406085

- 8 ENE 1973

P.- 51.931

U.S. Serial
Nº 177.145,
198.456 and 255.358

Int. Cl.²: C 11 D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 AÑOS

A nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 300 Park Avenue, Nueva York 10022,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE"

(Clase Internacional C11d)

20.12.72

406085

-8 ENE. 1973

Las composiciones detergentes convencionales de lavandería de alta eficacia para el uso casero (por ejemplo, máquinas lavadoras automáticas para lavar la ropa) contienen cantidades relativamente grandes de fosfatos. Por ejemplo, una composición de elevada eficacia contiene alrededor de 33% de tripolifosfato pentasódico junto con alrededor de 10% de alcohil-bencenosulfonato sódico lineal ("LAS"), 2% de jabón, 2% de detergente no iónico, 0,5% de carboximetilcelulosa, y 7,5% de silicato sódico. En vista de las opiniones diseminadas de que el uso de los fosfatos puede ser ecológicamente indeseable, se han introducido muchas composiciones detergentes que contienen LAS que están substancialmente libres de fosfatos. Estas, sin embargo, no tienen el alto poder limpiador de las composiciones de fosfato mencionadas arriba, y a menudo presentan otros problemas tal como un riesgo para la salud, daño a las máquinas lavadoras automáticas y una sensación indeseable de los tejidos lavados. Las composiciones libres de fosfato o de bajo contenido de fosfato que han sido recientemente vendidas en el mercado incluyen las composiciones de la A a la T, composiciones cuyos porcentajes están tabulados en la Tabla I que se acompaña.

406085

-8 ENE.

TABLA I

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
LAS (%)	-	3,7	-	17,4	16,4	15,7	2,3	8,1	2,3	16,5
Detergente no iónico (%)	12,8	1,4	6,0	-	-	-	8,3	-	6,3	-
Carbonato sódico (%)	66,5	16,3	20,7	20,1	27,1	31,5	62,0	71,2	55,8	29,8
Sulfato sódico (%)	1,2	8,9	35,9	35,9	32,3	30,2	3,0	-	-	28,1
Silicato sódico (%)	8,6	38,6	7,1	12,5	12,1	13,2	9,8	7,2	18,7	13,2
NTA (%)	-	-	-	-	-	5,2	-	-	-	-
Carboximetilcelulosa sódica (%)	2,4	2,5	2,1	4,2	5,0	presente	1,1	0,6	0,2	3,1
Bórax (%)	-	-	15,9	0,5	1,0	-	-	-	-	-
Perborato sódico (%)	-	-	6,8	5,0	4,6	-	-	-	-	2,5
Cloruro sódico (%)	-	2,1	-	-	-	--	0,4	-	0,3	2,5
Agua (%)	8,5	25,0	5,8	3,8	2,5	4,2	12,5	13,2	16,4	4,1

406085

TABLA I

	A	B	C	D	E
LAS (%)	-	3,7	-	17,4	16,4
Detergente no iónico (%)	12,8	1,4	6,0	-	-
Carbonato sódico (%)	66,5	16,3	20,7	20,1	27,1
Sulfato sódico (%)	1,2	8,9	35,9	35,9	32,3
Silicato sódico (%)	8,6	38,6	7,1	12,5	12,1
NTA (%)	-	-	-	-	-
Carboximetilcelulosa sódica (%)	2,4	2,5	2,1	4,2	5,0
Bórax (%)	-	-	15,9	0,5	1,0
Perborato sódico (%)	-	-	6,8	5,0	4,6
Cloruro sódico (%)	-	2,1	-	-	-
Agua (%)	8,5	25,0	5,8	3,8	2,5

-8 ENE

D	E	F	G	H	I	J
17,4	16,4	15,7	2,3	8,1	2,3	16,5
-	-	-	8,3	-	6,3	-
20,1	27,1	31,5	62,0	71,2	55,8	29,8
35,9	32,3	30,2	3,0	-	-	28,1
12,5	12,1	13,2	9,8	7,2	18,7	13,2
-	-	5,2	-	-	-	-
4,2	5,0	presente	1,1	0,6	0,2	3,1
0,5	1,0	-	-	-	-	-
5,0	4,6	-	-	-	-	2,5
-	-	- -	0,4	-	0,3	2,5
3,8	2,5	4,2	12,5	13,2	16,4	4,1

406085

-8 FEB 1973

TABLA I (Continuación)

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
LAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
Detergente no iónico (%)	-	7,5	11,0	2,0	5,7	7,5	-	9,1	14,6	9,3
Carbonato sódico (%)	30,4	56,6	68,5	41,6	-	41,2	28,7	4,9	-	55,2
Sulfato sódico (%)	26,7	-	0,5	15,0	-	-	29,4	0,5	-	-
Silicato sódico (%)	12,6	17,3	8,5	13,0	2,2	7,1	14,1	-	-	15,6
NTA (%)	-	-	-	-	10,2	-	-	-	-	-
Carboximetilcelulosa sódica (%)	2,1	1,3	2,5	0,9	-	1,3	2,0	-	-	2,5
Bórax (%)	1,5	-	-	1,9	-	1,9	2,5	-	-	-
Perborato sódico (%)	1,1	-	-	0,1	-	11,7	1,4	-	-	-
Cloruro sódico (%)	0,9	0,5	-	-	-	25,5	0,2	0,1	0,3	9,9
Agua (%)	7,9	13,8	8,8	5,3	60,4	3,8	3,0	63,2	81,2	6,4
					11,9% de xileno sulfonato sódico			2,9% jabón más 1,0% de una monoetanolamida		

406085

TABLA I (Continuación)

	K	L	M	N	O	
LAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	
Detergente no iónico (%)	-	7,5	11,0	2,0	5,7	7
Carbonato sódico (%)	30,4	56,6	68,5	41,6	-	41
Sulfato sódico (%)	26,7	-	0,5	15,0	-	
Silicato sódico (%)	12,6	17,3	8,5	13,0	2,2	7
NTA (%)	-	-	-	-	10,2	
Carboximetilcelulosa sódica (%)	2,1	1,3	2,5	0,9	-	1
Bórax (%)	1,5	-	-	1,9	-	1
Perborato sódico (%)	1,1	-	-	0,1	-	11
Cloruro sódico (%)	0,9	0,5	-	-	-	25
Agua (%)	7,9	13,8	8,8	5,3	60,4	3

11,9% d
sulfo
dico

406085

-8 ENE 1973

N	O	P	Q	R	S	T
20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
2,0	5,7	7,5	-	9,1	14,6	9,3
41,6	-	41,2	28,7	4,9	-	55,2
15,0	-	-	29,4	0,5	-	-
13,0	2,2	7,1	14,1	-	-	15,6
-	10,2	-	-	-	-	-
0,9	-	1,3	2,0	-	-	2,5
1,9	-	1,9	2,5	-	-	-
0,1	-	11,7	1,4	-	-	-
-	-	25,5	0,2	0,1	0,3	9,9
5,3	60,4	3,8	3,0	63,2	81,2	6,4

11,9% de xileno sulfonato sódico

2,9% jabón más 1,0% de una monoetanolamida

Las composiciones que contienen cantidades relativamente grandes de silicato sódico son también conocidas en la técnica. Véase, por ejemplo, las discusiones en los artículos por Merrill y Getty "Mezclas de Alcohil-Aril-Sulfonato y Mejorador de Detergencia", Industrial & Chemical Engineering 42 856ff (Mayo de 1950) y Schleyer "Silicatos en Detergentes", Soap and Chemical Specialties Noviembre y Diciembre de 1959. Véase también la Patente de los EE.UU. concedida a Wixon 3.272.753 y el artículo por Katstra "Formulando Detergentes con menos Fosfatos" en Soap and Chemical Specialties Febrero de 1971.

Un artículo reciente en Soap & Chemical Specialties de Junio de 1971 Por Louis McDonald expone, con respecto a los silicatos alcalinos en detergentes:

> "Sus principales desventajas son que deben ser usados a niveles relativamente altos de pH, --11,6 ó más alto, y que deben ser usados en aguas blandas. De otra manera, se combinan con el calcio y magnesio del agua dura y depositan un residuo o nata sobre el material que es limpiado. En lavandería los silicatos alcalinos han sido usados durante mucho tiempo con éxito en aguas blandas, a temperaturas altas (82,2ºC) a niveles altos de pH, con jabones de ácidos grasos".

De acuerdo con un aspecto de esta invención se ha desarrollado ahora una composición detergente de lavandería esencialmente libre de fosfato la cual

-8 ENE. 1973

tiene un poder limpiador igual o mayor que el detergente de alto contenido de fosfato y alta eficacia antes mencionado. Esta nueva composición se ha encontrado que es altamente eficaz contra una amplia diversidad de suciedades, incluyendo suciedades de arcilla y carbón, suciedad de la piel, suciedad de sebo natural y artificial, suciedades en partículas, etc., así como en las pruebas de amarillez en una carga limpia, para una amplia diversidad de tejidos, que incluye algodón, poliéster (por ejemplo poli(tereftalato de etileno)), etc. Así pues, al revés que las composiciones esencialmente libres de fosfato de la técnica anterior, proporciona un verdadero sustituto para los detergentes con un contenido alto de fosfato y una elevada eficacia. Esto también ha sido demostrado en pruebas repetidas con bultos ordinarios de ropa de lavar de la casa.

Las composiciones nuevas de esta invención no dan niveles altos de pH y son efectivas en agua dura sin dar un contenido notable de residuo o nata. De hecho, las pruebas con un electrodo de ión de calcio y medidas de turbidez indican que las composiciones de esta invención, al revés de las composiciones convencionales que contienen fosfato y al revés del LAS por sí mismo, no se combinan con cantidades sustanciales de iones calcio.

-8 ENE 1973

De acuerdo con un aspecto de esta invención se ha encontrado que esta eficacia sobresaliente puede ser obtenida con composiciones sustancialmente libres de carbonato y que contienen detergente de alcohil-benceno sulfonato sódico lineal ("LAS"), silicato sódico, detergente no iónico y carboximetilcelulosa sódica, estando la proporción en peso de LAS a silicato sódico en el margen de alrededor de 2:1 a 1:2, más preferiblemente alrededor de 5:3 a 3:4, estando la proporción de LAS a detergente no iónico en el margen de alrededor de 15:1 a 6:1 ó aún alrededor de 4:1, estando la proporción de LAS a carboximetilcelulosa sódica en el margen de alrededor de 90:1 a 8:1 ó aún alrededor de 6:1. La cantidad de detergente no iónico es de por lo menos alrededor del 4% del peso total de silicato sódico más LAS, por ejemplo en el margen de alrededor de 4 a 12% de ese peso total. La composición preferiblemente no contiene nada de carbonato sódico, pero se entenderá que está dentro del amplio alcance de la invención el añadir, si se desea, pequeñas cantidades del mismo lo cual no tiene un efecto sustancial sobre las propiedades, por ejemplo, desde 5% hasta alrededor de 50%, de carbonato sódico basado en el peso de LAS, tal como 5 ó 10% de carbonato sódico basado en el peso total de la composición (en forma de una composición

conteniendo 25 ó 30% de silicato sódico).

El detergente de alcohil-bencenosulfonato sódico ("LAS") usado en esta invención tiene un radical de alcohilo de cadena recta de una longitud promedia de preferiblemente alrededor de 11 a 13 ó 14 átomos de carbono. Preferiblemente, el alcohil-bencenosulfonato tiene un contenido alto de isomeros 3- (o superior) fenilo y un contenido correspondientemente bajo (bien por debajo del 50%) de isomeros 2-(o inferior) fenilo; en otra terminología, el anillo de benceno está preferiblemente unido en gran parte en la posición 3 ó superior (por ejemplo, 4, 5, 6 ó 7) del grupo de alcohilo y el contenido de isomeros al cual el anillo de benceno está unido en la posición 2 ó 1 es correspondientemente bajo. Un tipo apropiado de tal detergente está descrito en la patente de los EE.UU. concedida a Rubinfeld No. 3.320.174.

El silicato sódico usado en esta invención tiene una proporción en peso de $Na_2O:SiO_2$ de alrededor de 1:2 a 1:3. Puede ser suministrado en forma de polvo o granulada o en una solución acuosa líquida. Puede ser añadido a la mezcla del mezclador-agitador usada para secar por atomización el producto o puede ser añadido posteriormente a las cuentas de detergente secado por atomización o parte puede ser incluído en la mezcla

8 ENE. 1973

del mezclador-agitador y parte puede ser añadido posteriormente. Menos deseable, pero dentro del alcance más amplio de la invención, una proporción en peso de silicato sódico de 1:1,6 $Na_2O:SiO_2$ puede ser usada para suministrar todo o parte del contenido de silicato sódico.

El detergente no iónico usado en la presente invención es preferiblemente un monoéter de un polietilenglicol y un alcanol de cadena larga en el cual el alcanol tiene alrededor de 10 a 16 átomos de carbono y el polietilenglicol tiene alrededor de 5 a 15 unidades de oxietileno. Tales monoéteres de polietilenglicol son preparados generalmente haciendo reaccionar el alcanol con óxido de etileno. Preferiblemente la proporción de óxido de etileno está en el margen de alrededor de 60 a 65%. Un producto particularmente apropiado se prepara haciendo reaccionar 11 moles de óxido de etileno y 1 mol de una mezcla de alcanoles primarios normales de cadena recta de C_{14} a C_{15}, teniendo dicha mezcla un promedio de 14-15 (por ejemplo alrededor de 14,5) átomos de carbono, cuyo producto es vendido bajo el nombre "Neodol 4511". O se puede usar otro producto por otra parte idéntico en el cual dicha proporción molar es de 13:1 en lugar de 11:1 ("Neodol 4513") o un producto similar tal como un aducto de siete moles

-8 ENE 1973

de óxido de etileno y un mol de una mezcla de alcanoles de 12 a 15 átomos de carbono ("Neodol 25-7"). Otro detergente no iónico es un éter de polietilenglicol y una mezcla de alcoholes de C16-18 que contienen alrededor de 60% ó 65% de óxido de etileno "Alfonic 1618-60" o "Alfonic 1618-65"). Aún otro detergente no iónico es un producto de condensación de alcanol de cadena larga, óxido de propileno y óxido de etileno conocido como Plurafac B26. En la práctica de la presente invención la presencia del detergente no iónico se ha encontrado que es esencial para obtener una eficacia detergente alta durante todo el tiempo similar a, o superior a la de los detergentes con un contenido alto de fosfato y una eficacia alta.

La composición también contiene preferiblemente un abrillantador fluorescente en una pequeña cantidad, como se ilustra en los Ejemplos. Tales abrillantadores son bien conocidos; pueden ser del tipo cumarina como se ilustra en las patentes de los EE.UU. 2.590.485, 2.600.375, 2.610.152, 2.647.132, 2.647.133, 1.791.564 y 2.882.186; de los tipos triazolil-estilbeno como se ilustra en las patentes de los EE.UU. 2.668.777, 2.684.966, 2.713.057, 2.784.183, 2.784.197, 2.817.665, 2.907.760, 2.927.866 y 2.993.892; de los tipos estilbeno-cianúrico como se ilustra en las patentes

-8 ENE. 1973

de los EE.UU. 2.473.475, 2.526.668, 2.595.030, 2.618.636, 2.658.064, 2.658.065, 2.660.578, 2.666052, 2.694.064 y 2.840.557; de los tipos acilaminoestilbeno como se ilustra en las patentes de los EE.UU. 2.084.413, 2.468.431, 2.521.665, 2.528.323, 2.581.057, 2.623.064, 2.674.604, y 2.676.982; o de los tipos heterogéneos como los que se muestran en las patentes de los EE.UU. 2.911.415 y 3.031.460. La cantidad de abrillantador puede estar por ejemplo en el margen de alrededor de 1/20% a 1%, por ejemplo, 1/10% a 1/2%. Una combinación apropiada de abrillantadores incluye (a) un abrillantador de naftotriazol-estilbensulfonato, 2-sulfo-4-(2-nafto-1,2--triazolil)estilbeno sódico, (b) otro abrillantador de estilbeno, ácido bis(anilin-dietanolamin-triazinil)-estilben-disulfónico, (c) otro abrillantador de estilbeno, bis(anilin-morfolin-triazinil)estilbendisulfonato sódico, y (d) un abrillantador de oxazol, que tiene una estructura de 1-fenil-20-benzoxazol-etileno, 2-estiril-nafta[1, 2 d]oxazol, en las proporciones relativas, a:b:c:d, de alrededor de 1:1:3:1,2.

Otros ingredientes que pueden ser incluidos son los agentes supresores de espuma; para este fin el jabón o supresores de espuma de amida o amina de alto peso molecular tales como N,N-dilauril-(o dicoco-alcohol)-amina, puede ser empleada en cantidades pe-

queñas, por ejemplo 1/2 a 8% del total de la composición. La inclusión del jabón en las composiciones de la invención también se ha encontrado que mejora la detergencia y disminuye la redeposición de la suciedad sobre el algodón. Otros supresores de espuma son las siliconas, por ejemplo, polímero de dimetilsiloxano, el cual puede ser usado en proporciones muy pequeñas (por ejemplo 0,1%) como único supresor de espuma o en combinación con otros supresores de espuma. El sulfato sódico está generalmente presente también en calidad de diluyente. Cuando la composición es una relativamente concentrada, la cantidad de sulfato sódico está usualmente bien por debajo del 25% del total de la composición; cantidades mayores de este diluyente pueden estar presentes en composiciones menos concentradas diseñadas para ser añadidas en dosis mayores a la máquina lavadora; la presencia de sulfato sódico también ayuda en la producción de un producto frágil deseable secado por atomización.

Opcionalmente la composición puede contener pequeñas proporciones de perborato sódico. La presencia de este ingrediente se ha encontrado que es particularmente útil para elevar el valor de detergencia de las composiciones que de otra forma contienen menos de las cantidades óptimas de LAS y silicato. Por ejemplo,

-8 ENE 1973

en una composición que contiene 25% de LAS, 30% de silicato sódico, 4% de detergente no iónico y 3% de carboximetilcelulosa sódica, y diseñada para ser usada en una concentración de 0,5% en el agua de lavado, la presencia de alrededor de 5 a 15% de tetrahidrato de perborato sódico (el cual es equivalente a alrededor de 2-1/2 a 8% de $NaBO_3$ en la composición) da una mejora notable en la detergencia, aún cuando el lavado se lleve a cabo a temperaturas (por ejemplo de 49ºC. ó 60ºC) bien por debajo de aquellas a las cuales el perborato sódico se conoce que es eficaz para el blanqueo. Otros compuestos de peroxígeno que rinden oxígeno activo en solución en una forma similar al perborato pueden sustituir en todo o en parte al perborato; tales compuestos son bien conocidos en la técnica, siendo un ejemplo particularmente útil el perborato sódico (por ejemplo $Na_2CO_3.1,5H_2O_2$).

Está también dentro del amplio alcance de esta invención el incluir otras sales mejoradoras de detergencia en la composición en cantidades menores. Entre tales sales se encuentran el nitrilotriacetato trisódico ("NTA"), hidroxietil-nitrilodiacetato disódico ("HEIDA"), citrato sódico, boroglucoheptanoato sódico, y aún fosfatos tales como tripolifosfato pentasódico o pirofosfato tetrasódico, policarboxilato,

-8 ENE. 19

por ejemplo polimaleatos sódicos de bajo peso molecular (generalmente por debajo de 1000, por ejemplo 400, 600 u 800), o ácidos polifosfónicos /tales como $N(CH_2PO_3H_2)_3$, "Dequest 2000"; $(H_2O_3PCH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2PO_3H_2)_2$; $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_2PO_3H_2)_2$, "Dequest 2011"; $CH_3CH(PO_3H_2)_2$; $CH_2(OH)PO_3H_2$/ o sus sales sódicas (por ejemplo "Dequest 2006"). Tales sales mejoradoras de detergencia añadidas pueden estar presentes en cantidades por debajo de alrededor del 20% y preferiblemente por debajo del 15% (por ejemplo alrededor de 5, 10 ó 12%) del peso total de silicato sódico más LAS y menos de la mitad del peso del silicato sódico. Como se podrá ver en los Ejemplos dados abajo, la adición de una sal mejoradora de detergencia secuestrante de calcio (tal como TPP, NTA, o HEIDA) en tales cantidades puede dar un efecto supresor de espuma deseable.

Los ejemplos siguientes son dados para ilustrar aún más esta invención. En la solicitud todas las proporciones son en peso a no ser que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

(a) Una composición apropiada contiene 40% de LAS (en este caso la cadena de alcohilo de LAS tiene un promedio de 11,5 átomos de carbono); 33% de silicato sódico (proporción de peso de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2,35);

- 8 ENE 1973

4% "Neodol 45-11"; 3% de carboximetilcelulosa sódica (soluble en agua de calidad detergente convencional); siendo el resto sulfato sódico y alrededor de 5% de agua.

En el secado por atomización de esta fórmula todos los ingredientes son agitados juntos en un mezclador-agitador convencional, siendo añadido el LAS en forma de una dispersión acuosa que contiene alrededor de 54% de sólidos (de los cuales algo como 88% es ingrediente activo, siendo el resto sulfato sódico y pequeñas cantidades de impurezas convencionales obtenidas en la sulfonación); y siendo añadido el silicato sódico en forma de un líquido acuoso que contiene 56,5% de agua. Con una agitación a fondo en el mezclador-agitador, es evitada la separación de los componentes (subiendo el LAS a la superficie). La mezcla es alimentada desde el mezclador-agitador a las boquillas pulverizadoras situadas en la parte superior de una torre de atomización suministrada con aire caliente para el secado y las cuentas huecas resultantes son recogidas en la base de la torre.

(b) Se repite el Ejemplo 1a excepto que la fórmula incluye 2% de "Armeen 2C" (di-coco-amina) para disminuir la tendencia del material a formar espuma en una máquina lavadora automática.

- 8 ENE 1973

(c) Se repite el Ejemplo 1a excepto que la fórmula incluye 5% de jabón (un jabón sódico de 80% de ácidos grasos de sebo y 20% de ácidos grasos de aceite de coco) para disminuir la tendencia del material a formar espuma.

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1 excepto que la proporción de LAS es de 42,7%, la proporción de silicato sódico es de 27,6% y la proporción de Neodol 45-11 es de 4,3%, la proporción de agua en las cuentas finales secadas por atomización es de 4,1% y la composición contiene alrededor de 1% de abrillantadores fluorescentes.

Cuando la composición secada por atomización es disuelta en agua para formar una solución al 1% el pH es de 10,9. Cuando es usada en una concentración de 0,15% en una máquina lavadora automática casera usando alrededor de 64 litros de agua con una carga típica de cuatro kilos, el pH al principio del período de lavado es de alrededor de 9,6 y a la conclusión del período de lavado (antes de que el agua de lavado sea sacada fuera) el pH es de alrededor de 8,9.

Ejemplo 3

Se repite el Ejemplo 1 excepto que la proporción de LAS es de 30% y la proporción de silicato só-

-8 ENE 1973

dico es de 38%, la carboximetilcelulosa sódica puede ser añadida posteriormente en lugar de ser incluida en la mezcla del mezclador-agitador, y el tetrahidrato de perborato sódico granulado es también añadido posteriormente en una cantidad tal que proporcione alrededor de 13% de $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ en el producto final.

Ejemplo 4

Se repite el Ejemplo 1 excepto que la proporción de LAS es de 25% y la proporción de silicato sódico es de 30%. Al mezclar esta fórmula seis décimos del total de silicato sódico se suministra al mezclador-agitador en la forma acuosa descrita en el Ejemplo 1, y cuatro décimos del total de silicato sódico se añaden posteriormente a las cuentas secadas por atomización, en forma de gránulos de silicato sódico que tienen una proporción en peso de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2,00 y un contenido de agua de 18,5%. El producto granulado resultante tiene mucha mejor fluidez que un producto con una composición similar preparado añadiendo todo el silicato sódico al mezclador-agitador.

Ejemplo 5

Se repite el Ejemplo 1 usando un silicato sódico en el cual la proporción de $Na_2O:SiO_2$ es de 1:2,4.

Ejemplo 6

Cada uno de los Ejemplos anteriores es repe

-8 ENE. 1973

tido usando LAS cuya cadena de alcohilo tiene un promedio de 13 átomos de carbono.

Ejemplo 7

Cada uno de los Ejemplos anteriores es repetido excepto que la composición contiene 1% de abrillantadores fluorescentes.

Ejemplo 8

(a) El Ejemplo 1 es repetido excepto que la composición contiene 25% LAS (que tiene un promedio de 12 ó 13 átomos de C en su cadena de alcohilo), 25% del silicato de sodio, 4% del Neodol 45-11, 2% de carboximetilcelulosa sódica (la cual se añade posteriormente, después del secado por atomización), 1% del jabón del Ejemplo 1c, 37% de sulfato sódico, 5% de agua y 1% de abrillantadores.

(b) En una prueba convencional dinámica de altura de espuma la composición del Ejemplo 8a es (I) probada a una concentración de 0,15% en agua corriente de New Brunswick (cuya dureza es de alrededor de 90 ppm.). La prueba es luego repetida excepto que también está presente en el agua (II) 12%, basado en el peso de la composición del Ejemplo 8a, de tripolifosfato pentasódico, y (III) 12%, basado en el peso de la composición del Ejemplo 8a, de tripolifosfato pentasódico y 15%, basado en el peso de la composición del

- 8 ENE. 1973

Ejemplo 8a, de tetrahidrato de perborato sódico. Los resultados para I, II y III indican que la inclusión de cantidades aún relativamente pequeñas del fosfato tiene un efecto supresor de espuma pronunciado, dando un nivel muy bajo de espuma, lo cual es deseable en muchas máquinas lavadoras automáticas caseras.

Ejemplo 9

Se repite el Ejemplo 1a excepto por los siguientes cambios en las proporciones: la cantidad de LAS es disminuída a 32%, la cantidad de silicato sódico a 26%, la cantidad de detergente no iónico a 3,2%, la cantidad de carboximetilcelulosa a 2%, y la cantidad de jabón a 3%.

Ejemplo 10

Las composiciones de los Ejemplos 2, 3, 4 y 9 son añadidas en una concentración de 0,15% al agua que tiene una dureza de 150 ppm. (expresada, en una forma convencional, como ppm. de carbonato de calcio); este agua es una mezcla de agua destilada, $CaCl_2$ y $MgCl_2$, estando presentes los últimos ingredientes en cantidades para proporcionar 36 ppm. de ión Ca y 14,6 ppm. de ión Mg en el agua. Después de un mezclado a fondo, durante un período de 10 minutos, se miden la concentración de calcio no combinado (como se indica por el potencial de un electrodo de calcio en contac-

8 ENE. 1973

406085

to con la solución) y la turbidez. La temperatura del agua es mantenida a 50ºC. durante el procedimiento. La siguiente Tabla II da los resultados, y los correspondientes a ciertos detergentes comerciales:

TABLA II

Detergente	pH	Turbidez (%)	Potencial de Ca Electrodo (milivoltios)
Ejemplo 2	9,4	19,0	-18,0
Ejemplo 3	9,5	24,0	-19,3
Ejemplo 4	9,6	29,5	-14,3
Ejemplo 9	9,5	27,5	-11,6
Composición comercial casera de lavandería con alto contenido de fosfato y una eficacia elevada	9,1	8,0	-58
Otra composición comercial casera de lavandería con alto contenido de fosfato y una eficacia elevada	8,9	15,0	-45
Artículo A de la Tabla I (a una concentración de 0,175%)	10,4	84,0	-42
Artículo H de la Tabla I	10,0	64,0	-64
Artículo B de la Tabla I	10,5	27,0	-27

En las pruebas tabuladas arriba, todos los detergentes son usados en concentraciones de 0,15% a no ser que se indique lo contrario.

La turbidez es medida con un colorímetro tipo (Modelo 401 de Photovolt Corp. de N. Y.) usando luz incasdencente con un filtro verde; en esta medida de

-8 ENE 1973

turbidez (después de 10 minutos) el agua dura por sí misma muestra una turbidez de 0, la misma agua dura conteniendo 0,045% de Na_2CO_3 muestra una turbidez de 66 y la misma agua dura conteniendo 0,03% de LAS muestra una turbidez de alrededor de 90.

El electrodo de calcio usado para la medida es un electrodo con actividad de calcio Modelo 92-20 vendido por Orion Research Inc., de Cambridge, Massachusetts y está descrito en detalle en el manual de instrucciones publicado para este instrumento (propiedad del autor 1966). Este electrodo desarrolla un potencial eléctrico a través de una capa delgada de un intercambiador de ión líquido inmiscible con agua. Este líquido es mantenido mecánicamente rígido por un disco delgado de membrana inerte y porosa. El intercambiador de ión líquido, una sal de calcio de un ácido organofosfórico, exhibe una especificación muy alta para los iones calcio. Una solución de carga interna de cloruro de calcio se pone en contacto con la superficie interior del disco de membrana. El ión calcio en esta solución proporciona un potencial estable entre el interior de la membrana y la solución de carga, mientras que el ión cloruro proporciona un potencial estable entre el electrodo de referencia Ag-AgCl y la solución de carga. Así pues, los cambios en el potencial son debidos solamente a cambios en la acti

406085

-8 ENE 1973

vidad de iones calcio de muestra. El electrodo respon
de solamente al calcio ionizado o no combinado en la
muestra. El electrodo no responde a aquella porción de
calcio que está combinada con agentes acomplejantes
tales como citratos, polifosfatos, y algunas proteínas.
De acuerdo con el fabricante este electrodo exhibe un
funcionamiento de potencial de Nernst hasta 10^{-4} moles/-
litro de ión de calcio de acuerdo con la siguiente
ecuación:

$$E = E_x + \frac{RT}{2F} \text{LOG}_{10}\left[A_{Ca^{++}}\right]$$

en donde E = el potencial de electrodo.

E_x = aproximadamente 90 mv. con electrodo de referencia KCl calomelanos saturado

$\frac{RT}{2F}$ = Factor de potencial de Nernst para un electrodo divalente sensor (29,58 mv a 25ºC.)

$A_{Ca^{++}}$ = Actividad del ión calcio.

Al hacer las medidas del potencial del electrodo de cal-
cio dadas en la Tabla II, la escala relativa es prime
ro ajustada de manera que el potencial para el agua du-
ra por sí mismo es de menos 5 milivoltios. Con fines
comparativos se puede notar que el mismo instrumento,
con los mismos ajustes, da las siguientes lecturas

cuando se prueba con soluciones de 0,045% (ajustada a pH 10,0 con NaOH) de los siguientes compuestos en la misma agua dura (de 150 ppm. de dureza): sal trisódica del ácido nitrilotriacético ("NTA") -75 milivoltios; tripolifosfato pentasódico -55 milivoltios; citrato sódico -42 milivoltios; acetamidonitrilodiacetato sódico -36 milivoltios; ácido iminodiacético -12 milivoltios; oxalato sódico -38,4 milivoltios. Como una comparación adicional, pruebas en el agua por sí misma similarmente ajustada a un pH de 10,0 con NaOH (cambiada la dureza cambiando la cantidad total de $CaCl_2$ y $MgCl_2$ pero no sus proporciones relativas), dan las siguientes lecturas: 50 ppm. de dureza (como $CaCO_3$) -20 milivoltios; 25 ppm. dureza -27,5 milivoltios; 300 ppm. de dureza +5 milivoltios; esto debe compararse a los -5 milivoltios para el agua de 150 ppm. de dureza y alrededor de -80 milivoltios para el agua con cero de dureza. En cada caso las medidas son hechas después de 10 minutos de agitación, como se ha mencionado previamente.

Ejemplo 10a

En otra serie de pruebas idénticas a las expuestas en el Ejemplo 10 (y tabuladas en la Tabla II), pero llevadas a cabo a 45ºC. son obtenidos los siguientes resultados, usando composiciones de la presente invención

-8 ENE. 1973

como se describe abajo. La siguiente tabulación da los porcentajes de cada ingrediente, siendo el resto de la composición sulfato sódico en cada caso. Las siguientes abreviaturas son usadas: "L" es el LAS del Ejemplo 1; "S" es el silicato del Ejemplo 1, es decir, silicato sódico cuya proporción de $Na_2O:SiO_2$ es de 1:2,35; "N" es el detergente no iónico del Ejemplo 1; "C" es la carboximetilcelulosa del Ejemplo 1; "Sp" es el jabón del Ejemplo 11; "P" es el fosfato, tripolifosfato pentasódico; "B" es el tetrahidrato de perborato sódico; y "Car" es carbonato sódico.

TABLA III

	pH	Turbidez	Milivoltios Potencial
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp	9,3	8,7	-4,7
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp, 10B	9,4	8,5	-6,5
18L, 26S, 4N, 2C, 6Sp, 10Car	9,6	15,0	-8,7
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp, 10B, 10Car	9,6	17,3	-10,8
30L, 35S, 3N, 2C, 7P	9,2	6,0	-8,2
25L, 30S, 6N, 2C, 5Sp, 7P	9,3	8,5	-10,5
Control (agua de la misma dureza de 150 ppm., pH ajustado a 10,0)	10,0	0	-5,0

Se podrá ver que las composiciones preferidas de esta invención proporcionan una turbidez relativamente baja (por ejemplo bien por debajo del 30% y generalmente por debajo del 25%, como en el margen de 15

-8 ENE 1973

a 25%) y combinan relativamente muy poco calcio (por ejemplo muestran potenciales de electrodo de calcio de más de alrededor de -25, tales como alrededor de -15 a -20.)

En el uso de las composiciones detergentes de esta invención el agua de lavado puede ser caliente (por ejemplo 49ºC, 60ºC. o superior) o fría (por ejemplo 38ºC, 27ºC, 21ºC. o inferior). El agua puede ser blanda o dura (por ejemplo teniendo una dureza, expresada como carbonato cálcico, de 50, 100, 150 ó 200 ppm.). La cantidad de la composición añadida al agua de lavado es generalmente tal que proporcione una concentración de LAS en el margen de alrededor de 0,025% a 0,09% en el agua. Las composiciones de los Ejemplos (en las cuales el contenido de LAS está en el margen de alrededor de 18 a 45%, el contenido de silicato sódico está en el margen de alrededor de 25 a 40%, el contenido de detergente no iónico está en las proximidades de alrededor de 3-5% y el contenido de carboximetilcelulosa sódica está en el margen de alrededor de 1/2 a 3%) están especialmente formuladas para su uso a una concentración en el margen de alrededor de 0,1 a 0,2%, especificamente alrededor de 0,15% de la composición total en el agua de lavado, y para uso en el ciclo usual de lavado, por ejemplo de 5 a 20 minu-

- 8 ENE. 1973

tos) de un lavado con agitación, seguido por una eliminación apropiada del agua de lavado de los tejidos (como por giro) y el aclarado. Las composiciones de esta invención dan resultados excelentes de una eficacia elevada con los tejidos de por completo algodón. Los resultados (comparados con los detergentes convencionales de fosfato de una eficacia elevada) son aún mejores para los tejidos que contienen fibras sintéticas tales como fibras con una absorción baja de humedad, por ejemplo nylon o poli(tereftalato de etileno), solo o en mezcla con fibras celulósicas tales como algodón o rayón. Las ropas lavadas no tienen un tacto indeseable y las composiciones tienen un alto grado de seguridad y compatibilidad con las máquinas lavadoras automáticas. Además, en pruebas comparativas con bultos de ropa se ha encontrado, sorprendentemente, que a medida que la prueba continúa (siendo las ropas sometidas a su tercer, cuarto, quinto, etc. ensuciado y a sus correspondientes tercero, cuarto, quinto, etc., lavado con la misma composición dada) las composiciones de esta invención dan resultados mejores y mejores en comparación con el detergente convencional de fosfato de eficacia elevada. Estos mejores resultados en lavado repetidas son especialmente notables con los tejidos que contienen fibras sintéticas.

Como se ilustra en el siguiente Ejemplo 11 la proporción de LAS puede ser reducida de tal manera que la proporción de LAS y detergente no iónico estén en las proximidades de 4:1.

Ejemplo 11

Se repite el Ejemplo 1c excepto por los siguientes cambios en las proporciones: la cantidad de LAS es reducida a 18%, la cantidad de silicato sódico es reducida a 25%, la cantidad de carboximetilcelulosa sódica es reducida a 2%, y la cantidad de jabón es aumentada a 6%. La composición tiene características de baja formación de espuma en una máquina lavadora automática y da muy buena detergencia, siendo particularmente buena para los tejidos de algodón (en comparación con el detergente convencional de fosfato de elevada eficacia). La composición puede ser usada en la misma forma que se ha descrito arriba. Se podrá notar que la composición de este Ejemplo 11 contiene 6% de jabón (de manera que la proporción de LAS y jabón es de alrededor de 3:1); la proporción del total de detergente aniónico y detergente no iónico es por lo tanto alrededor de 6:1. La composición del Ejemplo 11 se encuentra que es altamente eficaz aún en agua con una dureza de 300 ppm.

Las composiciones de la presente invención

-8 ENE. 1973

pueden ser empleadas para lavar con o sin agentes blanqueantes. Por ejemplo, resultados excelentes han sido obtenidos cuando el agua de lavado contiene también NaOCl añadido (por ejemplo 200 ppm. de cloro disponible, tal como es suministrado por la adición de 4cc. de una solución acuosa al 5,25% de NaOCl por litro de agua); en relación con ésto se podrá notar que las composiciones de esta invención generalmente tienen un pH que es algo más alto que el de los detergentes convencionales de fosfato de elevada eficacia (véase la Tabla II) y el pH más alto puede reducir el grado de blanqueo pero puede ampliar el período de acción del hipoclorito y puede también disminuir el ataque del mismo sobre los abrillantadores en la composición. Las composiciones de esta invención generalmente dan un pH más bajo que las composiciones detergentes convencionales conteniendo carbonato y su toxicidad es apreciablemente más baja. Por ejemplo, las pruebas de la toxicidad oral aguda de la composición de los Ejemplos 2 y 3 daban valores DL_{50} bien por encima de 5, específicamente por encima de 6 (es decir 6,6 y 6,4 respectivamente) y estas composiciones no mostraban una toxicidad aguda dérmica o irritación dérmica primaria en pruebas tipo.

Una composición abrillantadora muy apropiada

-8 ENE. 1973

para su uso en las composiciones de cualquiera de los Ejemplos anteriores contiene (a) de 4,4'-bis[4-anilino-6(2'-hidroxietil)metilamino-s-triazin-2-ilamino]--2,2'-estilbendisulfonato disódico, (b) un abrillantador de naftotriazolestilbensulfonato, sodio-2-sulfo-4-(2-nafto-1,2-triazolil)estilbeno, (c) otro abrillantador de estilbeno, bis(anilin-morfolin-triazinil)estilbendisulfonato sódico, con o sin (d) un abrillantador de oxazol que tiene una estructura de 1-fenil-2-benzoxazol, 2-estiril-nafta[1,2d]oxazol, en las proporciones relativas de (a) 0,7, (b) 0,05, (c) 0,2 y (d) 0,05, siendo la cantidad total de abrillantadores, por ejemplo, de alrededor de 1%.

Ejemplo 12

Otra composición detergente de baja formación de espuma altamente eficaz para su uso en el agua de lavado, en las concentraciones dadas arriba, contiene 18% de dodecilbencenosulfonato sódico lineal; 25% de silicato sódico con una proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2; 4% de detergente no iónico el cual es un aducto de óxido de etileno de una mezcla de alcanoles lineales primarios de 16 a 18 átomos de carbono, siendo el contenido de óxido de etileno del aducto de 65% (el aducto es vendido como "Alfonic 1618-65"); 2% de la carboximetilcelulosa sódica del Ejemplo 1 y 6% del ja

bón del ejemplo 1c, siendo el resto sulfato sódico y alrededor del 5% de agua. El dodecilbencenosulfonato ("Nalkylene 550") tiene la siguiente distribución isómera: 2-fenilo 32,4%; 3-fenilo 19,3%; 4-fenilo 16,6%; 5-fenilo 18,1%; 6-fenilo 10,4%; 7-fenilo 3,2% y la siguiente distribución de longitudes de cadena de alcohilo: por debajo de 10 carbonos 0,1%; 10 carbonos ("C10") 11,5%; C11 32,8%; C12 31,9%; C13 17,4%; C14 4,9%; por encima de C14 1,4%.

Ejemplo 13

Se repite el Ejemplo 12 excepto que el LAS ("Nalkylene 500") tiene un promedio de 13,5 átomos de carbono en la cadena de alcohilo; su distribución isómera es: 2-fenilo 28,0%; 3-fenilo 17,6%; 4-fenilo 15,8%; 5-fenilo 17,4%; 6-fenilo 15,0%; 7-fenilo 6,2%; su distribución de longitudes de cadena de alcohilo es de: C10 0,8%; C11 3,0%; C12 18,3%; C13 47,0%; C14 28,6%; por encima de C14 2,3% .

Ejemplo 14

Se repite el Ejemplo 13 excepto que el silicato sódico tiene una proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2,35.

Ejemplo 15

Se repite el Ejemplo 14 excepto que el detergente no iónico es "Neodol 25-7" el cual es un aducto de 7 moles de óxido de etileno y 1 mol de una mezcla

-8 ENE. 19:3

de alcanoles de 12 a 15 átomos de carbono.

Ejemplo 16

Se repite el Ejemplo 11 excepto que el silicato sódico tiene una proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2 y la composición también contiene cierta cantidad de carbonato sódico (no por encima del 10%, por ejemplo, alrededor del 5%) suficiente para proteger el silicato sódico contra la acción de descomposición del dióxido de carbono por la atmósfera (por ejemplo cuando el secado por atomización de la composición es efectuado en una atmósfera rica en dióxido de carbono o cuando la composición se deja envejecer en el envase abierto durante períodos largos).

Ejemplo 17

Se repite el Ejemplo 8a con los mismos cambios (proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2 y adición del 5% de carbonato sódico) que se describen en el Ejemplo 16 dado arriba.

Ejemplo 18

Se repite el Ejemplo 8a excepto que la cantidad de LAS es reducida al 23%, la cantidad de Neodol 45-11 es aumentada a 4,5% y la cantidad de jabón es aumentada a 2%. Estos cambios disminuyen algo la cantidad de espuma generada durante el procedimiento de lavado.

-8 ENE 1973

Ejemplo 19

Se repite el Ejemplo 8a excepto que la cantidad de silicato sódico es aumentada al 30%, el silicato sódico tiene una proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2, la cantidad de detergente no iónico es aumentada al 6%, la cantidad de carboximetilcelulosa sódica es aumentada a 2,5%, la cantidad de jabón es aumentada al 6% y la composición contiene también 7% de tripolifosfato pentasódico y 0,4% de una composición de enzima proteolítica ("Alcalase p" teniendo una actividad de enzima proteolítica de 1,5 unidades Anson por gramo, en forma de cuentas finas de una mezcla de detergente no iónico y la enzima). La cantidad de sulfato sódico es reducida correspondientemente para hacer el total de 100%.

Ejemplo 20

Se repite el Ejemplo 8a excepto que la cantidad de LAS es aumentada a 27,5%, la cantidad de silicato sódico es aumentada a 30%, el silicato sódico tiene una proporción de $Na_2O:SiO_2$ de 1:2, el jabón es omitido, y la composición contiene también 7% de tripolifosfato pentasódico y de 1 a 1,5% de bórax. La cantidad de sulfato sódico se hace variar correspondientemente para hacer el total de 100%.

Ejemplo 21

Los ejemplos 4, 8a y 11 son repetidos con la

inclusión de 0,5% de la "Alcalase P". Las composiciones retienen una actividad enzimática alta durante el envejecimiento y muestran una acción limpiadora sobresaliente. La enzima proteolítica en la Alcalase P es una enzima de subtilisin cuya actividad proteolítica es medida a un pH de 7,3 pero la cual exhibe su máxima actividad a un pH de alrededor de 8-9.

Ejemplo 22

Este Ejemplo ilustra que parte, o toda, la carboximetilcelulosa sódica puede ser reemplazada por otros polímeros altos solubles en agua que sirven como agentes contra la redeposición.

Las composiciones detergentes de este Ejemplo contienen 25% de tridecilbencenosulfonato sódico lineal, 30% de silicato sódico cuya proporción de $Na_2O:SiO_2$ es de 1:2,35, 4% de Neodol 45-11, 1,25% de polímero soluble en agua como se indica abajo, alrededor de 1% de abrillantadores, 5% de agua y el resto sulfato sódico:

(a) carboximetilcelulosa sódica,

(b) polivinilpirrolidona,

(c) poli(alcohol vinílico),

(d) una mezcla de 50/50 de carboximetilcelulosa sódica y polivinilpirrolidona.

(e) una mezcla de 50/50 de carboximetilcelu

406085

losa sódica y poli(alcohol vinílico).

En pruebas usando suciedad dispersada Aquadeg con tejidos de algodón y tejidos de poliéster-algodón, los efectos de la presencia del poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona son particularmente superiores en evitar la redeposición, aún cuando estos polímeros de vinilo están mezclados con la carboximetilcelulosa; los mejores resultados, particularmente sobre algodón, son obtenidos con la mezcla de 50/50 de poli(alcohol vinílico) y carboximetilcelulosa.

Otros polímeros altos solubles en agua que pueden ser usados son el glicolato de almidón sódico, copolímeros de anhidrido maleico y monómeros de vinilo tales como etileno éteres o vinil-metílicos, sulfato sódico de celulosa o hidroxietil-carboximetil-celulosa sódica; gliodina, almidones, etc.

Ejemplo 23

Este Ejemplo ilustra que el alcohil-benceno-sulfonato puede ser total o parcialmente reemplazado por una cantidad igual de un detergente de parafin-sulfonato. Esto puede hacerse en cualquiera de los Ejemplos específicos dados en esta solicitud de patente.

En una prueba en la cual es repetido el Ejemplo 11, sustituyendo por parafin sulfonato el LAS para el lavado de tejidos de algodón y poliéster-algodón

-8 ENE

ensuciados con arcilla y tejidos de nylon hilado ensuciados con una mezcla de carbón y aceite mineral, se encuentra que el parafinsulfonato actúa tan bien como el alcohil-bencenosulfonato a pesar del hecho de que el promedio de longitud de cadena está notablemente por debajo del que previamente se pensó que era el óptimo en fórmulas detergentes de fosfatos de servicio severo (*). Específicamente se usa un parafinsulfonato sódico (de Hoechst) que tiene la siguiente distribución de longitudes de cadena (como se determina por análisis); C13 5%; C14 16%; C15 30%, C16 30%, C17 15%, C18 4%; este parafinsulfonato también contiene algo del 10% (basado en el total de I.A.) de disulfonatos.

Los parafinsulfonatos pueden ser los parafinsulfonatos primarios preparados haciendo reaccionar alfa-olefinas de cadena larga y bisulfitos (por ejemplo bisulfito sódico) o parafinsulfonatos que tienen los grupos sulfonato distribuídos a lo largo de la cadena de parafina tales como los productos preparados haciendo reaccionar una parafina de cadena larga con dióxido de azufre y oxígeno bajo luz ultravioleta seguido por la neutralización con NaOH u otra base apropiada (como en las Patentes de los EE.UU. 2.503.280; 2.507.088; 3.260.741; 3.372.188 y la Patente Alemana 735.096).

(*) Véase el artículo por Black y otros en Soaps/Cosmetics Specialties de Noviembre de 1971, p. 37 ff, particularmente la tabla V en la pag. 42.

- 8 ENE 1973

Ejemplo 24

En cada uno de los Ejemplos anteriores hay incorporada una mezcla de dos tintes azules compatibles de diferentes tonalidades pero de sustancialmente la misma sustantividad para el tejido de manera que dan al tejido lavado (cuando está seco) un tinte ligeramente azul. Más particularmente los tintes son tales que, si se usan independientemente, colorean el tejido de azul verdoso y de azul rojizo respectivamente. Específicamente las composiciones detergentes tienen incluídas en las mismas 0,001% de Azul Cielo Brillante Directo de Geigy (número de referencia 24410, Azul Directo 1 C.I.) y 0,003% de Violeta 4BL Solofenilo (número de referencia 29120, Violeta Directo 66 C.I.).

En lugar del par de tintes azules específicos descritos arriba se puede emplear una mezcla de 0,002% de Azul Cielo Brillante de Alizarina RW de Verona y 0,001% de Azul Supra Sirius BRL de Verona.

Ejemplo 25

En lugar de los tintes azules del Ejemplo 24 se emplea azul ultramar en una cantidad de alrededor de 0,06%. En una composición particularmente apropiada también hay presente 10% de perborato sódico y alrededor de 0,3% de un abrillantador fluorescente estable en el blanqueador tal como el descrito en el Ejem

plo 26.

Ejemplo 26

En cada uno de los Ejemplos anteriores hay incorporada una cantidad pequeña (tal como de 0,1 a 0,4, por ejemplo 0,2 ó 0,3%) de un abrillantador fluorescente estable en un blanqueador, tal como ácido 4,4'-bis(4-fenil-2H-1,2,3-triazol-2-il)-2,2'-estilbendisulfónico o una sal del mismo (por ejemplo de un metal alcalino, particularmente sal potásica).

Ejemplo 27

En cada uno de los Ejemplos anteriores la mitad del LAS es reemplazada por un peso igual de sebo--alcohol-sulfato sódico.

Ejemplo 28

En cada uno de los Ejemplos anteriores la mitad de LAS es reemplazada por un peso igual de sebo--alcohol-sulfato sódico, el detergente no iónico es el producto de condensación de óxido de etileno-óxido de propileno (Pluronic), y la composición contiene cantidades variables (por ejemplo 1-5%, dependiendo del nivel de espuma deseado) de lauramida.

Está dentro del amplio alcance de la invención el incluir pequeñas cantidades de otros ingredientes en las composiciones, por ejemplo, agentes germicidas, activadores para los compuestos de peroxígeno;

-8 ENE 1973

suavizadores de tejidos, enzimas, perfumes, agentes colorantes, agentes contra las manchas, etc. Ejemplos de agentes germicidas son la tetraclorosalicilanilida y el hexaclorofeno; ejemplos de enzimas son las proteasas alcalinas (tales como la proteasa subtilisin vendida como Alcalase) y amilasas (por ejemplo, alfa-amilasa); ejemplos de activadores para los compuestos de peroxígeno, cuyos activadores forman especies peracéticas, perbenzoicas u otras especies peráci-das en el agua de lavado son los compuestos activadores nombrados en la Patente de los EE.UU. 3.532.634 la cual también enumera diversos compuestos de peroxígeno apropiados. El blanqueado puede también llevarse a cabo incluyendo en la composición materiales sólidos que reaccionan con el agua de lavado para formar cloro-hipoclorito o bromo-hipobromito; entre éstos están las N-bromo- y N-cloro-imidas tales como las amidas heterocíclicas como el ácido triclorocianúrico, ácido tribromocianúrico, ácido dibromocianúrico, ácido dicloroclanúrico, y sales de los mismos con cationes solubilizantes en agua tales como sodio o potasio. Mientras que los tejidos lavados con las composiciones de esta invención generalmente tienen un tacto suave deseable y no como tabla, puede ser deseable para ciertos fines el incluir suavizadores para el ciclo

-8 ENE. 1973

de lavado con las composiciones, por ejemplo, 1,2-alcanodioles que tienen de 15 a 18 átomos de carbono. Otro aditivo apropiado es el bórax.

Otros aditivos son los disolventes de las grasas tales como los aductos de óxido de etileno de un contenido bajo de óxido de etileno tal como aductos de alcanoles de cadena larga, por ejemplo, los aductos de 3 ó 4 moles de óxido de etileno y 1 mol de una mezcla de alcanoles de C12 a C15 (tales como "Neodol 25-3" ó "Neodol 25-4").

Aún otros aditivos son aquellos que sirven como "vehículos" para el detergente líquido no iónico, dando una fluidez mejorada de las composiciones detergentes granuladas. Entre éstos están las sílices absorbentes u otros polvos de mineral finamente dividido tal como Cab-O-Sil, Satintone, TPP granulado o aún carbonato sódico en cantidades pequeñas.

Los detergentes preferiblemente usados en esta invención son, desde luego, solubles en agua, como lo es el silicato sódico.

Queda entendido que la descripción detallada anterior es dada meramente por vía de ilustración y que se pueden hacer variaciones en la misma sin apartarse del espíritu de la invención.

Esta solicitud, que corresponde a la presen

- 8 ENE. 1973

tada en los Estados Unidos de América el 1 de Septiembre de 1971, bajo el Número 177.145, 12 de Noviembre de 1971, bajo el Número 198.456 y 22 de Mayo de 1972, bajo el Número 255.358, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición detergente sustancialmente libre de carbonato y fosfato que comprende agotar juntos todos los ingredientes en un mezclador-batidor, siendo dichos ingredientes detergente de alcohil...bencenosulfonato sódico lineal ("LAS"), silicato sódico, detergente no iónico y polímero contra la redeposición soluble en agua, es-

tando la proporción en peso de LAS a silicato sódico en el margen de alrededor de 2:1 a 1:2, estando la proporción en peso de LAS a detergente no iónico en el margen de alrededor de 15:1 a 4:1, estando la proporción de LAS a dicho polímero en el margen de alrededor de 90:1 a 6:1, siendo las cantidades de detergente no iónico por lo menos alrededor de 4% del peso total del silicato sódico más LAS.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª en el cual d contiene carboximetilcelulosa sódica.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª en el cual el detergente no iónico es un monoéter de polietilenglicol y un alcanol de alrededor de 10 a 18 átomos de carbono.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª en el cual el detergente no iónico es un monoéter de polietilenglicol y un alcanol de 14 a 15 átomos de carbono, teniendo dicho éter alrededor de 11 moles de óxido de etileno combinado por mol de alcanol combinado.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el cual en la composición detergente que se obtiene hay alrededor de 25 a 45% de LAS, alrededor de 25 a 40% de silicato sódico, alrededor de 4% de detergente no iónico y alrededor de 3%

406085 -8 ENE 1973

de carboximetilcelulosa.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el cual, se obtiene una composición que contiene además alrededor de 2-1/2 a 8% de perborato sódico, calculado como $NaBO_3$.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el cual cuando la composición es disuelta a una concentración de 0,15% en agua de 150 ppm. de dureza muestra un pH por debajo de 10, una turbidez de menos del 30%, y un potencial de electrodo de calcio de como máximo alrededor de 20 milivoltios menos que el potencial de dicha agua dura por sí misma, cuando es medido tal como se describe en la memoria.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el cual se incorpora además jabón soluble en agua en una proporción de alrededor de un tercio la cantidad de LAS, dando dicha composición cantidades bajas de espuma en el lavado.

9ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20.12.72

-8 ENE. 1973

406085

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

-8 ENE. 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

MAL/20.12.72