

406086



406086

P.- 51.932

U.S.S.N.
177.145; 198.454;
255.356

Int. Cl.: 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, N.Y. 10022,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
DETERGENTE"

(Clase Internacional C11d)

2-1-73

-1-



406086

Las composiciones detergentes de lavandería convencionales de una elevada eficacia para el uso casero (por ejemplo para las máquinas lavadoras automáticas para las ropas) contienen cantidades relativamente grandes de fosfatos. Por ejemplo una composición de elevada eficacia
5 contiene alrededor de 33% de tripolifosfato pentasódico, junto con alrededor de 10% de alcohilobencenosulfonato sódico lineal ("LAS"), 2% de jabón, 2% de detergente no iónico, 0,5% de carboximetilcelulosa y 7,5% de silicato sódico.

10 En vista de las opiniones diseminadas de que el uso de fosfatos puede ser ecológicamente indeseable, se han introducido muchas composiciones detergentes conteniendo LAS que están sustancialmente libres de fosfatos. Estas, sin embar-
15 go, no tienen el alto poder limpiador de las composiciones con fosfatos mencionadas arriba, y a menudo presentan otros problemas tales como riesgo a la salud, daño a las máquinas lavadoras automáticas y un tacto indeseable de los tejidos lavados. Las composiciones exentas de fosfato o de bajo contenido de fosfato las cuales han sido recientemente vendidas
20 en el mercado incluyen las composiciones A a la T, cuyos porcentajes de composiciones están tabuladas en la Tabla I adjunta.

406086



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	pre-sen-te	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

406086



TABLA I (Continuación)

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
IAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
Detergente no ió- nico (%)	-	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	-	-	-	-	-
Carboximetilcelu- losa 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 xilen- sulfonato só- dico				2,9% jabón mas 1,0% de una mo- no-etanolamida		



Las composiciones conteniendo cantidades re-
lativamente grandes de silicato sódico son bien conocidas
en la técnica. Véase, por ejemplo, las discusiones en los
artículos por Merrill y Getty "Mezclas de Alcohil-arilo-
5 sulfonato y Mejorador de detergencia, Ind. & Eng. Chem.
42 856ff (Mayo 1950) y Schleyer "Silicatos en Detergentes",
Soap and Chemical Specialties de Noviembre y Diciembre 1959.
Véase también la patente de los EE.UU. concedida a Wixon
3.272.753 y el artículo por Katstra "Formulando Detergen-
10 tes con Menos Fosfatos" en Soap and Chemical Specialties
Febrero 1971.

Un artículo reciente en Soap & Chemical Special-
ties de Junio de 1971 por Louis McDonald expone, con res-
pecto a los silicatos alcalinos en detergentes:

15 "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
agua blanda. De otra manera éstos se combinan
con el calcio y el magnesio del agua dura y
depositan un residuo o nata sobre el material
que es limpiado. En el lavado los silicatos
alcalinos han sido usados durante mucho tiem-
20 po con éxito en agua blanda, a temperaturas
altas (82,2°C) a niveles altos de pH, con ja-
bones de ácidos grasos."

De acuerdo con un aspecto de esta invención se
ha desarrollado ahora una composición detergente de lavan-
dería esencialmente libre de fosfatos la cual tiene un po-
25 der limpiador igual o mayor que el detergente de alto con-

406086



tenido de fosfato y elevada eficacia antes mencionado. Esta nueva composición se ha encontrado que es altamente efectiva contra una diversidad amplia de suciedades, incluyendo las suciedades de carbón y arcilla, suciedad de la piel, suciedades de sebo natural y artificial, suciedades en partículas, etc., así como en pruebas de amarillez en una carga de ropa limpia, en una amplia diversidad de tejidos, incluyendo algodón, nylon, poliéster (por ejemplo politereftalato de etileno)), etc. Así pues, al revés de las composiciones esencialmente exentas de fosfato de la técnica anterior, proporciona un sustituto verdadero para los detergentes de contenido de alto fosfato y elevada eficacia. Esto también ha sido demostrado en pruebas repetidas con bultos ordinarios caseros de ropa para lavar.

De acuerdo con un aspecto de esta invención se encuentra que esta eficacia sobresaliente puede ser lograda con composiciones sustancialmente libres de carbonato y que contienen detergente de alcohol-sulfato etoximero ("AES"), silicato sódico, detergente no iónico y carboximetilcelulosa sódica, estando la proporción en peso de AES a silicato sódico en el margen de alrededor de 3:1 a 1:3, más preferiblemente alrededor de 2,5:1 a 1:2, estando la proporción en peso de AES a detergente no iónico en el margen de alrededor de 15:1 a 4:1, estando la proporción en peso de AES a carboximetilcelulosa sódica en el mar-

406086



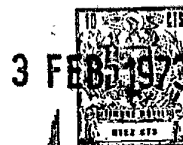
5 gen de alrededor de 90:1 a 6:1. La cantidad de detergente
no iónico es de por lo menos alrededor de 4% del peso
total de silicato sódico más AES, por ejemplo en el margen
de alrededor de 4 a 15% de ese peso total. La composición
preferiblemente no contiene nada de carbonato sódico, pero
se entenderá que está dentro del amplio alcance de la in-
vención el añadir, si se desea, pequeñas cantidades del
mismo las cuales no tienen un efecto sustancial sobre las
propiedades, por ejemplo 5% de carbonato sódico basado en
10 el peso de AES.

En otro aspecto de la invención se encuentra
que una similar eficacia sobresaliente puede ser lograda
cuando un detergente de metoxi-alcohol-sulfato sustituye,
en su totalidad o en parte, al AES, usando las mismas pro-
15 porciones del total de detergente (es decir MAS más algo
de AES) que se dan para el AES en el párrafo anterior.

Una realización menos preferida de la invención
se refiere a las composiciones (que contienen AES ó MAS, o
ambos) las cuales son más alcalinas y contienen proporci-
20 nes notables de carbonato sódico.

El detergente de AES es de la fórmula $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$,
en donde R es un alcoholo graso de 10 a 20 átomos de carbo-
no, n es 2 a 6, y M es un catión solubilizante que forma
sal tal como metal alcalino, amonio, alcoholamino inferior
25 o alcanolamino inferior. Preferiblemente "n" es alrededor de

406086



1/5 a 1/3 del número de átomos de carbono en R y los al-
cohilos son de 12 a 15 átomos de carbono. De éstos el más
preferido es una cadena mixta, conteniendo cadenas de 12,
13, 14 y 15 átomos de carbono; la mezcla es preferiblemente
5 una que tenga por lo menos 10% de cada longitud de cadena
y no más de 50% de cualquiera de tales longitudes de cade-
na. Preferiblemente el detergente es biodegradable y con
este fin el alcoholito graso está principalmente unido termi-
nalmente a la cadena de polioxi-etileno, solamente una pe-
10 queña proporción (más preferiblemente más de alrededor del
10%) del contenido de átomos de carbono del alcoholito no es-
tá en una cadena carbonada recta, y lo que se repite de una
unión media del alcoholito a la cadena de etenoxi es menor,
generalmente menos del 10%, siendo tal unión más preferible-
15 mente concentrada cerca del final de la cadena de alcoholito.
El catión que forma sal ("M") puede ser cualquier metal o
radical solubilizante apropiado pero será más frecuentemente
metal alcalino o amonio. Si están presentes grupos de alcohil-
lamina o alcanolamina inferior los alcoholitos y alcanoles de
20 las mismas contendrán de uno a cuatro átomos de carbono y
las aminas y alcanolaminas pueden ser mono-, di- o trisusti-
tuídas, por ejemplo, monoetanolamina, diisopropanolamina,
trimetilamina.

Ejemplos de detergentes AES mixtos son el alcoholil-
25 trietenoxi-sulfato normal primario de C₁₂₋₁₅, sal sódica, el

406086



cual es un material particularmente preferido para este fin; miristil-trietenoxi-sulfato, sal potásica; n-decil-dietenoxi-sulfato, sal de dietanolamina; lauril-dietenoxi-sulfato, sal de amonio; palmitil-tetraetenoxi-sulfato, sal sódica; alcoholo primario normal- tri- y tetraetenoxi-sulfato mixto de 5 C₁₄₋₁₅, sal sódica; estearil-pentaetenoxi-sulfato, sal de trietanolamina y alcoholo primario normal- trietanoxi-sulfato mixto de C₁₀₋₁₂, sal potásica. También se pueden usar, pre-feriblemente en pequeñas proporciones, los correspondientes de- 10 tergentes alcoxilados intermedicamente y de cadena ramificada, tal como los descritos arriba pero modificados para tener la etoxilación en un átomo de carbono intermedio, por ejemplo, uno localizado a cuatro átomos o menos del final de la cadena, siendo el contenido de átomos de carbono del alcoholo 15 superior el mismo. Similarmente la unión de un alcoholo normal puede ser en un carbono secundario separado uno o dos átomos de carbono del final de la cadena.

El detergente de MAS tiene la fórmula general:



en donde M tiene el significado dado arriba y R y R¹ son 25 o grupos alcoholo o átomos de hidrógeno, siendo el número

406086



total de átomos de carbono en R y R¹ de alrededor de 10 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente el detergente es biodegradable y con este fin los grupos alcoholilo son preferiblemente lineales en lugar de ramificados. Preferiblemente R y R¹ tomados conjuntamente tienen alrededor de 12 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente alrededor de 14 a 15 átomos de carbono.

Se podrá ver que los detergentes de AES y MAS pertenecen a una clase de detergentes de sulfato solubles en agua que tienen una cadena alifática larga y una unión de éter en la cual un oxígeno del grupo de sulfato y el oxígeno de la unión de éter están unidos directamente a átomos de carbono adyacentes. Está dentro del amplio alcance de la invención el reemplazar el AES o MAS en su totalidad o en parte por otros miembros de esta clase.

El silicato sódico usado en esta invención tiene una proporción en peso de Na₂O:SiO₂ de alrededor de 1:2 a 1:3. Puede ser suministrado en forma de polvo o granulada o en una solución líquida acuosa. Puede ser agregado a la mezcla del mezclador-agitador usada para secar por atomización el producto o puede ser añadido posteriormente a las cuentas de detergente secadas por atomización o parte puede ser incluido en la mezcla del mezclador-agitador y parte puede ser añadido posteriormente. Menos deseablemente pero dentro del amplio alcance de la invención, puede ser usado

406086

3 FEB 1971



un silicato sódico con una proporción en peso de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,6 para suministrar todo o parte del contenido de silicato sódico.

5 El detergente no iónico usado en la presente invención es preferiblemente un monoéster de un polietilenglicol y un alcohol de cadena larga en el cual el alcohol tiene alrededor de 10 a 16 átomos de carbono y el polietilenglicol tiene alrededor de 5 a 15 unidades de oxietileno. Tales monoésteres de polietilenglicol son preparados generalmente haciendo reaccionar el alcohol 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 alcoholes primarios normales de cadena recta de C14 y C15, teniendo dicha mezcla un promedio de 14-15 (por ejemplo alrededor de 14,5) átomos de carbono, cuyo producto es vendido bajo el nombre de "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 de óxido de etileno y un mol de una mezcla de alcoholes 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-C18, que contienen alrededor de 50% ó 65% de óxido

10

15

20

25

406086



de etileno ("Alfonic 1618-60" ó "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 alta eficacia de detergencia en total similar a, y superior que la de los detergentes de alto contenido de fosfato y elevada eficacia.

10 En la mezcla con el AES (y/o MAS) y silicato sódico la presencia del detergente no iónico se encuentra, sorprendente y dramáticamente, que aumenta la facultad de la composición para eliminar la suciedad de arcilla de los tejidos (por ejemplo de los tejidos que contienen mezclas de algodón y poliéster) y disminuye la redeposición de tal suciedad sobre tales tejidos durante el procedimiento de lavado. En contraste con otros sistemas detergentes, la adición del detergente no iónico no tiene sustancialmente ningún efecto sobre la eliminación de la suciedad de arcilla.

20 La composición preferiblemente también contiene un abrillantador fluorescente en una cantidad pequeña. Tales abrillantadores son bien conocidos; pueden ser de los tipos de 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;

406086

3 FEB 1973



1.791.564; y 2.882.186; de los tipos de triazolilestilbeno 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-

5 cianúricos como se ilustra en las Patentes 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; 2.666.052; 2.694.064; y 2.840.557; de los tipos acilaminoestilbeno como se ilustra en las pa-

10 tentes 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 tales como 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

15 alrededor de 1/20% a 1%, por ejemplo 1/10% a 1/2%. Una combinación apropiada de abrillantadores incluye (a) un abri-

llantador de naftotriazolestilben-sulfonato, 2-sulfo-4-(2-nafto-1,2-triazolil)-estilbeno sódico, (b) otro abrillanta-

20 dor de estilbeno, ácido bis(anilino-dietanolaminotriazinil) estilben disulfónico, (c) otro abrillantador de estilbeno, bis(anilino-morfolino-triazinil)estilbendisulfonato sódico, y (d) un abrillantador de oxazol, que tienen una estructura de 1-fenil-2-benzoxazol-etileno, 2-estiril-nafta-[1,2d] oxazol, en las proporciones relativas, a:b:c:d, de alrededor de 1:1:3:1,2.

25

Otros ingredientes que pueden ser incluidos

406086 . 3 FEB. 1974



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 dicecealcohol)-amina, pueden ser empleados en cantidades pequeñas, por ejemplo 1/2 a 8% del total de la composición. Otros supresores de espuma son las siliconas, por ejemplo polímero de dimetilsiloxano, el cual puede ser usado en una proporción muy pequeña (por ejemplo 0,1%) como el único supresor de espuma o en combinación con otros supresores de espuma. El sulfato sódico está generalmente también presente como un 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.

Opcionalmente la composición puede contener pequeñas proporciones de perborato sódico. Otros compuestos de peroxígeno que liberan 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, por ejemplo, percarbonato sódico o persulfato sódico. Cuando el compuesto de peroxígeno es tetrahidrato de perborato sódico, la proporción de peso de AES (y/o MAS) a ese compuesto es usualmente de por lo menos 1:1,5, por

406086

3



ejemplo en composiciones que contienen algo del 15 al 40% de AES (y/o MAS) la proporción de perborato sódico puede estar en el margen de 5 a 25%. Otros compuestos de peroxígeno pueden ser usados en cantidades para dar las mismas proporciones relativas de oxígeno activo a AES (y/o MAS). Un perborato sódico típico tiene la fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}_2$.

Está también dentro del alcance más amplio de esta invención el incluir otras sales mejoradoras de detergencia en la composición en pequeñas cantidades. Entre tales sales se encuentran el nitrilotriacetato trisódico ("NTA"), hidroxietilnitrilodiacetato disódico ("HEIDA"), citrato sódico, boroglucoheptanoato sódico, y aún fosfatos tales como tripolifosfato pentasódico o pirofosfato tetrasódico, policarboxilatos sódicos, por ejemplo polimaleatos de bajo peso molecular (generalmente por debajo de 1.000, por ejemplo 400, 600 u 800), o ácidos polifosfónicos (tales como $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$, "Dequest 2000": $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ "Dequest 2011"; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$; $\text{CH}_2(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}_2$) ó 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 del 5, 10, ó 12%) del peso total del silicato sódico más olefinsulfonato y menos de la mitad del peso del silicato sódico.



406086

Como se ha indicado previamente, otra realización menos preferida de esta invención, se refiere a las fórmulas que contienen carbonato sódico. En tales fórmulas las proporciones de detergente no iónico pueden ser reducidas o aún eliminadas. En estas fórmulas la proporción en peso de AES (y/o MAS) a silicato sódico está en el margen de alrededor de 1:4 a 1:0,7, más preferiblemente alrededor de 1:3 a 1:1; la proporción en peso de AES (y/o MAS) a carbonato sódico está en el margen de alrededor de 1:4 a 1:0,7, más preferiblemente alrededor de 1:3 a 3:1; la proporción en peso de silicato sódico a carbonato sódico está en el margen de alrededor de 2,5:1 a 1:2,5, más preferiblemente alrededor de 1,5:1 a 1:1,5; la proporción en peso de AES (y/o MAS) a detergente no iónico está en el margen de alrededor de 40:1, o superior, a 4:1; la proporción en peso de AES (y/o MAS) a carboximetilcelulosa sódica está en el margen de alrededor de 40:1 a 5:1. La proporción en peso de AES (y/o MAS) más carbonato sódico al peso de silicato sódico está en el margen de alrededor de 5:3 a 3:5 y la proporción en peso de silicato sódico más carbonato sódico al peso de AES (y/o MAS) está en el margen de alrededor de 4:1 a 2:1.

En los sistemas que contienen carbonato, la presencia de un compuesto de peroxígeno, como se ha mencionado previamente (por ejemplo perborato sódico), da una me-

406086



jorja notable en la detergencia aún cuando el lavado se lle-
ve a cabo a una temperatura (por ejemplo de 49°C ó 60°C) bien
por debajo de aquellas a las cuales el perborato sódico se
conoce que es eficaz para el blanqueo.

5 Otros dos ingredientes, mencionados en relación
con las fórmulas exentas de carbonato, pueden también ser
usados (en las mismas proporciones) en las fórmulas que con-
tienen carbonato.

10 Está también dentro del alcance más amplio de es-
ta invención el reemplazar parte del detergente de AES (y/o
MAS) por un peso igual de otro detergente aniónico. Así pues,
se puede reemplazar tanto como tres cuartas partes del AES
(y/o MAS) por el detergente de alcohol-bencenosulfonato o
detergente de parafinsulfonato o detergente de olefinsul-
15 fonato.

 El alcoholobencenosulfonato tiene preferiblemen-
te un radical alcoholo de cadena recta con una longitud pro-
media de 11 a 13 ó 14 átomos de carbono. Preferiblemente el
alcohol-bencenosulfonato tiene un contenido alto de isome-
20 ros 3-fenilo (o superior) y un contenido correspondientemen-
te bajo (bien por debajo del 50%) de isómeros 2-fenilo (o
inferior); en otra terminología, el anillo de benceno está
unido preferiblemente en gran parte en la posición 3 ó supe-
rior (por ejemplo 4, 5, 6 ó 7) del grupo de alcoholo y el
25 contenido de isómeros al cual está unido el anillo de ben-

406086



ceno en la posición 2 ó 1 es correspondientemente más bajo. Un tipo apropiado de tal detergente está descrito en la patente de los EE.UU. a Rubinfeld No. 3.320.174.

5 Los detergentes de olefinsulfonato son bien conocidos en la técnica. Generalmente contienen alquenilsulfonatos de cadena larga o hidroxialcano-sulfonatos de cadena larga (estando el OH en un átomo de carbono el cual no está directamente unido al átomo de carbono que lleva el grupo $-SO_3^-$). Más usualmente, el detergente de olefinsulfonato comprende una mezcla de estos dos tipos de compuestos
10 en cantidades variables, a menudo junto con disulfonatos o sulfatosulfonatos de cadena larga. Tales olefinsulfonatos están descritos en muchas patentes, tal como las patentes de los EE.UU. 2.061.616; 3.409.637; 3.332.880; 3.420.875; 3.428.654; 3.506.580; y la patente Inglesa No. 1.139.158
15 y en el artículo por Bauman y otros en Fette-Seifen Anstrichmittel 72 no. 4 p. 247-253 (1970). Todas las descripciones mencionadas arriba son incorporadas aquí como referencia. Como se indica en esas patentes y la bibliografía publicada, los olefinsulfonatos pueden ser preparados
20 a partir de α -olefinas de cadena recta, olefinas internas, olefinas en las cuales la insaturación es una cadena lateral de vinilideno (por ejemplo dímeros de alfa-olefinas) etc. o, más usualmente, mezclas de tales compuestos, siendo
25 do la α -olefina usualmente el constituyente principal. La

406086



sulfonación es usualmente llevada a cabo con trióxido de azufre bajo una presión parcial baja, por ejemplo, SO_3 altamente diluido con gas inerte tal como aire o nitrógeno o SO_3 bajo vacío. Esta reacción da generalmente un ácido alquénil-sulfónico, a menudo junto con una sulfona; el material ácido resultante generalmente se hace luego alcalino y se trata para abrir el anillo de sulfona para formar hidroxialcano-sulfonato y alquénil-sulfonato. El número de átomos de carbono en la olefina está usualmente dentro de un margen de 10 a 25, más comúnmente de 12 a 20, por ejemplo, una mezcla de principalmente C12, C14 y C16 que tiene un promedio de alrededor de 14 átomos de carbono o una mezcla de principalmente C14, C16 y C18 que tiene un promedio de alrededor de 16 átomos de carbono. Los alcoholbencenosulfonatos y olefinsulfonatos preferidos son las sales sódicas pero está dentro del amplio alcance de la invención el usar otras sales solubles en agua tales como sales de amonio y potasio.

El parafinsulfonato pueda tener, por ejemplo, de 10 a 20 átomos de carbono. Se pueden usar los parafinsulfonatos primarios preparados haciendo reaccionar alfa-olefinas de cadena larga y bisulfitos (por ejemplo bisulfito sódico) o parafinsulfonatos que tienen los grupos de sulfonato distribuidos a lo largo de la cadena de parafina tales como los productos preparados haciendo reaccionar

406086



parafinas 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
5 patente Alemana 735.096). Un material típico de Hoechst 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 de 10% (basado en el total de I.A.) de di-
10 sulfonatos.

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

15

Ejemplo 1

(a) Una composición apropiada contiene 40% de AES; 33% de silicato sódico (proporción en peso de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,35); 4% de "Neodol 45-11"; 2% de carboximetilcelulosa sódica (soluble en agua de calidad convencional de detergente); siendo el resto sulfato sódico y alrededor de 5% de agua. El AES es una sal sódica del sulfato de los alcoholes primarios normales etoxilados mixtos de C12-C15 que contienen un promedio de 3 grupos etoxi por
20 molécula.
25

406086



Esta fórmula puede ser usada en forma de cuentas secadas por atomización. Así pues, los ingredientes pueden ser agitados juntos a fondo en un mezclador-agitador convencional, siendo añadido el AES en forma de una dispersión acuosa que contiene alrededor de 40-45% de ingrediente activo siendo el resto agua con algo de sulfato sódico y cantidades pequeñas de impurezas convencionales obtenidas en la sulfonación); y siendo añadido el silicato sódico en forma de un líquido acuoso conteniendo 56,5% de agua. La mezcla puede ser alimentada desde el mezclador-agitador a las boquillas atomizadoras situadas en la parte superior de la torre de atomización suministradas con aire caliente para el secado y las cuentas huecas resultantes pueden ser recogidas en la base de la torre y la carboximetilcelulosa sódica puede ser añadida posteriormente a estas cuentas.

(b) Se repite el ejemplo la excepto que la fórmula incluye 2% de "Armeen 20" (dicocoamina) para disminuir la tendencia del material a formar espuma en una máquina lavadora automática.

(c) El Ejemplo la es repetido 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 en una máquina lavadora automática.

406086



Ejemplo 2

El Ejemplo 1 es repetido excepto que la proporción de AES es de 31% y la proporción de silicato sódico es de 39%.

5

Ejemplo 3

El Ejemplo 1 es repetido excepto que la proporción de AES es 25%, la proporción de silicato sódico es 30%.

10

Ejemplo 4

El Ejemplo 1 es repetido excepto que la proporción de AES es 32,5% y la proporción de silicato sódico es 20%.

15

Ejemplo 5

El Ejemplo 1 es repetido excepto que la proporción de AES es de 17,5% y la proporción de silicato sódico es de 40%.

20

Ejemplo 6

El Ejemplo 1 es repetido excepto que las proporciones son como sigue: 18% de AES, 33% de silicato sódico, 33% de carbonato sódico, 4% de Neodol 45-11, 2% de carboximetilcelulosa sódica, alrededor de 5% de agua y el resto sulfato sódico.

25

406086



Ejemplo 7

El Ejemplo 6 es repetido excepto que la proporción de Neodol 4511 es reducida a 2%.

5

Ejemplo 8

El Ejemplo 1 es repetido excepto que las proporciones son como sigue: 18% de AES, 22% de silicato sódico, 22% de carbonato sódico, 10% de tetrahidrato de perborato sódico, 4% de Neodol 4511, 2% de carboximetilcelulosa sódica, alrededor de 5% de agua y el resto sulfato sódico. La composición, cuando es añadida al agua desionizada en una cantidad de 1,5 gramo por litro, da una solución que tiene un pH de 10,5. Cuando la composición es usada a una concentración de 0,15% en una máquina lavadora automática casera usando alrededor de 64,6 litros de agua con una carga típica de 4 kilos de ropa a lavar, el pH al finalizar el período de lavado (antes de que el agua de lavar sea sacada de la lavadora) es de alrededor de 10,0.

10

15

20

Ejemplo 9

(a) El Ejemplo 6 es repetido excepto que el Neodol 4511 es omitido.

25

(b) El Ejemplo 8 es repetido excepto que el Neodol 4511 es omitido, y las proporciones de silicato sódico, carbonato sódico y carboximetilcelulosa sódica son de 25%,

406086



20% y 3% respectivamente.

Ejemplo 10

5 Los ejemplos anteriores son repetidos excepto que la proporción de carboximetilcelulosa sódica es hecha variar sobre el margen de 0,5 a 3%.

Ejemplo 11

10 Los ejemplos anteriores son repetidos excepto que las composiciones contienen tetrahidrato de perborato sódico añadido posteriormente en una cantidad tal que el producto final contiene del 5 al 25% de ese ingrediente.

Ejemplo 12

15 El Ejemplo 1 es repetido excepto que en lugar de la mitad de AES hay presente un peso igual de un metoxialcohol-sulfato el cual es la sal sódica del monosulfato de monometiléter de los glicoles vecinales mixtos de 16-17 átomos de carbono suministrados como "DMES" de Monsanto.

20

Ejemplo 13

El Ejemplo 1 es repetido usando el metoxialcohol-sulfato del Ejemplo 12 en lugar del AES y empleando las siguientes proporciones: 25% de metoxialcohol-sulfato; 25 10% de silicato sódico; 4% de Neodol 4511; 2,5% de carboxi-



metilcelulosa sódica; siendo el resto sulfato sódico y alrededor de 5% de agua.

Ejemplo 14

5 El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 17,5% y la proporción de silicato sódico es 20%.

Ejemplo 15

10 El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 32,5%, la proporción de silicato sódico es de 20% y la proporción de carboximetilcelulosa sódica es de 2%.

15 Ejemplo 16

El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 40%, y la proporción de silicato sódico es de 30%, y la composición final contiene 15% de tetrahidrato de perborato sódico (añadido posteriormente).

20

Ejemplo 17

El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 32,5%, la proporción de silicato sódico es 20%, y la composición final contiene

25

406086



15% de tetrahidrato de perborato sódico (añadido posteriormente). En las pruebas de lavado a 49°C la presencia del perborato sódico se encontró que da como resultado un aumento en la detergencia de la suciedad de la piel.

5

Ejemplo 18

El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 18%, la proporción de silicato sódico es de 30%, y la composición final contiene 15% de tetrahidrato de perborato sódico (añadido posteriormente), y también contiene 30% de carbonato sódico. En las pruebas de lavado a 49°C la presencia del perborato sódico se encuentra que aumenta la detergencia de la suciedad de la piel y disminuye la amarillez de la suciedad de la piel.

15

Ejemplo 19

El Ejemplo 13 es repetido excepto que la proporción de metoxialcohol-sulfato es de 18%, la proporción de silicato sódico es de 30%, la proporción de carboximetilcelulosa sódica es de 2% y la composición contiene 30% de carbonato sódico.

20

Ejemplo 20

25

Cada uno de los ejemplos anteriores es repetido,

406086

3 FEB 1972



5 excepto que al mezclar la fórmula, seis décimos del total del silicato sódico pueden ser suministrados al mezclador-agitador en la forma acuosa descrita en el Ejemplo 1, y cuatro décimos del total de silicato sódico puede ser añadido posteriormente a las cuentas secadas por atomización, en forma de gránulos de silicato sódico que tienen una proporción en peso de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,00 y un contenido de agua de 18,5%.

10 Ejemplo 21

Los Ejemplos 1-19 son repetidos usando un silicato sódico en el cual la proporción en peso de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ es de 1:2,0.

15 Ejemplo 22

Cada uno de los ejemplos anteriores es repetido excepto que:

20 (a) la mitad del detergente de sulfato es reemplazado por alcohol-bencenosulfonado lineal ("LAS") que tiene un promedio de 11,5 átomos de carbono en su cadena de alcohol;

(b) tres cuartos del detergente de sulfato es reemplazado por alcohol-bencenosulfonato lineal que tiene un promedio de 13 átomos de carbono en su cadena de alcohol;

25 (c) la mitad del detergente de sulfato es reem-

406086



3 FEB. 1973

5 plazado por un olefinsulfato preparado a partir de una mezcla de olefina que contiene 78% de alfa-olefinas, 7-8% de olefinas internas, 14-15% de olefinas que tienen un grupo pendiente $=CH_2$ (es decir que tienen un grupo de vinilideno) y 0,1% de parafinas, cuya mezcla contiene 1,7% de olefinas de C_{12} , 65% de olefinas de C_{14} , 33,2% de olefinas de C_{16} y 0,1% de olefinas de C_{18} . La reacción es llevada a cabo en una forma convencional; la olefina es sulfonada con SO_3 altamente diluído con aire, usando ligeramente por encima
10 de 1 mol de SO_3 por mol de olefina, la mezcla ácida resultante es hecha alcalina con exceso de NaOH acuoso, convirtiendo así los ácidos alquenil-sulfónicos formados durante la sulfonación en las correspondientes sales sódicas, y la mezcla alcalina resultante es calentada a temperatura elevada (por ejemplo 171°C) a presión superatmosférica para
15 convertir las sultonas, formadas durante la sulfonación, en los correspondientes hidroxialcano-sulfonatos y alquenil-sulfonatos sódicos.

20 Ejemplo 23

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

25



1973

406086

Ejemplo 24:

El Ejemplo 14 es repetido excepto que el metoxialcohol-sulfato tiene

5 (a) un total de 18 átomos de carbono en la cadena de alcohol, o

(b) un total de 20 átomos de carbono en la cadena de alcohol.

Ejemplo 25

10 A la composición del Ejemplo 13 se añade 10% de tripolifosfato pentasódico.

Ejemplo 26

15 La composición del Ejemplo 8 es modificada reemplazando el perborato sódico por un peso igual de nitrilotriacetato trisódico ("NTA").

Ejemplo 27

20 Las composiciones de los Ejemplos 4, 9b, 15 y 19 son añadidas a 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); esta 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 de Mg en

25

406086

3



el agua. Después de un mezclado a fondo, durante un período de 10 minutos, la concentración de calcio no combinado (como se indica por el potencial de un electrodo de calcio en contacto con la solución), pH y el turbidez son medidos.

5 La temperatura del agua es mantenida a 50°C. durante el procedimiento. La siguiente Tabla II da los resultados y los correspondientes a ciertos detergentes comerciales:

TABLA II

10	<u>Detergente</u>	<u>pH</u>	<u>Turbidez</u> <u>%</u>	<u>Potencial de Electrodo</u> <u>de Ca (milivoltios)</u>
	Ejemplo 4	9,4	2,0	-9,7
	Ejemplo 9b	9,9	57,5	-21,5
	Ejemplo 15	9,4	3,0	-15,2
	Ejemplo 19	10,0	87,0	-28,8
15	Composición de lavandería comercial casera de alto contenido de fosfato y elevada eficacia	9,1	8,0	-58
20	Otra composición de lavandería comercial casera de alto contenido de fosfato y elevada eficacia	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
25	Artículo B de la Tabla I	10,5	27,0	-27

406086

3



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

5 La turbidez es medida con un colorímetro tipo (Modelo 401 de Photovolt Corp. de New York) usando luz incandescente con un filtro verde; en esta medida de la turbidez (después de 10 minutos) el agua dura por sí 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
10 conteniendo 0,03% de LAS muestra una turbidez de alrededor de 90.

El electrodo de calcio usado para la medida es un electrodo de actividad de calcio modelo 92-20 vendido por Orion Research Inc. de Cambridge, Mass, y está descrito
15 en detalle en el manual de instrucción publicado (derechos de autor 1966) para este instrumento. Este electrodo desarrolla un potencial eléctrico a través de una capa fina de un intercambiador de ión líquido inmisible con agua. Este líquido es mantenido mecánicamente rígido mediante un disco
20 de membrana inerte poroso delgado. El intercambiador de ión líquido, una sal de calcio de un ácido organofosfórico, exhibe una especificidad muy alta para los iones calcio. Una solución de carga interna de cloruro de calcio hace contacto con la superficie interior del disco de membrana. El ión calcio
25 en esta solución proporciona un potencial estable entre

406086



el interior de la membrana y la solución de carga, mientras
 que el ión cloruro proporciona un potencial estable entre
 el electrodo de referencia de Ag-AgCl y la solución de
 carga. Así pues, los cambios en los potenciales son debi-
 5 dos solamente a los cambios en la actividad de ión calcio
 de la muestra. El electrodo responde solamente al calcio
 ionizado o no combinado en la muestra. El electrodo no
 responde a aquella porción del calcio la cual está combina-
 da con agentes formadores de complejos tales como citratos,
 10 polifosfatos, y algunas proteínas. De acuerdo con el fabri-
 cante este electrodo exhibe un comportamiento potencial
 Nerst por debajo de 10^{-4} moles/litro de ión de calcio de
 acuerdo con la siguiente ecuación:

$$15 \quad E = E_x + \frac{RT}{2F} \log_{10} [A_{Ca^{++}}]$$

en donde E = potencial del electrodo

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

20 $\frac{RT}{2F}$ = factor potencial Nernst para un electrodo sensor divalente (29,58 mv. a 25°C)

$A_{Ca^{++}}$ = actividad de ión calcio

Al hacer las medidas del potencial de electrodo de calcio
 25 dadas en la Tabla II, la escala relativa es primero ajusta-

406086

3



da de manera que el potencial para el agua dura por sí sea de menos 5 milivoltios. Con fines comparativos se nota que el mismo instrumento, con los mismos ajustes, da las siguientes lecturas cuando es probado en soluciones al 5 0,045% (ajustadas a un pH de 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; acetamido-10 donitrilo-diacetato sódico, -36 milivoltios; ácido iminodiacético, -12 milivoltios; oxalato sódico, -38,4 milivoltios. Como una comparación adicional, las pruebas sobre el agua misma similarmente ajustada a un pH de 10,0 con NaOH (con la dureza cambiada cambiando la cantidad total de 15 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. de dureza, -27,5 milivoltios; 300 ppm. de dureza, +5milivoltios; esto debe compararse a los -5 milivoltios para el agua de 150 ppm. de dureza y 20 alrededor de -80 milivoltios para el agua de dureza cero. En cada caso las medidas son hechas después de 10 minutos de agitación, como se ha mencionado previamente.

Se podrá ver que las composiciones preferidas sustancialmente libres de carbonato de esta invención pro-25 porcionan una turbidez relativamente baja (por ejemplo bien

406086



por debajo del 30% y generalmente por debajo del 15%, como en el margen de hasta el 5%) y combinan relativamente muy poco calcio (por ejemplo muestran potenciales de electrodo de calcio de más de alrededor de -25, tal como alrededor de -5 a -20). Las composiciones que contienen carbonato también muestran un potencial relativamente pequeño de combinación de calcio (más de -30) pero tienen pH más altos y turbideces más altas. Sin embargo, aún las composiciones que contienen carbonato tienen una toxicidad relativamente baja. Por ejemplo, las pruebas de una toxicidad aguda oral de una composición que contiene 18,1% del AES del Ejemplo 1, 21,5% del silicato del Ejemplo 1, 22% de carbonato sódico y 11,1% de tetrahidrato de perborato sódico (más carboximetilcelulosa, abrillantadores, perfumes, agua, sulfato sódico) daban valores de LD₅₀ bien por encima de 5 (por ejemplo 7,1) y la composición no mostraba una toxicidad dérmica aguda o irritación dérmica primaria en las pruebas tipo aún cuando su pH en una solución acuosa al 0,15% era de 10,5.

20 Ejemplo 27

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 los tejidos de manera que dan a los tejidos lavados (cuando están secos) un tinte ligeramente azul. Más

406086



particularmente los tintes son tales que, si se usan inde-
pendientemente, colorean al tejido azul verdoso y de azul
rojizo respectivamente. Específicamente las composiciones
detergentes han incluido en las mismas 0,001% de Azul Cie-
5 lo Brillante Directo 6B de Geigy (número de referencia
24410, Azul Directo 1 C.I.) y 0,0003% de Violeta Solofenilo
4BL de Geigy (número de referencia 29120, Violeta Directo
66 C.I.).

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

Ejemplo 28

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

Ejemplo 29

En lugar de los tintes azules del Ejemplo 27 se
emplea azul ultramar en una cantidad de alrededor de 0,06%.
25 En una composición particularmente apropiada también hay

406086



presente 10% de perborato sódico y alrededor de 0,3% de un
abrillantador fluorescente estable en el blanqueador tal
como el descrito en el Ejemplo 28.

5 En el uso de las composiciones detergentes de es-
ta invención el agua de lavar puede ser caliente (por ejem-
plo 49°C, 60°C, o más alta) o fría (por ejemplo 38°C, 27°C,
21°C, o más baja). El agua puede ser blanda o dura tenien-
do por ejemplo una dureza, expresada como carbonato de cal-
cio, de 50, 100, 150 ó 200 ppm. La cantidad de la composi-
10 ción añadida al agua de lavar es generalmente tal que pro-
porciona una concentración de AES ó MAS en el margen de al-
rededor de 0,025% a 0,09% en el agua. Las composiciones de
los ejemplos son especialmente formuladas para su uso a una
concentración en el margen de alrededor de 0,1 a 0,2%, es-
15 pecíficamente alrededor de 0,15% de la composición total
en el agua de lavar, y para su uso en el ciclo usual de la-
vado, por ejemplo 5 a 20 minutos (más frecuentemente alre-
dedor de 10 minutos) de un lavado bajo agitación, seguido
por la eliminación del agua de lavar los tejidos (como por
20 girado y aclarado). Las composiciones de la invención dan
resultados excelentes de una acción elevada con los tejidos
que contienen fibras sintéticas tales como fibras de baja
absorción de humedad, por ejemplo, nylon o politereftalato
de etileno), sólo o en mezclas con fibras de celulosa tales
25 como algodón o rayón. Las ropas lavadas no tienen un efecto

406086



indeseable al tacto, y las composiciones tienen un grado alto de seguridad y compatibilidad con las máquinas lavadoras automáticas.

Las composiciones de la presente invención pueden ser empleadas para el lavado con o sin blanqueadores. Por ejemplo el agua de lavar puede contener añadido hipoclorito sódico (por ejemplo 200 ppm. de cloro disponible como se suministra con la adición de 4cc. de una solución acuosa al 5,25% de NaOCl al agua de lavar); en relación con esto se nota que las composiciones de esta invención generalmente tienen un pH que es algo más alto que el de los detergentes convencionales con un alto contenido de fosfato y elevada eficacia (véase la Tabla II) y el pH más alto puede reducir la tasa de blanqueo pero extender el período de acción del hipoclorito y puede también reducir el ataque del mismo sobre los abrillantadores en la composición.

Una composición abrillantadora muy apropiada para su uso en las composiciones de cualquiera de los Ejemplos anteriores contiene (a) 4,4'-bis[anilino-6(2"-hidroxietilo) metilamino-s-triazin-2-ilamino]-2,2'-estilbendisulfonato disódico, (b) un abrillantador de naftotriazol-estilbensulfonato, sodio-2-sulfo-4-(2-nafto-1,2-triazolil)-estilbeno, (c) otro abrillantador de estilbeno, bis(anilino-morfolino-triazinil)-estilben-disulfonato sódico, con o sin (d) un abrillantador de oxazol que tiene una estructura de 1-fenilo-2-benzo-

406086



xazol, 2-estiril-nafta-[1,2d]-oxazol, en las proporciones relativas (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%.

5 Está dentro del alcance más amplio de la invención el incluir pequeñas cantidades de otros ingredientes en las composiciones, por ejemplo, agentes germicidas, activadores para los compuestos de peroxígeno; suavizadores de tejidos, enzimas, perfumes, agentes colorantes, agentes contra las manchas, etc. Ejemplos de agentes germicidas son la 10 tetraclorosalicilanilida y hexaclorofeno; ejemplos de enzimas son las proteasas alcalinas (tales como la proteasa de subtilisin vendida como Alcalasa, por ejemplo 0,1 a 1% por ejemplo alrededor de 1/2% de "Alcalasa P" que tiene 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, siendo dicha enzima una enzima de subtilisin cuya actividad proteolítica es medida a un pH de 7,3 15 pero la cual exhibe su actividad máxima a un pH de alrededor de 8-9), y amilasas (por ejemplo alfa-amilasa); ejemplos de 20 activadores para los compuestos de peroxígeno, cuyos activadores forman especies peracéticas, perbenzoicas u otras especies perácidas en el agua de lavar son los compuestos activadores nombrados en la patente de los EE.UU. 2.532.634 la 25 cual también enumera diversos compuestos de peroxígeno apro-

406086

13 FEB 1971



piados. El blanqueo puede también ser efectuado incluyendo en la composición materiales sólidos que reaccionan con el agua de lavado para formar cloro-hipoclorito o bromo-hipobromito; entre éstas están las N-bromo y N-cloroimidias tales como las imidas heterocíclicas como el ácido triclorocianúrico, ácido tribromocianúrico, ácido dibromocianúrico, ácido diclorocianúrico 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 no semejando a una tabla, puede ser deseable para ciertos fines incluir suavizadores del ciclo de lavado con las composiciones, por ejemplo, 1,2-alcanodíoles que tienen de 15 a 18 átomos de carbono. Otro aditivo apropiado es el bórax.

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

Aún otros aditivos son aquellos que sirven como "portadores" para el detergente no iónico líquido, dando una fluidez mejorada a las composiciones detergentes granuladas. Entre estos están las sílices absorbentes u otros polvos minerales finamente divididos tales como Cab-O-Sil, sa-

406086



tintone, TPP granulado o aún carbonato sódico en pequeñas cantidades.

5 Está también dentro del alcance más amplio de la invención el usar otros polímeros altos, solubles en agua, que sirven como agentes contra la redeposición. Por ejemplo, en cualquiera de los Ejemplos dados arriba en lugar de la carboximetilcelulosa sódica ("CMC") se puede usar un peso igual de polivinilpirrolidona ("PVP") o una mezcla de 50/50 de CMC/PVP, o un peso igual de polialcohol vinílico ("PVA")
10 o una mezcla de 50/50 de CMC/PVA. Otros polímeros altos solubles en agua los cuales pueden ser usados son el glicolato sódico de almidón, copolímeros de anhídrido maléico y monómeros de vinilo tal como etileno o metil-vinil-éter, sulfato sódico de celulosa o hidroxietilcarboximetilcelulosa sódica,
15 gliodina, almidones, etc.

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

20 Se entiende que la descripción anterior detallada 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 las presentadas en Estados Unidos de América el 1 de Septiembre de 1971
25 con el nº 177.145, el 12 de Noviembre de 1971 con el nº 198.454

406086



y el 22 de Mayo de 1972 con el nº 255.356, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES.

10 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:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición detergente, que consiste esencialmente en agitar a fondo en un mezclador-agitador convencional: (a) un detergente de sulfato soluble en agua que tiene una cadena alifática larga y una unión de éter en la cual un oxígeno de dicho grupo de sulfato y el oxígeno de dicha unión de éter están
20 unidos directamente a átomos de carbono adyacentes, (b) silicato sódico, (c) un detergente no iónico y (d) un polímero contra la redeposición soluble en agua, siendo la proporción de a:b de alrededor de 3:1 a 1:3, siendo la proporción de a:c de alrededor de 15:1 a 4:1 y siendo la proporción de a:d de alrededor de 90:1 a 6:1, siendo la cantidad
25

2-1-73

-42-



406086

3



de c por lo menos de alrededor de 4% del peso total de a más b.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a en el cual d contiene carboximetilcelulosa sódica.

5 3^a.- Un procedimiento detergente según las reivindicaciones 1^a ó 2^a en el cual dicho detergente es un detergente de alcohol-sulfato etoximero o un detergente de meto-xialcohol-sulfato o una mezcla de los mismos.

10 4^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a-3^a, en el cual la composición contiene no más de 5 partes de carbonato de metal alcalino por 100 partes de a.

15 5^a.- Un procedimiento para preparar una composición detergente que consiste esencialmente en agitar a fondo en un mezclador-agitador convencional (a) un detergente de sulfato soluble en agua que tiene una cadena alifática larga y una unión de éter en la cual un oxígeno de dicho grupo de sulfato y el oxígeno de dicha unión de éter están unidos directamente a átomos de carbono adyacentes, (b) silicato sódico, (c) carbonato sódico y (d) un polímero contra la rede-
20 posición soluble en agua, siendo la proporción de a:b de alrededor de 1:4 a 1:0,7, siendo la proporción de a:c de alrededor de 1:4 a 1:0,7 siendo la proporción de b:c de alrededor de 2,5:1 a 1:2,5, siendo la proporción de a:d de alrededor de 40:1 a 5:1
25 siendo la proporción de a más c a b de alrededor de 5:3 a 3:5 y

406086

F3 FEB



siendo la proporción de b más c a a de alrededor de 4:1 a 2:1.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a en el cual d contiene carboximetilcelulosa sódica.

5 7^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5^a ó 6^a en el cual dicho detergente es detergente de alcohol-sulfato etoximero o un detergente de metoxialcohol-sulfato o una mezcla de los mismos.

10 8^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, 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 por lo menos 20 milivoltios menos que el potencial de dicha agua dura misma, cuando es medida como se describe en esta memoria.

20 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, en que dicha turbidez está por debajo del 15% y dicho potencial está dentro de 15 milivoltios del potencial de dicha agua dura.

10^a.- Un procedimiento para preparar una composición detergente"

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

25

2-1-73

-44-



406086



Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas
y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 FEB. 1973

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder,

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the bottom.

