secundario condensado con 9 moles de óxido de etileno	8,3
	Jabón de sebo sódico	2,2
5	Trifosfato sódico.6H ₂ O	29
	Silicato sódico (30 %)	5,8 (en seco)
	Toluensulfonato sódico	0,8
	Sulfato sódico	8,3
	Carboximetilcelulosa sódica	0,5
10	Sulfato magnésico	0,8
	Acido etilendiaminotetraacético	0,1
	Fluorescente	0,2
	Agua	43,7
15	Polímero no reactivo/polímero emulgente reactivo	0,3

El procedimiento de suspensión es el siguiente:

los componentes sólidos de las suspensiones se mezclan primero en seco en una mezcladora "Turmix" durante 15 segundos y se transfiere a una probeta de 500 ml. Después se añaden vidrio soluble alcalino y agua. A continuación se mezcla la suspensión. El agente tensoactivo detergente no iónico líquido, en el que se ha suspendido previamente a 60° la mezcla de polímero reactivo/polímero no reactivo, se incorpora entonces y todo el sistema se deja en reposo durante una hora a 90°C. Después de sacudir durante dos minutos, se observa la separación de las diversas fases, cuando ocurre, permaneciendo en reposo a 90°C. Así se preparan tres suspensiones, una con 0,3 % del polímero reactivo solo, otra con 0,3 % del polímero no reactivo solo y una tercera con una mezcla de 0,15 % del polímero reactivo y 0,15 % del políme-

405309



1 ro no reactivo. La suspensión con 0,3 % del polímero reactivo presenta un límite visible de una emulsión muy turbia al cabo de 60 minutos y desde el principio una molesta espuma bastante alta y estable. La suspensión con 0,3 % del

5 polímero no reactivo presenta límites de fases visibles de una capa no iónica, una emulsión no iónica y una emulsión muy turbia, pero una cantidad considerablemente menor de espuma. Reduciendo las cantidades en cada uno de los casos anteriores a 0,15 %, con el polímero reactivo se observan

10 unos límites de fases visibles de una emulsión muy turbia y una solución turbia de electrolito y en el caso del 0,15 % del polímero no reactivo, un límite de una emulsión no iónica y una suspensión turbia de electrolitos. Utilizando

15 una mezcla de 0,15 % del polímero reactivo y 0,15 % del polímero no reactivo, sin embargo, no se observa ningún límite de fase visible y solamente una ligera cantidad de espuma. La suspensión permanece estable durante 90 minutos.

EJEMPLO 2

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando un copolímero de éter polivinilmetílico/anhídrido maleico con un peso molecular de $2,5 \times 10^5$ aproximadamente y conocido con el nombre de Gantrez 119 de G.A.F. como polímero emulgente reactivo y una poliacrilamida con un peso molecular de 10^6 , conocido con el nombre de Solvitose 433

25 de W.A. Scholten como polímero no reactivo. La concentración de cada uno en la suspensión es:

	<u>Gantrez 119</u>	<u>Solvitose 433</u>
1)	0,15	0,15
2)	0,05	0,15
3)	0,10	0,10
4)	0,05	0,10

405309 13



1

Las suspensiones son completamente estables durante 1½ horas, sin separación del electrolito ni del agente no iónico. Las mismas concentraciones de Gantrez 119 solo dan los siguientes resultados:

5

- | | | |
|----|---|---|
| 1) | 0,15 emulsión muy espesa | } Después de 90 minutos, la suspensión de sal ocupa el 70-53% del volumen |
| 2) | 0,05 emulsión muy espesa | |
| 3) | 0,10 emulsión no iónica muy espesa; capa de electrolito | |

10

El Solvitose 433 solo da los siguientes resultados:

- | | | |
|----|---------------------|---|
| 1) | 0,15 capa no iónica | } suspensión de sal después de 90 minutos, 71-66 % en volumen |
| 2) | 0,10 capa no iónica | |

15

Repetiendo este procedimiento, utilizando un copolímero de etileno con anhídrido maleico (EMA de Monsanto), en combinación con Solvitose 433 se obtienen resultados iguales a los obtenidos con el producto Gantrez 119 con Solvitose 433.

20

EJEMPLO 3

Se prepara una suspensión estable de la siguiente composición, con 0,05 % de Gantrez 119 y 0,10 % de Solvitose 433.

25

	<u>%</u>
Alcohol C ₁₁₋₁₅ secundario condensado con 9 moles de óxido de etileno	8,3
Jabón de sebo	2,2
Trifosfato sódico anhidro	22,7
Vidrio soluble alcalino	5,8
Toluensulfonato sódico	0,8

30

405309 13



1		<u>%</u>
	Sulfato sódico	8,3
	Carboximetilcelulosa sódica	0,5
	Sulfato magnésico	0,8
5	Etilendiaminotetracetato	0,1
	Fluorescentes	0,35
	Gantrez 119	0,05
	Solvitose 433	0,1
	Agua	50

10 El Solvitose 433 y el Gantrez 119 son mezclados previamente con 20 litros del agente no iónico durante 15 minutos a 70°C.

La suspensión se seca por atomización bajo las siguientes condiciones:

15	Temperatura final de la suspensión	80°C
	Densidad de la suspensión	1,12 kg/litro
	Peso total de la suspensión	728 kg
	Contenido en agua	48 %
	Agua combinada con fosfato	11,5 % (del 48%)
20	Temperatura de entrada del aire	270°C
	Temperatura de salida del aire	85°C
	Caudal de aire	4300 m ³ /hora
	Presión a la entrada de la suspensión	30 atmósferas
	Diámetro de la boquilla	2,17 mm

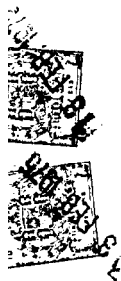
23 El polvo obtenido tiene una densidad aparente de 382 g/litro y un contenido en agua del 14,5 %. El polvo fluye libremente y no es irregular.

EJEMPLO 4

30 Se llevan a suspensión los seis preparados siguientes y se secan por atomización. Las condiciones y resultados se dan a continuación:

405309

405309



	1	2	3	4	5	6
1	<u>Preparado en partes en peso</u>					
	Alcohol C11-15 secundario-9 OE		8,3			
	Jabón de sebo		2,2			
	Trifosfato sódico anhídrido		22,7			
5	Vidrio soluble alcalino		5,8			
	Toluensulfonato sódico		0,8			
	Sulfato sódico		8,3			
	Carboximetilcelulosa sódica		0,5			
	Sulfato magnésico		0,8			
10	Acido etilendiamintetraacético		0,1			
	Fluorescentes		0,35			
	Acido poliacrílico (P.M. 106)	0,3	0,15	-	-	-
	Gantrez 119	-	0,15	-	-	-
	Solvitose 433	-	-	-	-	0,15
15	Copolímero de etileno con anhídrido maleico (viscosidad de la solución al 2 %, 45.000 cp)					
		-	0,1	0,2	0,2	0,05
	<u>Suspensiones</u>					
	% de agua	34,4	47,1	43,5	39,5	40,0
20	Densidad (kg/litro)	1,5	1,37	1,11	1,11	1,22
	Temperatura: 80°C					
	<u>Secado por atomización</u>					
	Temperatura de entrada del gas (°C)	290	268	268	265	265
	Temperatura de salida del gas (°C)	110	110	100	90	92
25	Presión a la entrada de la suspensión (atmósferas)	18	32	30	30	30
	Caudal (litros/hora)	516	530	456	456	456
	Diámetro de la boquilla (mm)	2,17	2,17	2,17	2,4	2,4
	<u>Propiedades del polvo</u>					
30	Densidad aparente (g/litro)	365	263	371	316	359
	Contenido en agua (%)	18,9	10,3	6,4	5,8	6,6

En resumen, la Patente de Invencción que se solicita deberá recaer sobre los siguientes:

405309



2	3	4	5	6
	8,3			
	2,2			
	22,7			
	5,8			
	0,8			
	8,3			
	0,5			
	0,8			
	0,1			
	0,35			
,15	-	-	-	-
,15	-	-	-	-
-	-	-	-	0,15
	0,1	0,2	0,2	0,05
1	44,5	43,5	39,5	40,0
37	1,02	1,11	1,11	1,22
	268	268	265	265
	100	100	90	92
	32	30	30	30
	456	456	456	456
17	2,17	2,17	2,4	2,4
	336	371	316	359
3	6,6	6,4	5,8	6,6

olicita deberá recaer sobre las siguientes:

405309 113



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para la preparacion de una compo
sición detergente secada por atomización, que comprende de
5 a 25% en peso de un agente tensoactivo detergente no ióni
co, de 40 a 95% en peso de sales coadyuvantes detergentes
atomizables y de 0,01% a 10% en peso de un polímero emulgen-
te reactivo seleccionado entre el grupo formado por copolí-
meros lineales o reticulados de etileno con anhídrido malei-
co, copolímeros de éter polivinilmetílico con anhídrido ma-
leico, y ácido poliacrílico, con un peso molecular compren-
dido entre 10^3 y 10^7 y 0,01% a 10 % en peso de un polímero
no reactivo seleccionado entre el grupo formado por polia-
crilamidas, poliacrilatos, polimetacrilatos y compuestos de
almidón modificado, con un peso molecular comprendido entre
 10^4 y 10^7 , caracterizado el procedimiento porque consiste
en formar una suspensión acuosa del agente tensoactivo deter-
gente no inónico, sales coadyuvantes detergentes y los po-
límeros reactivo y no reactivo, añadiéndose dichos polímeros
simultáneamente con el agente tensoactivo detergente no ióni-
co o después de su adición a la suspensión acuosa y poste-
riormente secado por atomización la suspensión resultante
de manera convencional para formar la composición detergente
en partículas.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el polímero emulgente reactivo es un co-
polímero de etileno con anhídrido maleico.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1
ó 2 caracterizado porque el polímero hidrotropo no reactivo
es poliacrilamida.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el

405309 198



1 que ha de recaer la patente de invención que se solicita
por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
DETERGENTE SECADA POR ATOMIZACION.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de catorce
páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de julio de 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30