

418045

Int. Cl.: C11D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

-Solicitante: UNILEVER N.V.

Residencia: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM, Holanda.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION DETERGENTE.

Prioridades: de las solicitudes de patentes británicas
nº 39122/72 del 22 de agosto de 1.972; y
nº 3321/73 del 23 de enero de 1.973

anr.

1 Esta invención se refiere a composiciones detergentes
y en especial a composiciones detergentes adaptadas para el
lavado de tejidos.

5 Las composiciones detergentes incorporan, comunmen-
te, como ingredientes principales, compuestos activos deter-
gentes junto con reforzantes de la detergencia. Los reforzan-
tes de la detergencia convencionales son en general materia-
les inorgánicos, particularmente fosfatos condensados, por
ejemplo, tripolifosfato sódico. Sin embargo, se ha sugerido
10 que el uso de estos reforzantes de la detergencia a base de
fosfatos puede contribuir a los problemas de eutroficación.
Otros reforzantes de la detergencia que han sido propuestos
por ejemplo nitrilotriacetato sódico (NTA) y materiales po-
lielectrolíticos sintéticos suelen ser más caros o menos efi-
caces que los reforzantes de la detergencia a base de fosfa-
15 to, o de otra forma poco satisfactorios por una razón u otra.

 Es sabido que el carbonato sódico puede funcionar
como un reforzante de la detergencia, eliminando el calcio
del agua dura en forma de carbonato cálcico precipitado. Pero
20 el carbonato cálcico tiende a acumularse en los tejidos la-
vados, lo que puede conducir a la dureza del tejido y a una
acumulación en las superficies de la máquina lavadora.

 Ahora se ha encontrado que las composiciones deter-
gentes, que contienen un reforzante de la detergencia a base
25 de carbonato de metal alcalino, se mejoran mediante la in-
corporación a las mismas de carbonato cálcico en forma fina-
mente dividida. Las nuevas composiciones tienden a formar
menos depósitos inorgánicos sobre los tejidos lavados y por
consiguiente proporcionan una dureza aminorada del tejido,
30 aparentemente debido a que el carbonato cálcico precipitado

1 se deposita sobre el carbonato cálcico añadido, en vez de
sobre los tejidos o en las máquinas de lavar. Además, al
provocar — la dureza del calcio en el líquido de lavado
se elimina de la solución de esta forma, la detergencia de
5 las composiciones se mejora, comparada con aquellas compo-
siciones detergentes en las que se disminuye la deposición
inorgánica sobre los tejidos mediante inhibición del proce-
so de precipitado, bien por la adición de agentes contra la
deposición o bien por las acciones de las inhibiciones de
10 precipitación que se ha encontrado presentes en los líqui-
dos de lavado. El carbonato cálcico añadido también parece
actuar como un recogedor de suciedad para los inhibidores de
precipitación a base de carbonato cálcico, que facilita el
proceso de nucleación y aumenta el efecto con su presencia.

15 Hace muchos años que se ha propuesto la adición de
carbonato cálcico al carbonato sódico para propósitos de
suavizar el agua antes del lavado con jabón. Sin embargo,
a pesar de los muchos años de esfuerzo para hacer del car-
bonato sódico un reforzante de la detergencia efectivo para
20 los compuestos activos detergentes no jabonosos, tan sólo
se ha descubierto ahora que mediante la adición de carbona-
to cálcico finamente dividido las severas deficiencias an-
teriormente mencionadas del carbonato sódico como un refor-
zante de la detergencia pueden superarse en las composiciones
25 detergentes del presente invento.

Además del reforzante de la detergencia a base de
carbonato de metal alcalino y del carbonato cálcico, las com-
posiciones detergentes pueden incluir un ayudante de crista-
lización como se define a continuación. La presencia de los
30 ayudantes de cristalización parece provocar la precipitación

1 del carbonato cálcico de la solución y tiende a mejorar la
detergencia.

5 El carbonato de metal alcalino utilizado es preferi-
blemente carbonato sódico o potásico o una mezcla del mismo,
por razones de coste y eficacia. Preferiblemente, la sal de
carbonato se neutraliza completamente, pero puede neutrali-
zarse parcialmente, por ejemplo puede usarse un sesquicarbonato en sustitución parcial de la sal de carbonato normal,
10 las sales parciales tienden a ser menos alcalinas y por consiguiente menos eficientes. La cantidad de carbonato de metal alcalino en la composición detergente puede variarse ampliamente, pero la cantidad sería por lo menos de un 10% aproximadamente en peso, preferiblemente de un 20 a un 60% aproximadamente en peso, aunque una cantidad de hasta por lo
15 menos un 75% aproximadamente podría utilizarse posiblemente si se desea en productos especiales. La cantidad de carbonato de metal alcalino se determina sobre una base anhidra, aunque las sales pueden estar hidratadas ya sea antes o cuando se incorporan a la composición detergente. Debería mencionarse
20 se que dentro de la gama preferida los niveles más altos tienen a requerirse bajo condiciones de uso con concentraciones bajas del producto, como se utiliza comunmente en Norteamérica, y el contrario se aplica bajo condiciones de uso en concentraciones más altas del producto, como tiende a ocurrir en Europa. Debería notarse que también puede ser deseable
25 limitar el contenido de carbonato a un nivel más inferior dentro de la gama mencionada, con el fin de disminuir el riesgo de daño interno como consecuencia de cualquier ingestión accidental, por ejemplo por los niños.

30 El carbonato cálcico utilizado debe de estar fina-

1 mente dividido y deberá tener un área de superficie de por
lo menos 5 m² aproximadamente por gramo (m²/g), generalmen-
te por lo menos 10 m²/g aproximadamente, y preferiblemente
5 por lo menos 20 m²/g aproximadamente. El carbonato cálcico,
particularmente preferido tiene un área de superficie a par-
tir de 30-100 m²/g aproximadamente. Puede usarse carbonato
cálcico con áreas de superficie superiores a los 100 m²/g
aproximadamente, es decir hasta 150 m²/g, si tales materiales
10 son obtenibles económicamente, pero parece ser que no es pro-
bable que se obtengan comercialmente áreas superficiales ma-
yores y esto puede ser en cualquier caso indeseable por otras
razones, por ejemplo, partículas especialmente pequeñas, es
decir, con áreas superficiales mucho mayores, pueden tener una
tendencia a depositarse sobre los tejidos durante el proceso
15 de lavado y pueden existir problemas de polvo. Debería men-
cionarse que el carbonato cálcico puede absorberse sobre un
sustrato, en cuyo caso puede que no sea posible medir con
precisión el área superficial de la calcita sola. El área
superficial efectiva puede entonces reducirse por la compro-
20 bación de la efectividad del carbonato cálcico, relacionán-
dose esta con la efectividad de los carbonatos cálcicos de
áreas superficiales conocidas. Alternativamente, puede ser po-
sible utilizar la electronmicroscopía para determinar el pro-
medio de tamaño de partícula, a partir del cual puede obtener-
25 se una indicación del área superficial, pero esto debería
comprobarse aún por la determinación de la efectividad del
carbonato cálcico utilizado. Como una indicación de la rela-
ción general entre el tamaño de partícula y el área superfi-
cial, se ha encontrado que la calcita con un área superfi-
30 cial de 50 m²/g aproximadamente tiene un promedio de tamaño

1 de partícula (diámetro) de 250 Angstrom (\AA) aproximadamente,
mientras que si el tamaño de partícula se disminuye a 150 \AA
aproximadamente el área superficial aumenta a 80 m^2/g aproxi-
5 mada. Es deseable que el tamaño de partícula del carbonato
cálcico sea lo bastante uniforme, y en particular, que
no exista cantidad apreciable alguna de partículas mayores
que podrían fácilmente quedar atrapadas en los tejidos que se
están lavando o causar daños abrasivos a las partes de la
máquina lavadora.

10 Las áreas superficiales están determinadas por el método
standard Brunauer, Emmet y Teller (BET), utilizándose un
medidor de área fabricado por Strohlein & Co., y operado de
acuerdo con el manual de instrucciones de los distribuidores.
El proceso de destilado de las muestras que se están investi-
15 gando, se deja habitualmente al operario, pero se ha encontra-
do que un proceso de desgasificado en el cual las muestras
se calientan a 175°C durante 2 horas bajo un chorro de nitró-
geno seco es efectivo para proporcionar resultados que pueden
repetirse.

20 Puede utilizarse cualquier forma cristalina de carbonato
cálcico o una mezcla del mismo, pero se prefiere una
calcita como aragonita, la vaterita parece ser más difícil
de preparar con áreas superficiales mayores, y la calcita
parece ser que es un poco menos soluble que la aragonita o
25 vaterita a temperaturas de lavado más corrientes. Cuando se
utilizan cualquier aragonita o vaterita se hace generalmente
en mezcla con calcita. El carbonato cálcico puede prepararse
convenientemente por procesos de precipitación, por ejemplo
mediante el paso de dióxido de carbono por una suspensión de
30 hidróxido cálcico, en cuyo caso puede ser conveniente utili-

1 zar una suspensión acuosa resultante de carbonato cálcico
 cuando se prepara la composición detergente, puesto que el
 proceso de secado puede tender a provocar el agregado de las
 partículas de carbonato cálcico lo que disminuye su eficacia.
5 De este modo, puede ser posible formar una suspensión de car-
 bonato cálcico y luego añadir otros ingredientes para formar
 una suspensión detergente que pueda utilizarse para producir
 una composición detergente que pueda utilizarse para producir
 una composición detergente mediante secado convencional por
10 atomización. Pueden utilizarse otras reacciones químicas de
 precipitación para producir carbonato cálcico, especialmente
 la reacción entre cualquier sal cálcica soluble y cualquier
 sal de carbonato soluble, por ejemplo mediante reacción entre
 sulfato cálcico o hidróxido cálcico y carbonato sódico, pero
15 estas reacciones forman soluciones acuosas que contienen sa-
 les disueltas indeseables, es decir, sulfato sódico e hidróxi-
 do sódico en los ejemplos mencionados lo cual significa que
 el carbonato cálcico tendría que filtrarse a partir de la
 suspensión antes de utilizarse a menos que las sales disuel-
20 tas pudieran ser toleradas en las composiciones detergentes.
 El carbonato cálcico finamente dividido puede también prepa-
 rarse mediante la trituración de minerales tales como piedra
 caliza o cal, pero esto no es preferible ya que es difícil
 obtener un área superficial lo suficientemente grande. Los
25 tipos adecuados de carbonato cálcico, especialmente la cal-
 cita, son comercialmente disponibles. El carbonato cálcico
 se encuentra preferiblemente en forma sustancialmente pura,
 pero esto no es esencial y el carbonato cálcico utilizado
 puede contener pequeñas cantidades de otros cationes con o
30 sin otros aniones o moléculas de agua.

1 La cantidad de carbonato cálcico utilizada en las
composiciones debería ser de un 5% aproximadamente y preferi-
blemente de por lo menos un 10% aproximadamente, hasta un 60%
aproximadamente, más preferiblemente de un 20 a un 50% aproxi-
5 madamente en peso, particularmente de un 25 a un 40% aproxi-
madamente en peso de las composiciones detergentes. Dentro
de una amplia gama, los niveles más inferiores de carbonato
cálcico pueden encontrarse satisfactoriamente bajo ciertas
condiciones de uso cuando el carbonato cálcico es particular-
10 mente efectivo o cuando se encuentra presente también en la
composición un ayudante de cristalización. Sin embargo, a
falta del ayudante de cristalización y especialmente bajo
condiciones de uso a concentración baja de producto, como
por ejemplo bajo condiciones de lavado típicas de Norteamé-
15 rica, se prefiere utilizar niveles mayores de carbonato cálcico
dentro de la gama preferida mencionada. El área super-
ficial del carbonato cálcico afecta muy notablemente a sus
propiedades, con materiales de mayor área superficial que
son más efectivos, de manera que puedan emplearse niveles
20 más inferiores de tales materiales en comparación con el car-
bonato cálcico de área superficial inferior.

 Debería mencionarse que el carbonato cálcico podría,
desde luego, añadirse directamente al líquido de lavado, en
vez de incluirse con todos los demás ingredientes en la com-
25 posición detergente, y el efecto es similar con la condición
de que el carbonato cálcico sea añadido al líquido de lavado
inmediatamente después de los otros ingredientes. En este
caso, la cantidad de carbonato cálcico podría ser mayor en
relación con la cantidad total de la composición detergente,
30 pero el beneficio motivado por la presencia del carbonato

1 cálcico no parece aumentar proporcionalmente por encima de
las cantidades indicadas anteriormente. En cualquier caso,
el carbonato cálcico y otros ingredientes detergentes deberían
dispersarse desde luego a fondo en el líquido de lavado antes
5 de añadir los artículos que se van a lavar.

Los ayudantes de cristalización que pueden utilizarse
en las composiciones, son, como ya se han mencionado, mate-
riales que parecen provocar la precipitación del carbonato
cálcico. Sin embargo, el principal beneficio de la adición
10 de los ayudantes de cristalización consiste en que se faci-
lita la utilización de niveles más pequeños de calcita que
podrían ser, de otro modo, necesarios para proporcionar una
detergencia satisfactoria. El método para determinar si un
material es o no un ayudante efectivo de cristalización re-
15 quiere la medición de la concentración de ión calcio en la
solución acuosa, después de la precipitación del carbonato
cálcico bajo condiciones standard en presencia del material.
Esto se debe a que la presencia de los ayudantes de crista-
lización proporcionan concentraciones inferiores de ión cal-
20 cio que se encuentran otras veces, posiblemente motivado por
la influencia del ayudante de cristalización en forma de pre-
cipitado de carbonato cálcico, como algunas formas cristali-
nas parecen tener diferentes solubilidades, según las condi-
ciones encontradas. Debería mencionarse que el efecto de los
25 ayudantes de cristalización parece ser menos notable a tem-
peraturas mayores y bajo condiciones de agitación vigorosa
como sucede en muchas lavadoras domésticas.

Ensayo para los ayudantes de cristalización

Se prepara una solución acuosa conteniendo 0,045% en
30 peso de carbonato sódico, 0,05% en peso de calcita (Calofort

1 U50 suministrada por J. y E. Sturge Limited, de Birmingham,
Inglaterra) con un área superficial nominal de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aproxi-
madamente, y 0,005% en peso del material objeto de ensayo
5 junto con 2 partes por millón de tripolifosfato sódico (STP)
en agua conteniendo 12° (Franceses) de dureza de calcio a pH
10,2, mediante mezcla de soluciones concentradas. STP es un
fuerte inhibidor para la formación de calcita, y se añade
para representar los inhibidores de precipitación que se han
encontrado generalmente presentes en los líquidos domésticos
10 de lavado. Un electrodo Corning de ión calcio se sumerge en-
tonces en esta solución a 25°C . Este electrodo responde a la
actividad de ión calcio en solución, y desarrolla un poten-
cial eléctrico a través de la superficie intermedia líquida
de un líquido orgánico intercambiador de ión insoluble en
15 agua y una solución de ensayo acuosa. El líquido es una sal
cálcica o un ácido fosfórico orgánico que tiene una especifi-
dad muy alta para iones calcio. El electrodo se utiliza en
unión con un electrodo de referencia calomelano, y el poten-
cial diferencial generado está determinado y relacionado con
20 aquellas soluciones standard para encontrar la concentración
libre de ión calcio en la solución bajo ensayo.

En ausencia de cualquier ayudante de cristalización
en el ensayo, la concentración de ión calcio después de dos
minutos es de $1,25 \times 10^{-4}$ aproximadamente, y después de 12
25 minutos aproximadamente, la concentración de ión calcio baja
a 6×10^{-5} aproximadamente. En presencia de un ayudante efec-
tivo de cristalización la concentración de ión calcio es de-
seablemente no superior a 1×10^{-4} aproximadamente después
de dos minutos, y superior a 4×10^{-5} aproximadamente des-
30 pués de 12 minutos. Sin embargo, con los mejores ayudantes

1 de cristalización la concentración de ión calcio puede ser
inferior a 4×10^{-5} aproximadamente después de dos minutos
y tan pequeña como 1×10^{-5} después de 12 minutos. Con tales
5 concentraciones bajas de ión calcio en las soluciones de la-
vado es posible obtener buenas cifras de la detergencia. A
título comparativo, puede notarse que sin la calcita presen-
te en este ensayo, y sin ningún ayudante de cristalización
la concentración de ión calcio solamente se ha bajado un
 3×10^{-4} aproximadamente motivado por el efecto de inhibi-
10 ción del STP sobre la precipitación de carbonato cálcico.

Mientras que para el fin de determinar si el mate-
rial es o no un ayudante efectivo de cristalización, el ma-
terial se utiliza a un nivel de 0,005% en peso en solución,
que es equivalente a una cantidad del 5% en peso del ayudante
15 de cristalización en una composición detergente utilizada a
una concentración del 0,1%, la cantidad de los ayudantes de
cristalización utilizada en las composiciones detergentes
prácticas puede variar del 0,5% al 20% aproximadamente en
peso, dependiendo de las consideraciones y de comportamien-
20 to. Particularmente, la cantidad del ayudante de cristaliza-
ción preferiblemente es por lo menos del 10% aproximadamente
en peso de la cantidad de carbonato cálcico presente en las
composiciones.

Debería mencionarse que si, por cualquier razón, no
25 se puede disponer de calcita específica (es decir Calofort
U50) para utilizar en el ensayo, puede utilizarse otra cal-
cita con área superficial dentro de la gama de 30-100 m²/g
aproximadamente. Obviamente no se obtienen los mismo niveles
de concentración de ión calcio, pero los ayudantes de cris-
30 talización todavía pueden ser identificados fácilmente como

1 cualquier material causante de una reducción de la concen-
 tración de ión calcio en este ensayo, independientemente des-
 de luego de cualquier otro reforzante de la detergencia que
 secuente o precipite calcio por su propia cuenta más efec-
 5 tivamente que el sistema carbonato sódico/calcita.

Los ejemplos de los ayudantes efectivos de cristali-
 zación y las condiciones de ión calcio proporcionadas por los
 mismos bajo las condiciones de los ensayos descritos ante-
 riormente se muestran en la Tabla I dada a continuación

10

TABLA I

	<u>Ayudante de cristalización¹</u>	<u>Ca²⁺ des- pués de 2 minutos.</u>	<u>Ca²⁺ des- pués de 12 minutos.</u>
	Fenol	$3,2 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
15	Octanol	$3,5 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Decanol	$3,9 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	1-Naftol	$4,0 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Acido salicílico	$4,0 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Oxina	$4,0 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
20	2-Naftol	$4,3 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Almidón ² oxidado	$5,3 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Tergitol 15-S-3 ³	$6,0 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Lignosulfonato ⁴ sódico	$8,0 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}\ddagger$
	Latex poliestireno	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
25	Acido benzoico	$4,6 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
	Fenil-etano-1,2-diol	$6,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
	Antraquinona	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
	Acido dipicolínico	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
	Glicina	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$
30	N-óxido de piridina	$6,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

1

TABLA I (Continuación)

	<u>Ayudante de cristalización¹</u>	<u>Ca²⁺ des- pués de 2 minutos.</u>	<u>Ca²⁺ des- pués de 12 minutos.</u>
	Acido Quelidámico	5,5 x 10 ⁻⁵	1,5 x 10 ⁻⁵
5	Colesterol	6,0 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵
	Acido cítrico	5,5 x 10 ⁻⁵	1,8 x 10 ⁻⁵
	Acido tartárico	6,0 x 10 ⁻⁵	1,8 x 10 ⁻⁵
	Antraceno	4,8 x 10 ⁻⁵	2,0 x 10 ⁻⁵
	Acido mandélico	5,0 x 10 ⁻⁵	2,1 x 10 ⁻⁵
10	Acido tereftálico	5,0 x 10 ⁻⁵	2,2 x 10 ⁻⁵
	Alcohol polivinilo	6,3 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁵
	Fenantreno	7,0 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁵
	Fenantraquinona	8,7 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁵
	Acido acético	5,6 x 10 ⁻⁵	2,4 x 10 ⁻⁵
15	Alcohol bencilo	8,0 x 10 ⁻⁵	2,4 x 10 ⁻⁵
	Catecol	5,0 x 10 ⁻⁵	2,5 x 10 ⁻⁵
	Acido fórmico	6,5 x 10 ⁻⁵	2,5 x 10 ⁻⁵
	Acido nicotínico	6,5 x 10 ⁻⁵	2,5 x 10 ⁻⁵
	Acido acetoacético	6,6 x 10 ⁻⁵	2,5 x 10 ⁻⁵
20	Acido toluico	6,6 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁵
	Acido ftálico	7,0 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁵
	Acido piridintricarboxílico	8,1 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁵
	Acido naftoico	7,0 x 10 ⁻⁵	2,9 x 10 ⁻⁵
	Acido iso-ftálico	7,6 x 10 ⁻⁵	3,2 x 10 ⁻⁵
25	Acido fenilacético	6,0 x 10 ⁻⁵	3,3 x 10 ⁻⁵

¹ Los ácido orgánicos se encontrarán presentes en forma de sal en las composiciones detergentes al calinas.

² Almidón con 70-90% de los anillos anhidroglucosos abiertos por oxidación en la posición 2:3 para

30

- 1 formar unidades dicarboxilo.
- 3 Condensado de alcohol C₁₁-C₁₅ secundario -3 etileno-
lenoxido (EO), suministrado por Union Carbide.
- 4 Polifón H, suministrado por Westvaco (0,5 mol de
5 sulfonato por unidad de lignino de MW 940).

* 1×10^{-5} es el límite inferior práctico para el electrodo utilizado.

Debería señalarse que aunque muchos materiales han
10 demostrado ser ayudantes efectivos de cristalización, se han encontrado que un gran número de materiales similares no funcionan como ayudantes de cristalización, por lo que no es posible describir, por sus características químicas, aquellos materiales que son efectivos. En particular, por
15 ejemplo el poder secuestrador de calcio no puede relacionarse directamente con el efecto ayudante de cristalización, como por ejemplo se ha encontrado que el nitrilotriacetato sódico no es efectivo mientras que el ácido dipicolínico, que también es un fuerte secuestrador, es altamente eficaz. Sin embargo, se ha notado que la presencia de un anillo aromático
20 en el compuesto parece ser ventajoso, mientras que la presencia de más de un grupo ionizable tiende a hacer los compuestos menos efectivos.

Además del carbonato potásico o sódico esencial y
25 del carbonato cálcico finamente dividido, y de cualquier ayudante de cristalización opcional como anteriormente se ha descrito, es necesario incluir en las composiciones detergentes de la presente invención una cantidad de compuesto activo detergente no iónico, aniónico, catiónico, anfotérico o
30 zwitteriónico, o una mezcla de los mismos. Es necesario que

1 el compuesto o compuestos activos detergentes utilizados no
formen, durante su uso a concentraciones normales de produc-
to en agua dura, sales cálcicas excesivamente insolubles en
agua: esto asegura que el compuesto activo detergente no se
5 precipite completamente como su sal de calcio en lugar del
carbonato cálcico que se precipita. Puede tolerarse cierto
grado de precipitación del compuesto activo detergente o mez-
cla de los compuestos en forma de sales cálcicas, con la condi-
ción de que después de permitir una nueva y subsiguiente diso-
10 lución de cualquier sal cálcica durante el proceso de lavado,
la cantidad de cualquier precipitado más permanente sea menor
y quede una cantidad efectiva del compuesto detergente activo
en la solución. De este modo, el compuesto activo detergente
no debe de ser completamente jabonoso, el cual si se añade con
15 el carbonato sódico y carbonato cálcico tendería a precipitar-
se demasiado rápidamente en forma de su jabón cálcico, y jabón
de sebo a base de calcio resulta tan insoluble que no revierte
subsiguientemente al jabón sódico, porque el jabón cálcico es
menos soluble que el carbonato cálcico (como se ha comprobado
20 por la concentración de Ca^{++}) libre). Sin embargo, puede encon-
trarse presente una pequeña cantidad de jabón con otros compues-
tos activos detergentes, como por ejemplo productos activos bi-
narios o terciarios poco espumantes, en donde la presencia de
jabón influye en las propiedades de espumado, aunque no actúa como
25 un compuesto activo detergente después de la precipitación co-
mo el jabón cálcico.

Muchos compuestos activos detergentes sintéticos a-
decuados son disponibles comercialmente y se describen com-
pletamente en la literatura, por ejemplo en "Surface Active
30 Agents and Detergents" Volúmenes 1 y 2, por Schwartz, Perry &

1 Berch. Los compuestos activos detergentes preferidos que pue-
den utilizarse incluyen compuestos activos detergentes no
iónicos que no sean sensibles al calcio, y compuestos activos
detergentes aniónicos que bien puedan formar sales cálcicas
5 solubles en agua, como por ejemplo con ciertos alquil-eter
sulfatos, o que tiendan a formar sales cálcicas ligeramente
insolubles cuando se utilizan solos pero que se emplean jun-
to con otros compuestos solubilizantes, especialmente otros
compuestos activos detergentes, por ejemplo mezclas de cier-
10 tos alquilbenzosulfonatos con compuestos activos detergentes
no iónicos, y algunos sulfonatos olefínicos mezclados de los
cuales algunos constituyentes del sulfonato olefínico parecen
actuar como agentes solubilizantes con respecto a los otros
constituyentes menos solubles.

15 Los compuestos activos detergentes no iónicos espe-
cíficos que pueden utilizarse en las composiciones de la in-
vención incluyen alcoholes grasos etoxilados, preferiblemen-
te primarios o secundarios, alcoholes monohídricos lineales
de C_{10} - C_{18} , preferiblemente C_{15} - C_{15} , grupos alquilo con al-
20 rededor de 5-15 aproximadamente, preferiblemente de 7-12,
unidades de etilenóxido (EO) por molécula, y alquilfenoles
etoxilados con grupos alquilos de C_8 - C_{16} , preferiblemente
grupos alquilos de C_8 - C_9 , y de 4-12 unidades de etilenoxido
por molécula aproximadamente. Los compuestos no iónicos se
25 utilizan a menudo en mezclas con cantidades inferiores de
otros compuestos activos detergentes, especialmente compues-
tos aniónicos, para modificar las características de espumado
y las propiedades del polvo, puede también notarse que los
niveles inferiores (alrededor de un 1 al 10%) de jabón de
30 sebo a base de sodio u otros compuestos aniónicos de cadena

1 larga (por lo menos C_{16}) que no forman sales cálcicas insolubles, han resultado ser particularmente beneficiosos con
compuestos activos detergentes no iónicos, ya que tienden a
disminuir la deposición de carbonato cálcico sobre tejidos
5 de algodón, y también proporciona el efecto de suavizado en algunos tejidos, mientras que con los compuestos no iónicos solos puede haber una mayor deposición a la deseable produciendo con ello una dureza en ciertos tejidos. Las mezclas de compuestos no iónicos con óxidos de amina también pueden
10 proporcionar buenos resultados. Debería mencionarse que unos compuestos no iónicos también son ayudantes efectivos de cristalización pero tales compuestos tienden a tener unas propiedades detergentes pobres y unas características depresoras de la espuma.

15 Los compuestos activos detergentes aniónicos preferidos que forman sales cálcicas solubles o ligeramente insolubles son sulfatos de alquilo (C_{10} - C_{18} , preferiblemente alrededor de C_{14}) sulfatos y alquil- (C_{10} - C_{18}) eter (1-10 EO) sulfatos, particularmente aquellos con grupos alquilo (C_{10} -
20 C_{15}) y 1-7 EO y alcoholes de sebo 1-5 EO sulfatos, y compuestos activos detergentes de sulfonato olefínicos, el término de éste último en la presente descripción, se utiliza para denominar la mezcla de compuestos activos detergentes aniónicos obtenidos cuando los productos de la sulfonación
25 de las olefinas se neutralizan e hidrolizan. En vez de la hidrólisis, puede hacerse reaccionar el producto inicial de la reacción con un alcohol inferior antes de la neutralización para formar una proporción de un alcoxiálcanosulfonato mezclado con el residuo del producto de sulfonato olefínico.
30 Las olefinas utilizadas son preferiblemente alfa-olefinas

1 lineales de $C_{12}-C_{20}$, particularmente alfa-olefinas de $C_{14}-$
 C_{16} , producidas por ejemplo por el procedimiento de "cera
craqueada" o por el procedimiento de "Zeigler", pero pueden
5 utilizarse olefinas localizadas internas, estadísticas o
del tipo vinilideno. Se utilizan los compuestos activos de-
tergentes aniónicos en forma de metal alcalino, sales amóni-
cas o amónicas sustituidas, preferiblemente sales sódicas.

Otros compuestos activos detergentes que no forman
sales cálcicas insolubles, pero que son de menos interés co-
mercialmente, incluyen las sales de ésteres de ácidos grasos
10 alfa-sulfonatados ($C_{10}-C_{20}$) con alcoholes C_1-C_{10} , preferible-
mente alcoholes C_1-C_3 ; las sales de ácidos 2-aciloxi-alcano-
l-sulfónico, particularmente en las que el grupo alquilo con-
tiene alrededor de 10-22 átomos de carbono, preferiblemente
15 de 12-16, y el grupo formador de éster contiene de 1-8 áto-
mos de carbono; los óxidos de trialquilamino que tienen un
grupo alquilo de $C_{10}-C_{22}$, y dos grupos alquilo de C_1-C_4 o
hidroxialquilo de C_2-C_3 ; y sulfóxidos dialquilo con un grupo
alquilo de $C_{10}-C_{22}$ y un grupo alquilo de C_1-C_4 o hidroxial-
20 quilo de C_2-C_3 , junto con sulfobetainas y betainas activas
detergentes, por ejemplo sulfonato de lauril-dimetil-amonio-
propano. Los compuestos detergentes catiónicos tal como los
compuestos amónicos cuaternarios también pueden emplearse,
pero son de menor interés comercial.

25 Como se ha mencionado anteriormente, las mezclas de
algunos compuestos activos detergentes pueden dar particu-
larmente buenos resultados. Específicamente, algunos alquil-
benzosulfonatos (que cuando se utilizan solos tienden a for-
mar sales cálcicas ligeramente insolubles) pueden usarse con
30 cantidades pequeñas de ciertos compuestos solubilizantes,

1 tal como compuestos activos detergentes no iónicos de alquil-
sulfato o de alquiletersulfato, para proporcionar buenas
propiedades detergentes y por ser relativamente económico.
La relación en peso de tales compuestos solubilizantes con
5 respecto a los alquilbenzosulfonatos está preferiblemente
comprendida entre 1:1 a 1:10 aproximadamente y especialmente
alrededor de 1:2 a 1:8. Sin embargo, debería añadirse que los
sec-alquil (C₁₁-C₁₅) benzosulfonatos lineales tienen muy
buenas propiedades de detergencia en este sistema y pueden
10 utilizarse solos, preferiblemente en cantidades elevadas que
compensan cualquier tendencia a la precipitación inicial de
cierta parte del compuesto activo detergente, o con carbona-
tos cálcicos que tienen un área superficial mayor, los cuales
son mucho mas efectivos cuando se reduce rápidamente la con-
15 centración de ión calcio. Estos alquilbenzosulfonatos también
tienden a ser efectivos en la reducción de la viscosidad de
la suspensión mientras que otros tienen el efecto opuesto.
Puede notarse que los tetra- y pentapropilbenzenosulfonatos
de metal alcalino forman sales cálcicas sumamente insolubles
20 y por lo tanto son menos satisfactorios a este respecto. La
presencia de carbonato cálcico junto con carbonato de metal
alcalino en las composiciones detergentes de la presente in-
vención facilitan la obtención durante su empleo de concentra-
ciones de ión calcio inferiores a las que se obtendrían con
25 el empleo de este último solo, de modo que puede disolverse
de nuevo cualquier sal cálcica del ácido alquilbenzosulfóni-
co que se precipita inicialmente durante el subsiguiente pro-
ceso de lavado para liberar el compuesto activo detergente,
es decir tal como reduce la concentración de ión calcio du-
30 rante la precipitación de carbonato cálcico.

1 La cantidad efectiva del compuesto o compuestos ac-
tivos detergentes utilizados en las composiciones de la pre-
sente invención está generalmente comprendida entre un 5 a
un 40% en peso aproximadamente, preferiblemente de un 10 a
5 un 25% en peso de la composición. Puede notarse que la elec-
ción del compuesto o compuestos activos detergentes utiliza-
dos y sus cantidades parecen influenciar la precipitación
del carbonato cálcico y por lo tanto afectan notablemente la
detergencia y la deposición del tejido. Por ejemplo, mien-
10 tras que los alquilbenzosulfonatos parecen, bajo ciertas cir-
cunstancias, provocar la precipitación de carbonato cálcico
en forma de vaterita, la mayoría de los compuestos activos
detergentes, por ejemplo, alquilsulfonatos y alquiletersul-
fonatos, compuestos no iónicos y óxidos de amina parecen pro-
15 vocar la formación de alguna calcita. El tipo de compuestos
activos detergentes utilizados influye, por lo tanto, en el
nivel óptimo y tipo de carbonato cálcico añadido, pero en
general es mejor utilizar calcita con un área superficial
máxima, conmensurado con consideraciones en cuanto a coste,
20 al nivel mínimo para dar una detergencia satisfactoria y un
adecuado control de deposición inorgánica, teniendo en cuenta
la necesidad de dejar un "espacio" suficiente en las composi-
ciones detergentes para otros ingredientes esenciales y op-
cionales. Los niveles sumamente elevados de carbonato cálcico
25 también son indeseables ya que algunas veces contribuyen a
la deposición inorgánica bajo condiciones de lavado contra-
rias.

 Además del carbonato de metal alcalino esencial y
del carbonato cálcico, pueden incluirse pequeñas cantidades
30 de otros reforzantes de la detergencia, con la condición de

1 que la cantidad total de los reforzantes de la detergencia
no exceda del 85% aproximadamente en peso, para dejar espa-
cio para otros ingredientes esenciales en las composiciones
detergentes. Uno de estos ingredientes reforzantes de la de-
5 tergencia es un silicato de metal alcalino, particularmente,
meta- y ortosilicato sódico, alcalino, neutro. Normalmente,
un nivel bajo en silicato, por ejemplo alrededor del 5-10%
en peso, es ventajoso para reducir la corrosión de las partes
metálicas en lavadoras de tejidos, y puede resultar benefi-
10 cioso para el proceso. Si se utilizan niveles elevados de
silicato hasta casi un máximo de alrededor del 30%, por ejem-
plo alrededor del 10% al 20% en peso, habrá una mejora nota-
ble en la detergencia, que puede permitir una reducción en
el contenido del carbonato de metal alcalino. Este efecto
15 parece ser particularmente ventajoso cuando se utilizan las
composiciones en agua con niveles sensibles de dureza de mag-
nesio. Puede utilizarse también la cantidad de silicato a
un extremo para controlar el pH de la composición, que está ge-
neralmente comprendido entre 9 a 11, preferiblemente 10-11
20 para una solución acuosa de la composición a la concentra-
ción adecuada. Debería notarse que un pH más elevado (es
decir un pH mayor de 10,5 aproximadamente) tiende a ser más
eficaz con respecto a la detergencia, sin embargo, puede ser
menos deseable en cuanto a la seguridad doméstica. Se sumi-
25 nistra comunmente el silicato sódico en solución acuosa con-
centrada pero las cantidades se calculan sobre una base
anhidra. Otros reforzantes de la detergencia pueden estar
presentes en cantidades pequeñas si así se desea, por ejem-
plo otros reforzantes llamados precipitantes que forman sales
30 cálcicas insolubles, tales como sales sódicas de ácidos mono-

1 carboxílicos alfa-sulfonatados de cadena larga y sales de
metal alcalino de ácidos alquil y alquenilsuccinatos y ma-
lonatos y compuestos análogos, algunos de los cuales pueden
5 tener un efecto deseable respecto al suavizado del tejido,
o algunos reforzantes secuestradores, especialmente reforza-
dores débiles secuestradores tales como citrato sódico. De-
bería notarse sin embargo que algunos reforzantes de la de-
tergencia, especialmente algunos secuestradores fuertes ta-
les como poliacrilato sódico y otros reforzantes policarboxi-
10 lato polimérico, y ciertos reforzantes precipitantes orgáni-
cos, tales como ácidos grasos del sebo de alfa-sulfosódico,
pueden tener un efecto notablemente detrimental sobre la pre-
cipitación del carbonato cálcico, en el caso de los últimos
reforzantes precipitantes orgánicos, que a la vez son agen-
15 tes suavizantes, ha de notarse que se pueden añadir en la
forma de sal cálcica donde no inhiben la precipitación de
carbonato cálcico y aún retienen las propiedades de suavizado.
También el tripolifosfato sódico es un inhibidor de la pre-
cipitación de carbonato sódico particularmente fuerte, y es
20 deseable suprimir su presencia de las composiciones de la
presente invención, independiente de las consideraciones de
eutroficación. En la práctica, debido a la contaminación de
las instalaciones, su presencia a niveles bajos de por ejem-
plo hasta un 0,5% en peso aproximadamente, puede ser inevita-
25 ble en las composiciones detergentes; y a los líquidos de
lavado puede introducirse fosfato adicional de la ropa pre-
viamente lavada con productos detergentes reforzados con fos-
fato.

Además de los compuestos activos detergentes y de los
30 reforzadores de la detergencia, una composición detergente

1 de la presente invención puede contener cualquiera de los adit-
tivos convencionales en las cantidades en que tales aditivos
se emplean normalmente en composiciones detergentes de lavado
de tejido. Ejemplos de estos aditivos incluyen estimulantes
5 de la espuma tales como alcanolamidas particularmente mono-
etanolamidas derivadas de los ácidos grasos de la nuez de
palma y ácidos grasos del coco, agentes depresores de la es-
puma, agentes contra la redeposición, tales como carboximetil-
celulosa sódica, agentes blanqueadores, liberadores de oxígeno
10 no tales como perborato sódico y percarbonato sódico, precur-
sores perácidos blanqueadores, agentes blanqueadores que li-
beran cloro tales como ácido tricloroisocianúrico y sales de
metal alcalino de ácido dicloroisocianúrico, agentes suavi-
zantes del tejido, sales inorgánicas tales como sulfato só-
15 dico y agentes fluorescentes, perfumes, enzimas tales como
proteasas y amilasas, germicidas y colorantes, normalmente
presentes en pequeñas cantidades.

Las composiciones detergentes de la presente inven-
ción pueden adoptar cualquiera de las formas físicas comunes
20 asociadas con las composiciones detergentes de lavado de te-
jido, tales como polvos, gránulos, pastillas y líquidos.
También pueden producirse mediante una cualquiera de las téc-
nicas comunmente empleadas en la preparación de composiciones
detergentes de lavado de tejido, incluyendo particularmente
25 los procedimientos de secado por atomización y una formación
de una suspensión, para la fabricación de polvos detergentes.
Sin embargo, la forma de polvo fino de carbonato cálcico en
estado seco, puede necesitar ciertas medidas para controlar
el estado pulverulento.

30 La invención se ilustra mediante los siguientes ejem-

1 plos en que las partes y porcentajes se representan en peso
con la excepción donde se indica lo contrario, y las cifras
de dureza dadas se representan en grados de dureza "Franceses".
Se utilizó agua destilada para preparar todas las composi-
5 ciones.

EJEMPLOS 1 y 2

Se prepararon tres composiciones detergentes inclu-
yendo un producto comparativo A mediante mezcla de los ingre-
dientes y se utilizarón las composiciones para lavar una va-
10 riedad de artículos partidos por la mitad, domesticamente en-
suciados, y los artículos lavados se compararon después en
cuanto a apariencia con los demás artículos partidos por la
mitad lavados en una composición comparativa detergente re-
forzada con tripolifosfato sódico convencional, comercialmen-
15 te disponible. Las soluciones de lavado contenían los nive-
les de ingredientes mostrados a continuación, con los niveles
de dureza exentos de calcio medidos en los líquidos de lavado
(concentración total del producto 0,2%).

	<u>% en solución de lavado</u>		
<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Producto A</u>
20 Sec-alquil (C ₁₂ -C ₁₅) ben- ceno-sulfonato sódico li- neal.	0,03	0,03	0,03
Carbonato sódico	0,0675	0,0675	0,0675
25 Calcita (CaIofort U50)	0,075	0,075	-
Benzoato sódico	-	0,015	-
Dureza del calcio (después de 10 minutos)	1°	0,8°	3°

30 ¹ Preparado de Monsanto Alquilato 230 (se utilizó
este en todos los ejemplos excepto donde se indicó

1 lo contrario).

2 Promedio del tamaño de partícula alrededor de
260 Å y el área superficial nominal alrededor de
50 m²/g (35-45 m²/g determinado por el método BET
5 en diferentes montones), obtenido de J. y E. Sturge
Limited, Birmingham, Inglaterra. Excepto donde se
indicó lo contrario, se utilizó la misma calcita
en todos los ejemplos.

Los ensayos con la máquina lavadora fueron efectuados
10 utilizando unas máquinas Whirlpool RCA con agua de una dure-
za de 6° Ca⁺⁺ a 50°C. Los resultados del examen de los artícu-
los partidos por la mitad mostraron una significativa preferen-
cia total por la composición del Ejemplo 2 con respecto a
ambas composiciones del Ejemplo 1 y con respecto a la compo-
15 sición comparativa reforzada con tripolifosfato sódico. Para
el lavado de fundas de almohada de poliéster/algodón y fundas
de almohada de algodón, la composición del Ejemplo 1 fué aún
preferida de modo significativo con respecto a la composición
comparativa, aunque es preferida la composición del Ejemplo 2,
20 pero con toallas de algodón y calcetines de nylon la compo-
sición del Ejemplo 1 fué ligeramente inferior a la compo-
sición comparativa. El producto A dió peores resultados que en
los Ejemplos 1 y 2 o la composición comparativa reforzada de
tripolifosfato sódico.

25

EJEMPLO 3

Se prepararon dos composiciones detergentes para
determinar el grado de deposición orgánica sobre las superfi-
cies internas de una lavadora doméstica, pero solo una de
las composiciones incluía calcita según la presente invención.
30 Se utilizaron las composiciones en una lavadora Whirlpool, que

1 funcionó con sus ciclos de lavado normales utilizando agua
de una dureza de 12° Ca^{2+} y una dureza de 4° Mg^{2+} a 50°C
dando por resultado soluciones de lavado conteniendo los si-
5 guientes niveles de ingredientes (concentración de producto
al 0,2%):

		<u>% en solución de lavado</u>	
	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Producto B</u>
	Tergitol 15-S-9 (alcohol ($\text{C}_{11}-\text{C}_{15}$) sec-9EO)	0,018	0,018
10	Carbonato sódico	0,0675	0,0675
	Calcita (Calofort U50)	0,075	-

Todo el ciclo de lavado fué repetido 30 veces y la
máquina fué desmontada para averiguar el nivel de depósitos
de carbonato cálcico en las partes funcionales. Se encontró
15 que con el Ejemplo 3 había una ligera deposición de carbonato
cálcico mientras que con el producto comparativo B había de-
pósitos densos incrustados de carbonato cálcico que ocasiona-
ría problemas severos de mantenimiento en el uso doméstico.
La adición de un 5% de polifon H al Ejemplo 3 dió incluso
20 una deposición de carbonato cálcico inferior.

EJEMPLOS 4 y 5

Se prepararon tres composiciones detergentes incluyen-
do un producto comparativo C mezclando los ingredientes y se
ensayaron como se ha descrito en el Ejemplo 3. Las soluciones
25 de lavado contenían los siguientes niveles de ingredientes
(concentración del producto 0,2%):

		<u>% en la solución de lavado</u>		
	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Producto C</u>
30	Sec-alquil ($\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$) benzosulfonato sódico. lineal.	0,03	0,03	0,03

1	<u>Ingredientes</u>	<u>% en la solución de lavado</u>		
		<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Producto C</u>
	Carbonato sódico	0,0675	0,0675	0,0675
	Calcita (Calofort U50)	0,075	0,075	-
5	Benzoato sódico	0,0075	-	-

Después de 30 ciclos de lavado se encontró que los depósitos de carbonato cálcico utilizando los Ejemplos 4 y 5 fueron insignificantes, pero el producto C dió depósitos incrustados sobre las partes de la lavadora.

10 EJEMPLOS 6 y 7

Se prepararon tres composiciones detergentes incluyendo un producto comparativo D mezclando los siguientes ingredientes:

15	<u>Ingredientes</u>	<u>% en Ejemplo 6</u>	<u>% en Ejemplo 7</u>	<u>% en Producto D</u>
		_____	_____	_____
	Sec-alquil (C ₁₂ -C ₁₅ benzosulfonato sódico lineal).	15	15	15
	Carbonato sódico	34	34	34
20	Calcita (Calofort U50)	37,5	37,5	-
	Fenol	3,75	-	-
	Agua	← a 100 →		

25 Se evaluaron estos productos para su deposición inorgánica sobre toallas de felpa de algodón en ensayos de lavado de Terg-O-tometer utilizando agua de una dureza de 12° Ca⁺⁺ a 50°C y una producto de concentración de 0,2%. Los niveles de depósitos inorgánicos después de 10 y 20 ciclos de lavado fueron como sigue:

30	<u>% de depósitos inorgánicos</u>		
	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Producto D</u>

	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Producto D</u>
10 ciclos de lavado	1,9	1,2	5,9
20 ciclos de lavado	2,3	2,7	10,4

Se nota fácilmente la ventaja obtenida con la presencia de la calcita.

EJEMPLO 8

Se preparó una composición detergente de la formulación del Ejemplo 7 con la excepción de que el compuesto activo detergente utilizado fué Tergitol 15-S-9. Se evaluó subsiguientemente esta composición para la deposición inorgánica sobre el tejido lavando una sola pieza de toalla de felpa de algodón en una lavadora Whirlpool utilizando agua de una dureza de 12° Ca^{++} a $50^{\circ}C$ y una concentración del producto de 0,2%. Bajo estas condiciones particularmente severas se formó un depósito inorgánico del 7,6% sobre el tejido después de 20 ciclos de lavado, mientras que para un producto comparativo que no contiene calcita, el depósito inorgánico fué tan alto como del 19,5% después de 20 ciclos de lavado. Debe naturalmente apreciarse que, a no ser que se evite la precipitación de carbonato cálcico, lo que reduce la detergencia, la prevención total de deposición inorgánica es prácticamente imposible, siendo el nivel actual influenciado por muchos factores aparte de la composición en sí, incluyendo el tipo de tejido y su historial de lavado previo, y las condiciones de lavado físicas tales como agitación y temperatura.

EJEMPLO 9

Se prepararon dos composiciones detergentes con las siguientes formulaciones:

1	<u>Ingredientes</u>	<u>% en Ejemplo 9</u>	<u>% en Producto E</u>
	Sec-alquil (C ₁₂ -C ₁₅) benzoesulfonato sódico li- neal.	15	15
5	Carbonato sódico	34	34
	Calcita (Calofort U50)	37,5	-
	Agua	a 100	a 100

Una tanda de 7 libras (3.175 Kg) de artículos domés-
ticamente ensuciados fué lavada con estas composiciones en
una lavadora Whirlpool utilizando agua de una dureza de 12°
Ca⁺⁺ y una dureza de 4° Mg⁺⁺ a 50°C y una concentración del
producto de 0,2%, añadiendo los artículos ensuciados al lí-
quido de lavado inmediatamente antes de que se haya añadido
las composiciones en cada caso, en lugar del método recomen-
dado normal en el que los artículos ensuciados se añaden al
líquido de lavado después de que la composición detergente
haya sido añadida y bien dispersada en el mismo. Después de
10 y 20 ciclos de lavado, los niveles de depósitos inorgáni-
cos sobre toallas de felpa de algodón, empleando el Ejemplo
9, fueron de 0,75% y 1,19% respectivamente mientras que para
el producto E la deposición inorgánica fué de 5,89% y 20,35%
respectivamente, bajo estas condiciones severas de lavado.

Se hicieron ensayos adicionales con las composiciones
del Ejemplo 9 y el producto E para la deposición inorgánica
como se describió anteriormente con la excepción de que el
agua utilizada contenía una dureza de 12° Ca⁺⁺ solamente
(es decir sin dureza alguna de Mg). Los resultados de depo-
sición inorgánica sobre toallas de felpa de algodón y sábanas
de poliéster+algodón fueron los siguientes:

	<u>Toallas de felpa</u>	<u>% de depósito inorgánico después de 3, 5 y 10 ciclos de lavado</u>		
		<u>3</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
1	Ejemplo 9	0,42	0,46	0,63
	Producto E	1,75	10,83	16,82
5	<u>Poliéster/algodón</u>			
	Ejemplo 9	-	0,75	0,81
	Producto E	-	2,57	6,35

10 Se comprobaron también las composiciones detergentes del Ejemplo 9 y el producto E para la detergencia contra un detergente convencional en polvo F reforzado con tripolifosfato sódico comercialmente disponible. En ensayo fué una comparación en tres fases de lavado de artículos partidos por la mitad domésticamente ensuciados en una lavadora Whirlpool

15 utilizando una concentración del producto de 0,2% y varias condiciones de dureza de agua y de temperatura. Los resultados mostraron que con agua de una dureza de 6° Ca⁺⁺ a 50°C, los artículos lavados con la composición del Ejemplo 9 fueron considerablemente preferidos a los del producto comparativo F, el cual a su vez fué preferido en lugar del producto E.

20 Con agua de una dureza de 12° Ca⁺⁺ a 50°C, se obtuvo el mismo orden de preferencia; pero al bajar la temperatura a 40°C, se prefirió el producto comparativo F al del Ejemplo 9, con el producto E se obtuvieron de nuevo resultados mucho más inferiores.

25

EJEMPLO 10

Se prepararon dos composiciones detergentes con las formulaciones siguientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>% en Ejemplo 10</u>	<u>% en Producto G</u>
30	Tergitol 15-S-9	9	9

1	<u>Ingredientes</u>	<u>% en Ejemplo 10</u>	<u>% en Producto G</u>
	Carbonato sódico	34	34
	Calcita (Calofort U50)	37,5	-
	Agua	a 100	a 100

5 Luego se comprobaron estas composiciones para la deposición inorgánica sobre tejidos utilizando el método del Ejemplo 9 con agua de una dureza de $12^{\circ} \text{Ca}^{++}$. Los resultados fueron los siguientes:

10	<u>Toalla de felpa</u>	<u>% de depósito inorgánico después de 5 y 10 ciclos de lavado.</u>	
		<u>5</u>	<u>10</u>
	Producto G	3,10	14,85
	Ejemplo 10	2,97	3,61
	<u>Poliéster/algodón</u>		
15	Producto G	4,13	5,35
	Ejemplo 10	0,99	1,20

EJEMPLOS 11 a 14

Se prepararon cuatro composiciones detergentes según las siguientes formulaciones:

20	<u>Ingredientes</u>	<u>% en Ejem.11</u>	<u>% en Ejem.12</u>	<u>% en Ejem.13</u>	<u>% en Ejem.14</u>
	Sec-alkil ($\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$) benzosulfonato sódico dico lineal.	12	-	-	-
	Tergitol 15-S-9	3	-	-	-
25	Alquilsulfatosódico ¹	-	15	-	-
	Alquilsulfatosódico de sebo.	-	-	15	-
	Hexadecildimetilamonio-propanosulfonato.	-	-	-	15
30	Carbonato sódico	34	34	34	34

1	Ingredientes	% en <u>Ejem.11</u>	% en <u>Ejem.12</u>	% en <u>Ejem.13</u>	% en (cont) <u>Ejem.14</u>
	Calcita (Calofort U50)	37,5	37,5	37,5	37,5
	Agua	_____ a 100 _____			

5 ¹ Preparado a partir de Dobanol 45, un alcohol OXO primario (C₁₄-C₁₅).

10 A continuación se comprobaron las composiciones para la deposición inorgánica sobre toallas de felpa de algodón utilizándo el método del Ejemplo 10, con los siguientes resultados después de 3 ciclos de lavado:

	<u>% de depósito inorgánico</u>
Ejemplo 11	0,34
Ejemplo 12	0,50
15 Ejemplo 13	0,78
Ejemplo 14	0,56

20 Ensayos adicionales de la detergencia de artículos partidos por la mitad a 50°C con productos de los Ejemplos 11 a 14 mostraron una equivalencia general en cuanto al comportamiento del lavado con un producto convencional reforzado con tripolifosfato sódico.

EJEMPLOS 15 a 17

25 Una serie de composiciones detergentes fué preparada mediante mezcla de varios ingredientes y a continuación se prepararon unas soluciones de lavado con las siguientes concentraciones de ingredientes (concentración del producto de 0,15%):

30

1	<u>Ingredientes</u>	<u>% en solución de lavado</u>			
		<u>Ejem.15</u>	<u>Ejem.16</u>	<u>Ejem.17</u>	<u>Prod. H</u>
	Sec-alquil (C ₁₂ -C ₁₅) benzosulfonato sódico dico lineal.	0,02	0,02	0,02	0,02
5	Carbonato sódico	0,045	0,045	0,045	0,045
	Calcita (Calofort U50)	0,05	-	-	-
	Vaterita ¹	-	0,05	0,1	-
	Tripolifosfato sódico ²	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm

10 ¹ Se preparó la vaterita mediante adición de una solución 1M de carbonato sódico a una solución 3M de cloruro cálcico a 30°C bajo agitación limitada. El tamaño de partícula de la vaterita precipitada tenía un área superficial determinada de 10 m²/g aproximadamente.

15 ² El índice de tripolifosfato sódico representa las impurezas encontradas en productos comerciales o extraídas de tejidos domésticamente ensuciados.

20 Se utilizaron soluciones de lavado para determinar las detergencias de las composiciones en un Terg-O-Tometer a 50°C; el agua contenía una dureza de 12°(Ca) y el tejido de ensayo se ensució artificialmente con sebo C₁₄ señalado como producto radioactivo.

	<u>Composiciones</u>	<u>% de la detergencia</u>
25	Ejemplo 15	61
	Ejemplo 16	50
	Ejemplo 17	60
	Producto H	47

30 Esto demuestra que el uso de la vaterita tiene algún beneficio, especialmente a nivel más elevado, pero es aún

1 sustancialmente menos efectivo que la calcita de área superficial más elevada.

5 Se demostró en un ensayo adicional que la presencia de vaterita redujo la deposición de carbonato cálcico sobre tejidos y las partes de la máquina lavadora, aunque una vez más el efecto no fué tan bueno como el obtenido con la calcita de área superficial más elevada. Se obtuvieron resultados similares utilizando aragonita, teniendo un área superficial de alrededor de 7 m²/g (Sturcal F obtenido de J. y E. Sturge Limited). También se obtuvieron resultados análogos cuando 10 se sustituyó el alquilbenzosulfonato por 0,012% de Tergitol 15-S-9, o 0,02% de Dobanol 45 sulfato o olefinsulfonato C₁₄-C₁₈ siendo los últimos dos aquellos que son generalmente mejores que los demás.

15

EJEMPLO 18

Se preparó una composición detergente de partículas completamente formulada mediante técnicas convencionales de secado por atomización y formación de una suspensión según la siguiente formulación:

20	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Sec-alquilbenzosulfonato sódico lineal	14,0
	Etanolamida de coco ¹	2,0
	Carbonato sódico	21,0
	Calcita (Calofort U50)	24,0
25	Silicato alcalino sódico	5,0
	Perborato sódico ¹	20,0
	Carboximetilcelulosa sódica, fluorescentes, perfumes, etc.	3,6
	Agua	a 100,0

30

1 ¹ Estos ingredientes se añadieron a la composición después del secado por atomización.

5 Esta composición fué probada contra una composición detergente convencional reforzada con tripolifosfato sódico, comercialmente disponible en unos ensayos confidenciales de consumidor doméstico, cuando se encontró que no había preferencia significativa alguna con respecto a los resultados con cualquiera de los productos.

EJEMPLOS 19 a 21

10 Se prepararon tres composiciones detergentes con diversas cantidades de carbonato sódico y calcita como sigue:

	<u>Porcentaje</u>		
<u>Ingredientes</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
Sec-alkilbenzosulfonato			
15 sódico lineal	15	15	15
Silicato alcalino sódico	7,5	7,5	7,5
Carbonato sódico	34	19	19
Calcita (Calofort U50)	37,5	45	52,5
20 Agua	_____ a 100 _____		

25 Se compararon a continuación las detergentencias de las composiciones mediante ensayos de lavado de artículos partidos por la mitad en unas máquinas de lavado Whirlpool utilizando una concentración del producto de 0,2% en agua de una dureza de 6° Ca a 50°C. Los resultados mostraron que el Ejemplo 19 proporcionó la mejor detergentencia aunque las diferencias causadas por el contenido reducido en carbonato sódico con niveles de calcita aumentados en los Ejemplos 20 y 21, fueron marginales.

30 EJEMPLOS 22 a 27

1 Se repitieron los procedimientos de los Ejemplos 11 a 14 con la excepción de que se utilizaron diferentes compuestos activos detergentes como sigue:

	<u>Compuesto (s) activo detergente</u>	<u>Ejem.</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>
5	Alquiletersulfato sódico ¹	15	-	-	-	-	-	-
	Metildihidroxietilo de coco/ cloruro de amonio 15EO ²	-	15	-	-	-	-	-
	Nonilfenol 10EO	-	-	15	-	-	-	-
	Sec-alquilberzosulfonato sódico	-	-	-	7,5	-	-	-
10	lineal							
	Alcohol sulfato sódico de sebo	-	-	-	7,5	-	-	-
	Tergitol 15-S-9	-	-	-	-	-	7,5	6
	Oxido de dimetilcocoamina	-	-	-	-	-	7,5	-
	Tergitol 15-S-3	-	-	-	-	-	-	4,5
15	Isopropanolamida laurica	-	-	-	-	-	-	4,5

¹ Preparado a partir de Dobanol 25 - 3EO

² Etoquad C/25 de Armour Chemical Company

20 Se comprobaron las composiciones para la deposición inorgánica sobre toallas de felpa de algodón y la detergencia como anteriormente, con los siguientes resultados (3 ciclos de lavado):

<u>Ejemplos</u>	<u>% de deposición inorgánica</u>
22	4,80
25	2,01
24	2,20
25	0,65
26	2,52
27	1,76

30 Una vez más, los ensayos de la detergencia (con ar-

1 EJEMPLOS 29 a 33

Se prepararon una serie de siete polvos de lavado de vajilla a mano incluyendo dos productos comparativos J y K mediante la mezcla de los siguientes ingredientes:

5

<u>Ingredientes</u>	<u>% en cada producto</u>						
	<u>J</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>K</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
Sec-alquil (C ₁₁ -C ₁₅) benzosulfonato sódico lineal	30	30	30	30	30	30	30
Carbonato sódico	10	10	10	20	20	20	20
10 Calcita (Calofort U50)	0	5	10	0	5	10	20
Sulfato sódico				a 100			

¹ Obtenido como "Sirene XL2L"

15 Estos productos fueron comparados con un producto L adicional comparativo convencional, que contenía un 10% de tripolifosfato sódico en vez de carbonato sódico y un 5% de bisulfato sódico en vez de calcita, en ensayos standard de evaluación de lavado de vajilla. En el ensayo de inmersión un 0,15% de soluciones de los productos bien en agua de una dureza de 4° (Ca⁺⁺: Mg, 4:1) o bien de una dureza de 24° (Ca⁺⁺: Mg⁺⁺, 10:1) a 45°C fueron colocadas en un cilindro dentro del cual se movió un émbolo buzo y se añadieron incrementos de una suciedad artificial standard conteniendo ácidos grasos y triglicéridos en una pasta de almidón entre golpes, y se determinó el número de golpes a continuación hasta que se desapareció el espumado. Se obtuvieron los siguientes resultados:

20

25

<u>Producto</u>	<u>Marcadores Buzo</u>	
	<u>Dureza 4°</u>	<u>Dureza 24°</u>
J	29	29
30 29	24	38

	<u>Producto</u>	<u>Dureza 4°</u>	<u>Dureza 24°</u>
1	30	21	32
	K	28	37
	31	19	37
5	32	16	37
	33	14	40
	L	33	33

10 Puede observarse que la presencia de calcita es benéfico en agua dura, pero no con agua blanda donde los sistemas carbonato/calcita aparecen demasiado efectivos para reducir la concentración de ión calcio para los fines de este ensayo. (Observese que para la detergencia óptima la concentración de ión calcio debe ser lo más baja posible, pero para el espumado óptimo es deseable algún nivel inferior de calcio libre. Estos resultados fueron confirmados en ensayos de lavado de vajilla en donde el número de platos artificialmente ensuciados, que podrían ser lavados antes de que el espumado desapareciese, fué medido.

EJEMPLO 34

20 Se prepararon dos composiciones detergentes, una de ellas basada en un compuesto activo detergente y la otra basada en un jabón (producto M), pero de otra forma similar, como sigue:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 34</u>	<u>Producto M</u>
25	Alquil (C ₁₁ -C ₁₅) benzosulfonato sódico lineal	15	-
	Jabón sódico (80% de sebo/20% de coco)	-	15
	Carbonato sódico	30	30
30	Calcita (Calofort U50)	37	37

1	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 34</u>	<u>Producto M</u>
	Silicato alcalino sódico	8	8
	Agua	a 100	a 100

5 Se compararon a continuación estos productos para la
detergencia en un ensayo de lavado de lavado de artículos
partidos por la mitad utilizándo una concentración del produc-
to de 0,2% en agua de una dureza de 18° (Ca⁺⁺: Mg⁺⁺, 2:1) a
60°C en unas lavadoras Whirlpool. Se encontró una preferen-
cia de 17:1 para el producto del Ejemplo 34 con respecto al
10 producto basado en jabón. La evaluación del ensayo standard
sobre telas artificialmente ensuciadas mostró que el Ejemplo
34 tenia una detergencia de 60,3% frente a una detergencia
de solo 29,9% para el producto M. Se confirmó que el jabón
en el producto M no se mantenía en solución por el sistema
15 reforzante de la detergencia, y fué por lo tanto ineficaz.

EJEMPLOS 35 a 42

Se preparó una serie de composiciones detergentes
con las siguientes formulaciones:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Porcentaje</u>
20	Tergitol 15-S-9	8
	Carbonato sódico	30
	Calcita (Calofort U50) ¹	33,3
	Compuesto detergente aniónico	3,3
	Agua	a 100

25 ¹ Los compuestos aniónicos fueron como sigue:

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto aniónico</u>
35	Ninguno
36	Acidos grasos de sebo α -sulfonatados só- dicos
37	Alquil (C ₁₁ -C ₁₅) bencenosulfonato sódi- co lineal.

30

1	<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto aniónico</u> (Continuación)
	38	Alquil (C ₁₈) benzosulfonato sódico lineal
	39	Jabón sódico (sebo:coco, 80:20)
5	40	Alcohol sulfato sódico de sebo
	41	α -olefina (Zeigler C ₁₈) sulfonato sódico.
	42	Alquenil (C ₁₆) succinato sódico.

Se llevaron a cabo ensayos sobre telas de algodón y a continuación fueron lavadas en estas composiciones utilizando concentraciones del producto de 0,15% a 50°C en agua de una dureza de 12° Ca ++ y el porcentaje de deposición inorgánica se encontró después de 10 ciclos de lavados repetidos como sigue:

15	<u>Ejemplo</u>	<u>% de deposición</u>
	35	1,6
	36	0,7
	37	1,6
	38	0,2
20	39	0,3
	40	0,6
	41	0,5
	42	1,1

Los resultados mostraron que la mayoría de los compuestos detergentes aniónicos añadidos tenían un efecto beneficioso sobre la deposición inorgánica, pero otros ensayos con las mismas composiciones mostraron que en algunos casos había una reducción en la detergencia; esto fué más notable con el Ejemplo 36. Cuando se utilizó el jabón cálcico correspondiente en lugar del jabón sódico del Ejemplo 39 la deposi-

1 ción se redujo de nuevo pero no hubo ninguna reducción en la detergencia. Para ambos jabones sódico y cálcico, había una notable mejoría en la suavidad de los tejidos lavados.

EJEMPLOS 43 a 46

5 Se preparó una serie de composiciones detergentes con niveles distintos de silicato alcalino sódico como sigue:

	%			
<u>Ingredientes</u>	<u>Ejem.43</u>	<u>Ejem.44</u>	<u>Ejem.45</u>	<u>Ejem.46</u>
Alquil (C ₁₂ -C ₁₅) 10 benzosulfonato sódico lineal.	13,3	13,3	13,3	13,3
Carbonato sódico	30	30	30	30
Calcita (Calofort U50)	33,3	33,3	33,3	33,3
15 Silicato alcalino sódico	0	3,3	6,6	16,6
Agua	← a 100 →			

Adicionalmente, 10 ppm de STP se encontró presente en la solución de lavado para simular los inhibidores de carbonato cálcico encontrados en ropa domésticamente ensuciada.

20 Se determinaron las detergencias de cada uno de estos productos mediante el ensayo de Terg-O-Tometer utilizando una tela de ensayo de algodón artificialmente ensuciada con un sebo radioactivo, con una concentración del producto de 0,15% en agua de una dureza de 18° (Ca⁺⁺ : Mg⁺⁺ 2:1) a 50°C.

25 Las detergencias de una serie de productos similares que no contenían calcita alguna también fueron determinadas, con los siguientes resultados:

30

1	<u>Ejemplos</u>	<u>% detergencia</u>	
		<u>con calcita</u>	<u>sin calcita</u>
	43	39	11
	44	40	13
	45	47	15
5	46	59	22

Se aprecia el resultado beneficioso de la calcita y también el aumento de los niveles de silicato sódico.

EJEMPLOS 47 a 53

10 El efecto de utilizar calcitas con áreas superficiales diferentes fué determinado mediante la preparación de una serie de composiciones con la siguiente formulación:

<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
Alquil (C ₁₂ -C ₁₅) bencenosulfonato sódico lineal	10
Carbonato sódico	22,5
15 Calcita ¹	x ¹
Sulfato alcalino sódico	5
Agua	a 100

Adicionalmente, 10 ppm de STP se encontró presente en la solución de lavado.

20 ¹ Las cantidades y tipos de calcita empleados en los ejemplos y los dos productos comparativos fueron los siguientes:

<u>Ejemplo</u>	<u>Cantidad de calcita</u>	<u>Tipo de calcita</u>
47	25	Producto Solvay, área de superficie nominal 85 m ² /g
48	12,5	" " "
25 49	25	Calofort U50, de J. & E. Sturge Ltd, área de superficie nominal 50 m ² /g.
50	12,5	" " "
51	50	Calofort U, de J. & E. Sturge Ltd, área de superficie nominal 25 m ² /g
30		

	<u>Ejemplo</u>	<u>Cantidad de calcita</u>	<u>Tipo de calcita</u> (Cont)
1	52	25	Calofort U, de J. & E. Sturge Ltd, área de superficie nominal 25 m ² /g
5	53	25	Calopake PC de J. & E. Sturge Ltd., área de superficie nominal 10 m ² /g.
	Producto N	25	Tiza triturada, área de superficie aproximada 0,1 m ² /g
	Producto P	0	Ninguno

10 El porcentaje de las detergencias fué como sigue (utilizándo el mismo método de ensayo como en los Ejemplos 43 a 46 pero con una concentración del producto de 0,3%).

	<u>Ejemplo</u>	<u>% de la detergencia</u>
	47	76
15	48	72
	49	72
	50	70
	51	69
	52	60
20	53	50
	Producto N	30
	Producto P	25

25 Se aprecia fácilmente el resultado beneficioso con la utilización de la calcita de elevada área superficial. Se obtuvieron resultados similares utilizándo Purecal U (ex Wyandotte, área superficial alrededor de 20 m²/g) o calcita Solvay (extra fina, área superficial alrededor de 30 m²/g) en vez de Calofort U o calcita Pfizer (área superficial alrededor de 10 m²/g) en vez de Calopake PC.

30

1

EJEMPLOS 54 a 59

Se preparó una serie de composiciones detergentes con compuestos activos detergentes diferentes con la siguiente formulación:

5

<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
Compuesto activo detergente ¹	15
Carbonato sódico	33,75
Calcita (Calofort U50)	37,5
Silicato alcalino sódico	7,5
Agua	a 100

10

Adicionalmente 10 ppm de STP se encontró presente en la solución de lavado.

1

15

Los compuestos activos detergentes utilizados fueron como sigue, con los resultados de la detergencia fueron obtenidos utilizando el mismo método de ensayo que en los ejemplos 43 a 46 anteriores (pero con una concentración del producto de 0,2%) para los presentes ejemplos 54 a 60 y seis productos comparativos en los cuales se omitió la calcita.

20

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto activo detergente</u>	<u>% de la detergencia</u>	
		<u>con calcita</u>	<u>sin calcita</u>
54	Monometilester de acidos grasos de sebo -sulfo sódico	69	55
25	55 Acetoxi-hexadecano sulfonato sódico	70	64
	56 Hidroxialquil(C ₁₄)-N-metil-taurato sódico	59	52
	57 Alquil(C ₁₄)sulfóxido-7EO	61	51
30	58 10,5% alquil(C ₁₂ -C ₁₅)benzo-		

Ejemplo	Compuesto activo detergente	<u>% de la detergencia</u>	
		<u>con calcita</u>	<u>sin calcita</u>
	sulfonato sódico lineal y alcohol de sebo-3EO sulfato	71	48
59	Tergitol 15-S-9	59	51

Una vez más es notable el beneficio que se obtiene con la calcita.

EJEMPLO 60

Se preparó una composición detergente como sigue:

<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
Alquil(C ₁₂ -C ₁₅)benzosulfonato sódico lineal	15
Carbonato potásico	33,75
Calcita (Calofort U50)	37,5
Silicato alcalino sódico	7,5
Agua	a 100

Utilizando el método de los ejemplos 43 a 46 (pero con una concentración del producto de 0,2%) se encontró que el porcentaje de la detergencia era del 68% mientras que para un producto comparativo sin la calcita el porcentaje de la detergencia era solo del 31%.

EJEMPLOS 61 a 64

Se preparó una serie de composiciones detergentes con varios niveles de ingredientes como sigue:

<u>Ingredientes</u>	<u>Ejem. 61</u>	<u>Ejem. 62</u>	<u>Ejem. 63</u>	<u>Ejem. 64</u>
Alquil(C ₁₂ -C ₁₅)benzosulfonato sódico lineal	8	8	6	6
Carbonato sódico	10	30	25	75

	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejem. 61</u>	<u>Ejem. 62</u>	<u>Ejem. 63</u>	<u>Ejem. 64</u>
1	Calcita (Calo fort U50)	60	30	5	10
	Silicato alca lino sódico	10	10	5	0
5	Agua	----- a 100 -----			

Adicionalmente, 10 ppm de STP se encontró presente en la solución de lavado.

Las detergencias de estos productos fueron determina-
das a continuación por el método de los ejemplos 43 a 46 (uti-
lizando concentraciones del producto de 0,25% para los ejemplos
61 y 62, y de 0,5% para los ejemplos 63 y 64), junto con las
detergencias para cuatro productos comparativos sin calcita.

		<u>% de la detergencia</u>	
15	<u>Ejemplo</u>	<u>Con Calcita</u>	<u>Sin Calcita</u>
	61	21	16
	62	38	28
	63	43	35
	64	72	49

20 EJEMPLOS 65 a 67

Se prepararon tres composiciones detergentes con la
formulación:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejem. 65</u>	<u>Ejem. 66</u>	<u>Ejem. 67</u>
	Tergitol 15-S-9	8	8	8
25	Carbonato Sódico	30	30	30
	Calcita (Calofort U50)	33,3	33,3	33,3
	Silicato alcalino sódico	6,6	6,6	6,6
	Citrato sódico	3,3	-	-
	Jabon sódico (sebo:aceite de coco, 80:20)	-	3,3	-
30	Agua	a 100	a 100	a 100

1 Se determinaron las detergencias por el método de los ejemplos 43 a 46 a una concentración del producto de 0,15%, junto con las detergencias de los productos comparativos sin calcita, como sigue:

5

<u>Ejemplos</u>	<u>% de la detergencia</u>	
	<u>con calcita</u>	<u>sin calcita</u>
65	41	36
66	41	35
67	40	34

10 Se aprecia facilmente el resultado beneficioso con la calcita añadida, pero el citrato o jabon adicional, como un reforzante suplementario, sólo proporciona un beneficio marginal.

15 EJEMPLO 68

Una composición liquida detergente tiene la siguiente formulación:

<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
Alquilbenzosulfonato sódico lineal	8
Dietanolamida láurica	2
Jabon-coco sódico	1
Carbonato sódico	15
Calcita (Calofort U50)	15
Xilensulfonato sódico	5
Silicato sódico	3
Carboximetilcelulosa sódica	0,3
Agua	a 100

25 La composición tiene una detergencia adecuada, especialmente cuando se utiliza en concentraciones de producto altas.

30

1

EJEMPLOS 69 y 70

Se preparó una composición detergente con la siguiente:

te formulación:

	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
5	Alquilbenzosulfonato sódico	13,3
	Carbonato sódico	16,6
	Bicarbonato sódico	16,6
	Calcita (Calofort U50)	33,3
	Silicato alcalino sódico	6,6
10	Agua	a 100

Adicionalmente, 10 ppm de STP se encontró presente en la solución de lavado.

Se determinó la detergencia por el método de los ejemplos 43 a 46 (concentración del producto de 0,15%) en comparación con la detergencia para un producto similar (ejemplo 70) con carbonato sódico en vez de con bicarbonato sódico, y con y sin una calcita.

	<u>Ejemplos</u>	<u>% de la detergencia</u>	
		<u>con calcita</u>	<u>sin calcita</u>
20	69	43,0	16,2
	70	50,5	32,8

Esto demuestra que el bicarbonato sódico no es tan efectivo como el carbonato sódico, aunque la composición aun lava adecuadamente en presencia de calcita.

25

EJEMPLO 71

Se preparó un producto de espuma reducida con la siguiente formulación:

30

1	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Alquil(C ₁₁ -C ₁₅)benzosulfonato sódico lineal	8,0
	Jabon sódico (80% de sebo, 20% de aceite de coco)	2,0
5	Alcohol de sebo - 11EO	1,0
	Carbonato sódico	39,0
	Calcita (Calofort U50)	30,0
	Silicato alcalino sódico	10,0
	Carboximetilcelulosa sódico	0,5
10	Agua	9,5
		<hr/> 100,0

Se ensayó esta composición para la deposición inor-
ganica sobre tejidos y también para la detergencia en una la-
vadora automatica Lavamat con agua de una dureza de 24^o (Ca⁺⁺)
15 con una dosificación recomendada, tanto a temperaturas medias
(60^oC) como a temperaturas altas (95^oC). El porcentaje de depo-
sitos inorgánicos despues de 5 ciclos de lavado repetidos fue-
ron como sigue:

20		<u>60^oC</u>	<u>95^oC</u>
	Sabanas de algodón	1,59	0,91
	Toallas de felpa de algodón	1,72	0,78

El ensayo de la detergencia (articulos partidos por
la mitad) mostró una equivalencia general con un polvo deter-
gente con un elevado contenido en STP comercialmente disponi-
25 ble (una preferencia para el ejemplo 71, 3 preferencias para
el producto STP comparativo y 14 sin diferencias).

EJEMPLO 72

Se determinó el efecto del nivel calcita sobre la
deposición inorganica sobre tejidos de algodón preparando una
30 serie de composiciones con la siguiente formulación:

1	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Compuesto activo detergente	13,3
	Carbonato sódico	30,0
	Calcita (Calofort U50)	x
5	Agua	a 100

Se comprobaron las composiciones para los niveles de deposición inorgánica precipitada (es decir, excluyendo Calofort U50 depositado) en ensayos de Terg-O-Tometer utilizando una concentración del producto de 0,15% en agua radiactiva de una dureza de 12^a (Ca⁺⁺) señalada con Ca⁴⁵, a 50°C. Los niveles de calcita utilizada fueron como sigue, siendo el compuesto activo detergente bien aniónico (sec- alquil (C₁₁-C₁₅)benzosulfonato sódico de cadena lineal ó no iónico (Tergitol-15-S-9) ó para fines comparativos sin compuesto activo detergente alguno, para dar los niveles de deposición mostrados.

<u>% de la deposición inorganica</u>				
	<u>% Calcita</u>	<u>Aniónico</u>	<u>No iónico</u>	<u>Ninguno</u>
20	0	16,7	6,0	8,3
	6,7	10,9	4,7	4,5
	13,3	8,9	3,2	2,9
	20	4,9	2,6	3,1
	26,7	1,4	2,1	3,1
25	33,3	0,3	1,7	2,0

Estos resultados muestran el beneficio que se obtiene con unos niveles elevados presentes de calcita.

En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición detergente en polvo que comprende un compuesto activo detergente y carbonato sódico o potásico como un reforzante de la detergencia, cuyo procedimiento se caracteriza por las siguientes etapas:

5

(a) Formar por lo menos una suspensión detergente acuosa que contiene un compuesto activo detergente o mezcla de compuestos que no forman durante su empleo una sal cálcica insoluble, carbonato sódico o potásico, y carbonato cálcico precipitado químicamente y dividido finamente, preferentemente calcita, con un área superficial de por lo menos $5\text{m}^2/\text{g}$, aproximadamente,

10

(b) Secar por rociado la suspensión o suspensiones a temperaturas elevadas en gas de secado para formar una composición detergente compuesta en forma de polvo en la cual las cantidades en peso de los ingredientes son aproximadamente entre el 5% y el 40% preferiblemente entre el 10% y el 25% del compuesto detergente activo o mezcla del mismo, aproximadamente entre el 10% y el 75%, preferiblemente entre el 20% y el 60% del carbonato sódico o potásico y aproximadamente entre el 5% y el 60%, preferiblemente entre el 20% y el 50% aproximadamente del carbonato cálcico finamente dividido.

15
20

25

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por formar una suspensión acuosa que contiene carbonato cálcico químicamente precipitado en un área superficial de al menos $10\text{m}^2/\text{g}$ aproximadamente, preferiblemente por lo menos $20\text{m}^2/\text{g}$ aproximadamente.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por la formación de una suspensión acuosa de carbonato cálcico que tiene un área superficial entre 30

30

1 y aproximadamente $100\text{m}^2/\text{g}$.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la etapa de incorporar silicato sódico en por lo menos una de las suspensiones en una proporción entre aproximadamente 5% y 30%
5 preferiblemente entre 10% y 20% aproximadamente en peso de la subsecuentemente composición detergente secada por rociado.

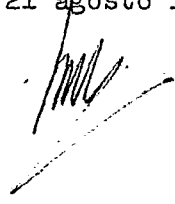
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por la etapa de incorporar a la suspensión detergente un ayudante de cristali-
10 zación que disminuya la concentración de iones de calcio durante el empleo de la composición, en una proporción de aproximadamente del 0,5% al 20% en peso de la composición detergente resultante y preferiblemente en una proporción de por lo menos 10% aproximadamente en peso de la proporción del cá-
15 bonato cálcico.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque compren-
de la etapa de asegurar que la suspensión contenga un nivel mínimo de tripolifósfato sódico, siendo la proporción en la
20 composición detergente resultante de no más del 0,5% aproximadamente en peso de tripolifósfato sódico.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGEN-
25 TE.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y cuatro
páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 agosto 1.973

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

5

10

15

20

25

30