

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:	42 FECHA	43 PAIS
41 NUMERO		
406.412	15 de Octubre de 1.973	EE. UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN GRANULO DETERGENTE SECADO POR ASPERSION, HOMOGENEO.

71 SOLICITANTE (ES)
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio 45202, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

El presente invento se refiere a un proceso para preparar composiciones detergentes secadas por aspersión que comprenden un agente tensioactivo iniónico que se absorbe en caolinita o arcilla de bentonita. El empleo de caolinita o arcilla de bentonita en una mezcla sustentadora del detergente, en la forma que se describirá mas adelante, proporciona una mezcla no oleaginosa, homogénea, que se puede secar por aspersión convenientemente. Los gránulos detergentes secados por aspersión de mezclas sustentadoras preparadas en la forma de este invento ofrecen propiedades mejoradas sobre los gránulos detergentes secados por aspersión que contienen agentes tensioactivos iónicos, conocidos con anterioridad.

En la preparación de gránulos detergentes secados por aspersión, se pulveriza una mezcla acuosa de los diversos componentes de los gránulos (la mezcla sustentadora), o se introduce de otro modo, en lo que es esencialmente una torre secadora. A medida que las gotitas de la mezcla sustentadora avanzan a través de la torre secadora, el agua se desprende y se produce gránulos detergentes sólidos o semiporosos. La ventaja que ofrecen los gránulos detergentes secados por aspersión sobre los gránulos obtenidos por simple mezcla en seco de los ingredientes individuales, es su homogeneidad. O sea, cada gránulo contiene los diversos ingredientes en las mismas relaciones y proporciones con que se introducan en la mezcla sustentadora original. Esto ofrece ventajas evidentes sobre las formulaciones detergentes simples mezcladas en seco, puesto que la mezcla en seco puede dar por resultado una falta de homogeneidad en la formulación final del detergente, por lo que el usuario nunca tiene la certeza de la composición de cualquier parte dada de dichos productos.

Para proporcionar un gránulo homogéneo secado por aspersión es necesario que la propia mezcla sustentadora sea sustancialmente homogénea. En algunos casos, una mezcla sustentadora puede ser una solución homogénea. No obstante, para poder obtener una solución sustentadora se necesitan cantidades excesivas de agua para disolver todos los componentes. El empleo de cantidades excesivas de agua exige una capacidad secadora adicional en la torre secadora por aspersión y no es económicamente atractivo. En su mayor parte, las mezclas sustentadoras empleadas en la preparación de composiciones detergentes socadas por aspersión son suspensiones acuosas semidisueltas de los diversos componentes deseados en los gránulos finales secados por aspersión. Esto causa de problemas en lo que se refiere a mantener la homogeneidad de dichas mezclas.

La introducción de agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados en una mezcla sustentadora detergente acuosa da una nueva dimensión a los problemas que surgen al tratar de mantener una mezcla relativamente homogénea. Los agentes tensioactivos iniónicos tienden a ser oleaginosos y existen como una fase separada dentro de la mezcla sustentadora. Dicha falta de homogeneidad en la mezcla sustentadora es intolerable cuando se prepara un gránulo detergente homogéneo secado por aspersión. Como es lógico, el problema de la separación se acentúa por las mayores cantidades de agentes iniónicos empleadas en las composiciones detergentes modernas.

Con anterioridad a este invento se ha empleado una variedad de métodos para conseguir la homogeneidad necesaria de las mezclas con mayor profusión comprende la adición de ciertos ésteres de fosfatos alquílicos a la mezcla sustentadora. A pesar de que se desconoce el mecanismo exacto, parece ser

que los ésteres de fosfato "acoplan" el agente iniónico a otros componentes de la mezcla, proporcionando por lo tanto la homogeneidad requerida.

5 El uso de ésteres de fosfato en mezclas sustentadoras no carece de inconvenientes. A pesar de que es eficaz para la finalidad pretendida, los ésteres de fosfato tienden a dejar un tacto residual graso sobre la superficie de los gránulos secados por aspersión. Además, la introducción de fósforo en  
10 una composición detergente, en cualquier forma, puede ser indeseable cuando dichas composiciones detergentes se emplean en áreas del país que tenga un sistema inapropiado para el tratamiento de aguas cloacales. Por consiguiente, es conveniente proporcionar otro método para asegurar una mezcla sustentadora sustancialmente homogénea que contenga cantidades relativamente  
15 grandes de agentes tensioactivos iniónicos.

Se ha descubierto que la caolinita y las arcillas de bentonita, cuando se emplean en combinación con un agente tensioactivo iniónico alcoxilado en la forma que se describirá  
20 mas adelante, proporcionan mezclas sustentadoras homogéneas estables. Dichas mezclas sustentadoras estabilizadas no experimentan separación de una fase oleaginoso que comprende el agente tensioactivo iniónico. Además, los gránulos detergentes secados por aspersión, preparados a partir de las mezclas sustentadoras, ofrecen ventajas inesperadas sobre otros gránulos secados por  
25 aspersión que contienen agentes tensioactivos iniónicos pero en los que no se ha añadido arcillas de caolinita o bentonita.

El empleo de arcillas en composiciones detergentes para una variedad de finalidades es un procedimiento conocido; véase, por ejemplo, las patentes Estadounidenses 2.118.310;  
30 2.205.021; 2.296.639; 2.344.268; 2.491.051; la patente Alemana

361.520; y las patentes Británicas 469.344 y 579.835.

De un modo mas particular, Schwartz, Perry and Birch, "Agentes Tensioactivos y Detergentes", volumen II, Interscience Publishers, Inc., 1958, en la página 299, demuestran  
5 ampliamente que se han empleado arcillas para absorber los detergentes iniónicos normalmente líquidos empleados en formulaciones detergentes domésticas en polvo. Las patentes Estadounidenses 2.594.257 y 2.594.258 se refieren específicamente a la absorción de agentes tensioactivos iniónicos de diversos tipos  
10 sobre absorbentes tales como la diatomita y la atapulgita, y el empleo de dichas composiciones en composiciones detergentes mezclas en seco. Los agentes tensioactivos iniónicos absorbidos no "sangran" de dichas composiciones, según se ha dicho.

Las enseñanzas de la tecnología anterior relativas al empleo de arcilla para absorber agentes tensioactivos iniónicos en composiciones detergentes son útiles para formar la mezcla seca, pero el empleo de arcillas para proporcionar mezclas sustentadoras homogéneas apropiadas para procesos de se  
15 cado por aspersión no se ha descubierto con anterioridad a este invento. Además, el problema de las mezclas sustentadoras etero  
20 góneas no se resuelve por una elección aleatoria de vehículos de arcillas absorbentes para los agentes iniónicos. El agua y la alcalinidad de la mezcla sustentadora tienden a desplazar los agentes iniónicos de la mayoría de los materiales vehículos,  
25 dando por resultado una separación de fase. Otros agentes tensioactivos que pueden haber presentes en la mezcla sustentadora, especialmente los aniónicos, ayudan a este desplazamiento y se suman al problema.

30 Contrastando con otras arcillas, la caolinita y la bentonita empleadas como vehículo absorbente de agentes ten-

sioactivos iniónicos, en la manera particular que se describirá mas adelante, proporciona una mezcla sustentadora homogénea y estable. Este resultado es especialmente sorprendente cuando se trata de calolinita puesto que esta arcilla no se ha reconocido como un producto absorbente útil para la mayoría de los agentes tensioactivos iniónicos en un medio acuoso y, por lo tanto, no se ha utilizado en general en combinación con los mismos.

Además, se ha averiguado que los gránulos detergentes secados por aspersión, preparados en la forma descrita en la presente memoria, tienen propiedades deseables sobre los gránulos secados por aspersión que contienen agentes tensioactivos iniónicos preparados con anterioridad a este invento.

Este invento tiene por objeto proporcionar mezclas sustentadoras homogéneas que contienen cantidades sustanciales de agentes tensioactivos iniónicos sin necesidad de copuladores de ésteres de fosfato.

Otro objeto del invento es proporcionar gránulos detergentes secados por aspersión mejorados que contienen arcilla de caolinita o bentonita y cantidades sustanciales de agentes tensioactivos iniónicos, y un procedimiento perfeccionado para su preparación.

Estos y otros objetos se obtienen con este invento según se podrá ver en la descripción que sigue.

#### RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento comprende procedimientos para preparar mezclas sustentadoras homogéneas que contienen una cantidad sustancial de agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados. Por una cantidad "sustancial" de agente tensioactivo iniónico se entienden cantidades de agente tensioactivo iniónico del 4 %

en peso aproximadamente, y superiores, de la mezcla sustentadora total. La formación de una mezcla sustentadora sustancialmente homogénea en la forma que se describe en la presente memoria proporciona un medio para preparar gránulos detergentes secados por aspersión homogéneos que contienen agentes tensioactivos iniónicos.

En su aspecto de método mas general, el presente invento comprende un procedimiento para la preparación de una mezcla sustentadora acuosa homogénea, que contiene una cantidad sustancial de un agente tensioactivo iniónico, que comprende añadir una arcilla de caolinita o bentonita y dicho agente tensioactivo iniónico a la mezcla sustentadora en una relación en peso de agente tensioactivo iniónico a arcilla de 20 : 1 a 1 : 2 aproximadamente (preferiblemente 3 : 1) y mantener la mezcla sustentadora a una temperatura de por lo menos 65,52 C. (preferiblemente de 65,52 C. a 98,82 C.). La mezcla caliente se combina hasta que es homogénea y después se seca, preferiblemente se seca por aspersión, para proporcionar gránulos de detergentes homogéneos.

En su aspecto de composición, el invento comprende composiciones detergentes granulares (preferiblemente secadas por aspersión), que comprende:

- a) del 0,5 % al 40 % aproximadamente (preferiblemente 1 % a 10 %), peso, de arcilla de caolinita o bentonita; y
- b) del 2 % al 60 % aproximadamente (preferiblemente del 5 % al 35 %) de agente tensioactivo iniónico alcoxilado en una relación en peso del agente tensioactivo a la arcilla del orden de 20 : 1 a 1 : 2. preferiblemente 6 : 1 a 1 : 2, y con mayor preferencia de 3 : 1 a 1 : 1, siendo absorbido el agente tensioactivo en la arcilla a una temperatura de por lo menos

65,52 C. (preferiblemente 65,52 C. a 98,82 C.). En su modalidad de mayor preferencia, las composiciones del invento se preparan mezclando la arcilla de caolinita o bentonita y el agente iniónico a una temperatura de por lo menos 65,52 C. antes de añadirse a la mezcla sustentadora acuosa caliente y de efectuar el secado por aspersión. Las composiciones pueden contener discrecionalmente agentes tensioactivos adicionales, especialmente los aniónicos, así como otros ingredientes empleados comúnmente en composiciones detergentes comerciales.

#### DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

El problema de falta de homogeneidad con las mezclas sustentadoras que contienen agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados depende al menos de dos factores: (a) la cantidad de agente tensioactivo iniónico presente en la mezcla, y (b) la presencia o ausencia de agentes tensioactivos aniónicos. Además, cuando hay presentes en la mezcla agentes tensioactivos aniónicos, la relación de agente tensioactivo iniónico a agente tensioactivo aniónico puede afectar a los procedimientos requeridos para establecer un sistema homogéneo.

Las mezclas sustentadoras que contienen pequeñas cantidades (aproximadamente  $< 4 \%$ ) de agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados se puede mantener en un estado relativamente homogéneo por simple agitación mecánica. No obstante, dichas mezclas son solo útiles para preparar composiciones detergentes secas que contengan pequeñas cantidades de agentes tensioactivos iniónicos. A pesar de que se puede emplear con ventaja la arcilla de caolinita o de bentonita en mezclas sustentadoras que contengan pequeñas cantidades de agentes tensioactivos iniónicos, la arcilla es particularmente útil cuando se emplea

en la mezcla una cantidad sustancial de agente tensioactivo iniónico.

5 Las composiciones detergentes modernas suelen con-  
tener una mezcla de varios agentes tensioactivos. Las composi-  
ciones detergentes que contienen agentes tensioactivos anióni-  
cos, para jabonadura y eliminación de suciedad particulada, mez-  
clados con agentes tensioactivos iniónicos, para la eliminación  
de suciedad grasa, son particularmente convenientes. La prepa-  
ración de composiciones detergentes granulares homogéneas, que  
10 contienen mezclas de agentes tensioactivos iniónicos y anióni-  
cos, exige el empleo de mezclas sustentadoras que contengan mez-  
clas de dichos tipos de agentes tensioactivos.

15 La presencia de agentes tensioactivos aniónicos  
en mezclas sustentadoras acuosas que contienen agentes tensio-  
activos iniónicos se suma al problema de mantener la homogenei-  
dad de la mezcla. Este problema se debe a ciertas concentracio-  
nes de agentes tensioactivos aniónicos que son insuficientes pa-  
ra ayudar a mantener la homogeneidad de las mezclas, pero que  
son suficientes para "arrancar" el agente tensioactivo inióni-  
co de la superficie de la mayor parte de materiales vehículos.  
20

Por el procedimiento de este invento, la adición  
de arcilla de ceolinita o bentonita a una mezcla sustentadora  
acuosa establece y mantiene la homogeneidad deseada en presen-  
cia de cantidades sustanciales de agentes tensioactivos inióni-  
cos, aún en presencia de agentes tensioactivos aniónicos. Los de-  
talles del procedimiento variarán en cierto modo dependiendo de  
la presencia o ausencia de agente tensioactivo aniónico y de la  
relación de iniónico a aniónico.  
25

30 En términos generales, el procedimiento del inven-  
to comprende añadir del 1 % al 60 % en peso de arcilla de caoli

nita o de bentonita y del 2 % al 50 % en peso aproximadamente de un agente tensioactivo iniónico, a una relación en peso de agente tensioactivo iniónico a arcilla del orden de 6 : 1 a 1 : 2, a una mezcla sustentadora que se mantiene a una temperatura de por lo menos 65,52 C. En su aspecto mas simple, la mezcla sustentadora puede comprender agua. Con mas frecuencia, la mezcla sustentadora contendrá también materiales adicionales como son los diversos compuestos detergentes, adyuvantes, polímeros de desprendimiento de suciedad, agentes para la suspensión de la suciedad, y otros, que comúnmente se encuentran en las composiciones detergentes comerciales. Dichos materiales adicionales pueden estar presentes discrecionalmente en la mezcla sustentadora, dependiendo la de fórmula deseada del producto granular final. Los materiales adicionales no estorban al proceso del invento.

En el modo preferible, el agente tensioactivo iniónico y la arcilla se preparan en una suspensión acuosa prévia en las relaciones en peso expuestas anteriormente, a una temperatura de por lo menos 65,52 C. aproximadamente, antes de añadirse a la mezcla sustentadora acuosa. La preparación de la suspensión acuosa prévia a temperaturas elevadas parece que establece el iniónico en las partículas de arcilla hidrosolubles de una forma óptima. Cuando se prepara de esta manera, el agente tensioactivo iniónico no se desplaza de la arcilla por acción del agua presente en la mezcla sustentadora caliente. Además, aún en presencia de agentes tensioactivos aniónicos, que se pueden añadir discrecionalmente a la mezcla sustentadora, el agente tensioactivo iniónico permanece fijo a la partícula de arcilla.

Por consiguiente, en un modo de preferencia, el

presente invento comprende un procedimiento para preparar una mezcla sustentadora detergente homogénea que contiene una cantidad sustancial de un agente tensioactivo iniónico alcoxilado, que comprende:

5 a) Mezclar el agente tensioactivo iniónico y la arcilla de caolinita o bentonita en una relación en peso de agente tensioactivo iniónico a arcilla de 6 : 1 a 1 : 2 aproximadamente para proporcionar una suspensión acuosa caliente con una temperatura de por lo menos 65,5º C. aproximadamente (preferiblemente 65,5º C. a 98,8º C.); y

10 b) Mezclar la suspensión acuosa caliente de la fase en (a) con una mezcla sustentadora de detergente acuosa que se mantiene también a una temperatura de por lo menos 65,5º C. (preferiblemente 65,5º C. a 98,8º C.).

15 La mezcla caliente de la fase (b) se seca entonces, preferiblemente por aspersión, para proporcionar una composición detergente granular.

20 Cuando no van a haber agentes tensioactivos aniónicos presentes en la mezcla sustentadora, no es necesario formar una suspensión acuosa previa de arcilla y agente tensioactivo iniónico a temperatura elevada, sino que simplemente se añaden por separado a la mezcla sustentadora.

25 El agente tensioactivo iniónico se absorberá en la arcilla desde el medio acuoso. Como variante, el agente tensioactivo iniónico y la arcilla se pueden emplear en una suspensión acuosa previa a temperatura ambiente (preferiblemente 65,5º C. o superior) y añadirse a la mezcla sustentadora. La mezcla sustentadora se puede precalentar a la temperatura comprendida entre 65,5º C. y 98,8º C. o se puede calentar después de añadir

30 la arcilla y el agente tensioactivo iniónico.

5 Cuando han de haber presentes pequeñas cantidades de agentes tensioactivos aniónicos en la mezcla sustentadora, v.gr., en relaciones en peso de iniónico a aniónico de menos de aproximadamente 1 : 3, se debe preparar previamente una suspen-  
10 sión acuosa del agente tensioactivo iniónico con la arcilla en las proporciones expuestas antes de mezclarlo con la mezcla sustentadora caliente. La suspensión acuosa previa se puede preparar a temperatura ambiente y añadirse a la mezcla caliente, pero es preferible prepararla y añadirla a temperaturas de 65,59 C. o superiores, según se ha expuesto anteriormente.

15 Cuando han de haber presentes mayores proporciones de agentes tensioactivos aniónicos en la mezcla sustentadora, v.gr., con relaciones en peso de iniónico a aniónico superiores a 1 : 3 aproximadamente, la predominancia del agente ten-  
20 sioactivo aniónico ayuda a dar homogeneidad a la mezcla sustentadora. En tales casos, la arcilla y el agente tensioactivo iniónico se suelen añadir simplemente a la mezcla sustentadora. No obstante, de nuevo, el procedimiento de preferencia descrito anteriormente de añadir una suspensión acuosa previa caliente  
25 del agente tensioactivo iniónico y la arcilla de caolinita o de bentonita a la mezcla sustentadora caliente da por resultado una homogeneidad superior de la mezcla.

30 Por lo expuesto anteriormente se verá que el procedimiento del invento puede variar en sus detalles, dependiendo de la presencia o ausencia del agente tensioactivo aniónico en la mezcla sustentadora, y dependiendo también de sus proporciones.

Los diversos aspectos de elaboración y los ingredientes empleados se exponen con detalle a continuación. Según se ha indicado anteriormente, la mezcla sustentadora puede con-

5 sistir simplemente en agua a la cual se añade el agente tensio-activo iniónico y arcilla, bien por separado o como una suspensión acuosa prévia. Con mayor frecuencia, la mezcla sustentadora comprenderá agua y uno o mas detergentes, adyuvantes y similares.

A. Mezcla sustentadora.

10 Las mezclas sustentadoras empleadas en el procedimiento del presente invento pueden comprender convenientemente una suspensión acuosa que contenga del 15 al 50 % aproximadamente (preferiblemente 25 a 40 % aproximadamente) en peso, de agua; del 1 % al 40 % aproximadamente (preferiblemente del 5 % al 20 % aproximadamente) en peso de un componente detergente orgánico hidrosoluble, según se describirá mas adelante; y del 10 % al 80 % aproximadamente (preferiblemente entre el 30 % y el 60 % aproximadamente) en peso, del adyuvante discrecional y aditivos que se describirán mas adelante.

15 El empleo de las mezclas sustentadoras anteriores en combinación con la arcilla de caolinita o bentonita y del agente tensioactivo iniónico en la forma de este invento, da por resultado la formación de mezclas sustancialmente homogéneas idóneas para preparar composiciones detergentes homogéneas en polvo y granulares.

20 Como es lógico, dichas composiciones detergentes contienen los diversos ingredientes originalmente presentes en la mezcla sustentadora. No obstante, las concentraciones finales de tales ingredientes en las composiciones detergentes secas puede diferir algo de sus concentraciones en la mezcla sustentadora, puesto que la mezcla de arcilla y agente tensioactivo iniónico se alade a la mezcla sustentadora y una mayor parte

del agua se elimina por secado. Las composiciones preparadas con el presente invento contienen discrecionalmente del 1 % al 50 % (preferiblemente 1 % a 20 %) de detergentes auxiliares, preferiblemente aniónicos, según se expondrá mas adelante.

5

Componente detergente

Las mezclas sustentadoras del presente invento (así como las composiciones detergentes secas preparadas a partir de las mismas) pueden contener toda clase de compuestos de detergentes hidrosolubles, aniónicos, semipolares, zwitteriónicos y anfóteros orgánicos (detergentes), puesto que los agentes tensoactivos aniónicos son compatibles con dichos materiales en presencia de arcilla de caolinita. Un listado típico de las clases y especies de los compuestos detergentes útiles para el invento (a exclusión de los aniónicos) aparece en la patente Estadounidense 3.664.961, que se incorpora en la presente a título de referencia. La lista siguiente de compuestos detergentes y mezclas que se pueden emplear en las composiciones y procedimientos del invento es representativa de tales materiales, pero no se pretende limitar el alcance con la misma.

10

15

20

25

30

Las sales hidrosolubles de ácidos grasos superiores, v.gr., "Jabones" son útiles como componentes detergentes para el invento. Esta clase de detergentes comprende jabones ordinarios de metal alcalino, como son las sales sódicas, potásicas, amónicas y alquilolamónicas de ácidos grasos superiores que contienen de 8 a 24 átomos de carbono aproximadamente y, preferiblemente, de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Los jabones se pueden elaborar por saponificación directa de grasas y aceites o por neutralización de los ácidos grasos libres. Son particularmente útiles las sales sódicas y potásicas de las mezclas de ácidos grasos derivados del aceite de coco y

sebo. v.gr., jabón de sebo y de coco sódico o potásico.

Otra clase de detergentes comprende sales hidrosolubles, particularmente las sales de metal alcalino, amónicas y alquilolamónicas, de productos de reacción sulfúricos orgánicos que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono aproximadamente y un grupo de éter de ácido sulfónico o ácido sulfúrico. (en el término "alquilo" se incluye la parte alquilo de grupos acilos). Como ejemplos de este grupo de detergentes sintéticos que se pueden utilizar con el presente invento se citan los alquilsulfatos sódicos y potásicos, especialmente los obtenidos sulfatando los alcoholes superiores ( $C_8-C_{18}$  átomos de carbono) producidos reduciendo los glicéridos de aceite de coco o sebo, y los sulfonatos de alquilbenzeno sódicos y potásicos, en los cuales el grupo alquilo contiene de 9 a 15 átomos de carbono aproximadamente, en una configuración de cadena recta o cadena ramificada, v.gr., aquellos del tipo descrito en las patentes Estadounidenses 2.220.099 y 2.477.383. Son especialmente valiosos los sulfonatos de alquilbenzeno de cadena lineal recta en los cuales el promedio de los grupos alquilo es de 13 átomos de carbono aproximadamente, abreviado como  $C_{13}$  LAS.

Otros compuestos detergentes aniónicos para el invento comprenden los sulfonatos de éteres alquilglicérflicos sódicos, especialmente los éteres de alcoholes superiores derivados de sebo y aceite de coco; sulfonatos y sulfatos de monoglicéridos de ácido graso de aceite de coco sódicos; y las sales sódicas o potásicas de sulfato de éter de óxido de etileno y alquilfenol que contienen aproximadamente de 1 a 10 unidades de óxido de etileno por molécula y donde los grupos alquilo contienen de 8 a 12 átomos de carbono aproximadamente.

Los detergentes semipolares útiles del invento comprenden óxidos de aminas hidrosolubles que contienen una parte alquílica de 10 a 28 átomos de carbono aproximadamente y dos partes elegidas del grupo consistente en grupos alquilos y grupos hidroxialquilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono aproximadamente; detergentes de óxido de fosfina hidrosolubles que contienen una parte alquílica de 10 a 28 átomos de carbono aproximadamente y dos partes elegidas del grupo consistente en grupos alquilos y grupos hidroxialquilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono aproximadamente; detergentes de sulfóxidos hidrosolubles que contienen una parte alquílica de 10 a 28 átomos de carbono y una parte elegida del grupo consistente en partes alquílicas e hidroxialquílicas de 1 a 3 átomos de carbono.

Los detergentes anfóliticos comprenden derivados de compuestos alifáticos o alifáticoderivados de aminas eterocíclicas secundarias y terciarias en los cuales la parte alifática puede ser de cadena recta o ramificada y donde uno de los componentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente y por lo menos un sustituyente alifático que contiene un grupo hidrosolubilizante aniónico.

Los detergentes zwitteriónicos comprenden derivados de compuestos de amonio cuaternario, fosfonio y sulfonio alifáticos en los cuales las partes alifáticas pueden ser de cadena recta o ramificada, y donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente y otro contiene un grupo hidrosolubilizante aniónico.

Otros compuestos detergentes útiles para el invento comprenden las sales hidrosolubles de ésteres de ácidos grasos  $\alpha$ -sulfonados que contienen de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente en el grupo de ácido graso y de 1 a 10 átomos de car

5 bono en el grupo de éster; sales hidrosolubles de ácidos 2-aci-  
 loxi-alcano-1-sulfónicos que contienen de 2 a 9 átomos de carbo-  
 no en el grupo acilo y de 9 a 23 átomos de carbono aproxima-  
 damente en la parte de alcano; sulfatos de éteres alquílicos que  
 10 contienen de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente en el  
 grupo alquilo y de 1 a 3 moles aproximadamente de óxido de eti-  
 leno; sales hidrosolubles de sulfonato de olefina que contienen  
 de 12 a 24 átomos de carbono; y sulfonatos  $\beta$ -alquiloalcano  
 que contienen de 1 a 3 átomos de carbono aproximadamente en el  
 grupo alquilo y de 8 a 20 átomos de carbono aproximadamente en  
 la parte de alcano.

15 Los compuestos detergentes orgánicos hidrosolu-  
 bles preferidos comprenden sulfonatos de alquilbenceno lineales  
 que contienen de 11 a 14 átomos de carbono aproximadamente en  
 el grupo alquilo; los alquilsulfatos de la gama del sebo; alquil-  
 glicerilsulfonatos de la gama del coco; sulfatos de éteres al-  
 quílicos en los cuales la parte de alquilo contiene de 14 a 18  
 20 átomos de carbono y donde el promedio del grado de etoxilación  
 varía entre 1 y 6; los productos de condensación sulfatados de  
 alcohol de sebo con 3 a 10 moles de óxido de etileno aproxima-  
 damente; sulfonatos de olefina que contienen de 14 a 16 átomos de  
 carbono aproximadamente; óxidos de alquildimetilamina donde el  
 grupo alquilo contiene de 11 a 16 átomos de carbono aproxima-  
 damente; sulfonatos de alquildimetilamonio propano y sulfonatos  
 25 de alquildimetilamonio hidroxipropano donde el grupo alquilo en  
 ambos tipos contiene de 14 a 18 átomos de carbono aproximadamen-  
 te, y jabones, según se definirán mas adelante.

30 Los detergentes específicos preferibles para uti-  
 lizarse con el invento comprenden: sulfonato de alquilbenceno  
 $C_{10} - C_{18}$  lineal sódico; sulfonato de alquilbenceno  $C_{10} - C_{18}$

de trietanolamina; alquilsulfato de sebo sódico; sulfonato de éter alquilglicérico de coco sódico; la sal sódica del producto de condensación sulfatado de un alcohol de sebo con 3 a 10 moles de óxido de etileno aproximadamente; 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonio de coco)-2-hidroxiopropano-1-sulfonato; 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonio de coco)-propano-1-sulfonato; 6-(N-dodecibencil-N,N-dimetilamonio)hexanoato; óxido de dodecilmetilamina; óxido de alquildimetilamina de coco; y las sales hidrosolubles sódicas y potásicas de ácidos grasos superiores que contienen de 8 a 24 átomos de carbono.

Se comprenderá que cualquiera de los detergentes anteriores se puede emplear por separado o en mezclas. Los ejemplos de mezclas detergentes preferibles para el invento son como sigue:

Un componente detergente de sulfato de éter alquílico de especial preferencia, útil para las composiciones y los procedimientos del invento, es una mezcla de sulfatos de éteres alquílicos, cuya mezcla tiene un promedio (promedio aritmético) de longitud de cadena de carbonos dentro de la gama de 12 a 16 átomos de carbono aproximadamente, de preferencia de 14 a 15 átomos de carbono aproximadamente, y un promedio (promedio aritmético) de grado de etoxilación del orden de 1 a 4 moles de óxido de etileno, preferiblemente de 2 a 3 moles de óxido de etileno, aproximadamente; véase la solicitud pendiente de Jabcosen y Krummel, Nº de serie 306.330, presentada el 13 de Noviembre de 1972, incorporada en la presente a título de referencia.

Específicamente, dichas mezclas preferibles comprenden de 0,05 % a 5 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos  $C_{12} - C_{13}$ , del 55 % al 70 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos  $C_{14-15}$ , de 25 a 40 % en peso,

aproximadamente, de una mezcla de compuestos C<sub>16-17</sub>, y de 0,1 % al 5 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos C<sub>18-19</sub>. Además, dichas mezclas de sulfatos de éteres alquílicos preferibles comprenden del 15 % al 25 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 0, del 50 % al 65 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 1 a 4, del 12 % al 22 % en peso, aproximadamente, de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 3 a 8, y del 0,5 % al 10 % en peso aproximadamente, de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación superior a 8.

Los ejemplos de mezclas de sulfatos de éteres alquílicos que quedan comprendidos dentro de las gamas arriba especificadas, se exponen en la Tabla I.

TABLA I

Característica de la mezcla		Alquilo	Eter	Sulfato	Mezcla
Promedio de longitud de cadena de carbono (No de átomos de carbono)		I 14,86	II 14,68	III 14,86	IV 14,88
12-13 Átomos de carbono (% en peso)		4 %	1 %	1 %	3 %
14-15 " "		55 %	65 %	65 %	57 %
16-17 " "		36 %	33 %	33 %	38 %
18-19 " "		5 %	1 %	1 %	2 %
Promedio del grado de etoxilación (No de moles de EO)		1,98	2,25	2,25	3,0
0 Moles de óxido de etileno (% en peso)		15 %	21 %	22,9 %	18 %
1-4 moles de óxido de etileno (% en peso)		63 %	59 %	65 %	55 %
5-8 moles de óxido de etileno (% en peso)		21 %	17 %	12 %	22 %
9 + moles de óxido de etileno (% en peso)		1 %	3 %	0,1 %	5 %
Sal		K	Na	Na	Na

TABLA I

Característica de la mezcla	Alquilo	Eter
Promedio de longitud de cadena de carbono (Ns de átomos de carbono)	I 14,86	II 14,68
12-13 Átomos de carbono (% en peso)	4 %	1 %
14-15 " " "	55 %	65 %
16-17 " " "	36 %	33 %
18-19 " " "	5 %	1 %
Promedio del grado de etoxilación (Ns de moles de EO)	1,98	2,25
0 Moles de óxido de etileno (% en peso)	15 %	21 %
1-4 moles de óxido de etileno (% en peso)	63 %	59 %
5-8 moles de óxido de etileno (% en peso)	21 %	17 %
9 + moles de óxido de etileno (% en peso)	1 %	3 %
Sal	K	Na

mezcla	Alquilo	Eter	Sulfato	Mezcla
de cadena de s de carbono	I 14,86	II 14,68	III 14,86	IV 14,88
ono (% en peso)	4 %	1 %	1 %	3 %
"	55 %	65 %	65 %	57 %
"	36 %	33 %	33 %	38 %
"	5 %	1 %	1 %	2 %
etoxilación	1,98	2,25	2,25	3,0
leno	15 %	21 %	22,9 %	18 %
etileno	63 %	59 %	65 %	55 %
etileno	21 %	17 %	12 %	22 %
etileno	1 %	3 %	0,1 %	5 %
	K	Na	Na	Na

Las mezclas detergentes de "sulfonato de olefina" preferibles para utilizarse con el invento comprenden sulfonatos de olefina que contienen de 10 a 24 átomos de carbono aproximadamente. Dichos materiales se pueden producir por sulfonación de  $\alpha$ -olefinas por medio de dióxido de azufre no complejo seguido por neutralización en las condiciones necesarias para que las sultonas presentes se hidrolicen para formar los sulfonatos de hidroxialcano correspondientes. Las primeras materias de  $\alpha$ -olefina tienen preferiblemente de 14 a 16 átomos de carbono. Dichos sulfonatos de  $\alpha$ -olefina preferibles se describen en la patente Estadounidense 3.332.880, que se incorpora en la presente a título de referencia.

Las mezclas de sulfonato de  $\alpha$ -olefina preferibles consisten en este caso esencialmente en el 30 al 70 % en peso, aproximadamente, de un componente A; del 20 al 70 % en peso, aproximadamente, de un componente B, y del 2 al 15 % en peso, aproximadamente, de un componente C, donde:

(a) El componente A es una mezcla de isómeros posicionales de doble enlace de sales hidrosolubles de ácidos alqueno-1-sulfónicos que contienen de 10 a 24 átomos de carbono aproximadamente, comprendiendo dicha mezcla de isómeros posicionales del 10 al 25 % aproximadamente de isómero insaturado  $\alpha$ - $\beta$ ; aproximadamente del 30 al 70 % de isómero insaturado  $\beta$ -gamma, aproximadamente del 5 % al 25 % de isómero insaturado gamma-delta, y aproximadamente del 5 al 10 % de isómero insaturado delta-epsilon;

(b) El componente B es una mezcla de sales hidrosolubles de compuestos alifáticos saturados que contienen azufre, sustituidos bifuncionalmente, que contienen de 10 a 24 átomos de carbono, siendo las unidades funcionales los grupos hidro

xi y sulfonatos, encontrándose los grupos de sulfonato en el carbono terminal y enlazándose el grupo hidroxilo a un átomo de carbono separado al menos dos átomos de carbono de los átomos de carbono terminales, siendo al menos el 90 % de las sustituciones de grupo hidroxilo en las posiciones 3, 4 y 5; y

(c) El componente C es una mezcla que comprende del 30 al 95 % aproximadamente de sales hidrosolubles de alquenodisulfonato que contienen de 10 a 24 átomos de carbono aproximadamente, y del 5 al 70 % aproximadamente de sales hidrosolubles de hidroxidisulfonatos que contienen de 10 a 24 átomos de carbono aproximadamente, conteniendo los alquenodisulfonatos un grupo de sulfonatos enlazados a un átomo de carbono terminal y un segundo grupo de sulfonato enlazado a un átomo de carbono interno separado no mas que aproximadamente 6 átomos de carbono de dicho átomo de carbono terminal, distribuyéndose el doble enlace de alqueno entre el átomo de carbono terminal y aproximadamente el séptimo átomo de carbono, siendo los hidroxidisulfonatos compuestos alifáticos saturados que tienen un grupo sulfonato enlazado a un átomo de carbono terminal, un segundo grupo de sulfonato enlazado a un átomo de carbono interno separado no mas que aproximadamente 6 átomos de carbono de dicho átomo de carbono terminal, y un grupo hidroxilo enlazado a un átomo de carbono que no está separado mas que aproximadamente 4 átomos de carbono del lugar de enlace del segundo grupo de sulfonato.

#### Materiales aditivos.

Las mezclas sustentadoras descritas en la presente memoria y las composiciones detergentes preparadas a partir de las mismas pueden contener, además de los compuestos detergentes orgánicos, toda clase de adyuvantes de detergencia em-

pleados comúnmente para composiciones detergentes. Dichos adyuvantes se pueden emplear en la mezcla sustentadora en concentraciones del 10 al 80 % aproximadamente, en peso, (preferiblemente 30 a 60 %) para obtener composiciones detergentes que contienen del 5 al 50 % en peso aproximadamente y preferiblemente del 10 al 35 % en peso, aproximadamente, de dichos adyuvantes. Los adyuvantes útiles para el invento comprenden cualquiera de las sales aditivas hidrosolubles inorgánicas y orgánicas clásicas.

Dichos adyuvantes de detergencia pueden ser, por ejemplo, sales hidrosolubles de fosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, polifosfatos, fosfonatos, carbonatos, polihidroxisulfonatos, silicatos, poliacetatos, carboxilatos, policarboxilatos, y succinatos. Como ejemplos específicos de adyuvantes de fosfatos inorgánicos se citan: Tripolifosfatos sódicos y potásicos, fosfatos y hexametáfosfatos. Los polifosfonatos comprenden específicamente, por ejemplo, las sales sódicas y potásicas de ácido etilendifosfónico, las sales sódicas y potásicas de ácido etano 1-hidroxi-1, 1-difosfónico y las sales sódicas y potásicas de ácido etano-1,1,2-trifosfónico. Ejemplos de estos y otros compuestos aditivos de fósforo se describen en las patentes Estadounidenses 3.159.561; 3.213.030; 3.422.021; 3.422.137; 3.400.176 y 3.400.148, que se incorporan en la presente a título de referencia.

También se pueden elegir para utilizarse con el invento como aditivo de detergentes los inhibidores son contenido de fósforo.

Como ejemplos específicos de ingredientes aditivos inorgánicos sin fósforo se citan las sales inorgánicas hidrosolubles de carbonato, bicarbonato y silicato. Son particularmente útiles los carbonatos, bicarbonatos y silicatos de metal

alcalino, v.gr., sódicos y potásicos.

5 También son útiles para el invento los adyuvantes orgánicos hidrosolubles. Por ejemplo, los poliacetatos, carboxi-  
latos, policarboxilatos y polihidroxisulfonatos de metal alcali-  
no, de amonio y de amonio sustituido, son adyuvantes útiles en  
las composiciones del invento y para sus procedimientos. Como  
ejemplos específicos de sales aditivas de poliacetato y policar-  
boxilato se citan: Las sales de sodio, potasio, litio, amonio  
10 y amonio sustituido de ácido etilendiaminatetraacético, ácido  
nitrilotriacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos  
policarboxílicos de benceno y ácido cítrico.

15 Los materiales aditivos sin fósforo de mayor pre-  
ferencia para el invento comprenden carbonato sódico, bicarbona-  
to sódico, silicato sódico, citrato sódico, oxidisuccinato sódico,  
melitato sódico, nitrilotriacetato sódico, y etilendiamina-  
tetraacetato sódico, y sus mezclas.

20 Otros aditivos de gran preferencia son los aditi-  
vos de policarboxilato expuestos en la patente Estadounidense  
3.308.067, Diehl, incorporado en la presente a título de refe-  
rencia. Como ejemplos de dichos materiales se citan las sales  
hidrosolubles de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxí-  
licos alifáticos como son el ácido maléico, ácido itacónico,  
ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citra-  
cónico y ácido metilenmalónico.

25 Los aditivos preferibles adicionales para utili-  
zarse con el invento comprenden las sales hidrosolubles, espe-  
cialmente las sales sódicas y potásicas de carboximetiloximalo-  
nato, carboximetiloxisuccinato, cis-ciclohexanohecarboxilato,  
cis-ciclopentanotetracarboxilato y trisulfonato de florogluci-  
30 nol.

Otro tipo de material adyuvante de detergencia útil para las composiciones del invento y sus procedimientos comprende un material hidrosoluble que puede formar un producto de reacción hidrosoluble con los cationes de dureza del agua en combinación con una semilla de cristalización que puede proporcionar grupos de desarrollo para dicho producto de reacción. Dichas composiciones de "aditivos sembrado" se describen planamente en la solicitud pendiente de Benjamín, Nº de serie 248.546 presentada el 28 de Abril de 1972, cuyos descubrimientos se incorporan en la presente a título de referencia.

De un modo mas particular, los adyuvantes sembrados útiles para el invento comprenden una semilla de cristalización que tiene una dimensión de partículas máxima de menos de 20 micras, preferiblemente un diámetro de partícula del orden de 0,01 a 1 micra aproximadamente, en combinación con un material capaz de formar productos de reacción hidrosolubles con iones metálicos libres.

Muchos materiales adyuvantes, v.gr., las sales de carbonato hidrosolubles, precipitan a cationes de la dureza del agua, realizando por lo tanto una función adyuvante. Desgraciadamente, muchos de los adyuvantes de precipitación empleados en composiciones detergentes no reducen el contenido de iones metálicos libres de los baños de lavado con rapidez, y dichos adyuvantes solamente compiten con el detergente orgánico y la suciedad para los iones metálicos libres. El resultado es que a pesar de que algunos iones metálicos libres se separan de la solución, algunos no reaccionan con el detergente orgánico y la suciedad, reduciendo por lo tanto la acción detergente. El empleo de las semillas de cristalización agiliza el régimen de precipitación de la dureza metálica, eliminando por lo tanto los iones

de dureza antes de que puedan perjudicar el comportamiento de la detergencia.

5 Empleado un material capaz de formar un producto hidrosoluble con los iones metálicos libres en combinación con una semilla de cristalización, la concentración de iones me  
tálicos libres combinados de un licor acuoso para la colada se puede reducir a menos de 0,5 granos de dureza en un período de aproximadamente 120 segundos. De hecho, los adyuvantes sembra-  
dos preferibles pueden reducir la dureza de los iones metálicos  
10 libres a menos de 0,1 granos/3,78 litros en un período de aproximadamente 30 segundos.

Los aditivos sembrados preferibles consisten en: un material hidrosoluble capaz de formar un producto de reacción que tenga una solubilidad en agua de menos de aproximada-  
mente  $1,4 \times 10^{-2}$  % en peso (a 25º C.) con iones metálicos diva-  
lentes y polivalentes, por ejemplo de calcio, magnesio e hierro,  
15 y una semilla de cristalización (de 0,001 - 20 micrones de diámetro) que comprende un material que no se disuelve completamente en agua en un período de 120 segundos a 25º C.

20 Como ejemplos específicos de materiales capaces de formar el producto de reacción hidrosoluble se citan las sales hidrosolubles de carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, silicatos, aluminatos y oxalatos. Las sales de metal alcalino, especialmente las sódicas, de los materiales citados son preferibles por conveniencia y economía.  
25

Las semillas de cristalización empleada en dichos aditivos sembrados se elige preferiblemente del grupo consistente en carbonato cálcico; oxalato de calcio y magnesio; sulfato de bario; silicatos de calcio, magnesio y aluminio; óxidos de  
30 calcio y magnesio; sales de calcio y magnesio de ácidos grasos

que contienen de 12 a 22 átomos de carbono; hidróxidos de calcio y magnesio; fluoruro de calcio; y carbonato de bario. Los ejemplos específicos de dichas mezclas aditivas sembradas comprenden: Mezclas 3 : 1 en peso de carbonato sódico y carbonato cálcico que tienen un diámetro de partícula de 5 micrones; mezclas 2,7 : 1 en peso de sesquicarbonato sódico y carbonato cálcico con un diámetro de partícula de 0,5 micrones; mezclas 20 : 1 en peso de sesquicarbonato sódico e hidróxido cálcico que tienen un diámetro de partícula de 0,01 micrones; y una mezcla 3 : 3 : 1 en peso de carbonato sódico, aluminato sódico y óxido de calcio con un diámetro de partícula de 5 micras.

El procedimiento del invento puede llevarse a cabo con éxito para obtener composiciones detergentes que contienen toda clase de materiales adicionales utilizados comúnmente en composiciones para lavado y limpieza. Dichos materiales adicionales pueden incluirse simplemente en la mezcla sustentadora según se desea. Por consiguiente, las mezclas sustentadoras (y las composiciones detergentes resultantes) pueden contener espesadores y agentes de suspensión de la suciedad como la carboximetilcelulosa y similares. Se pueden añadir diversos perfumes, blanqueadores ópticos, rellenos, agentes antiaglutinantes, suavizadores de las telas y similares para ofrecer los beneficios usuales que se obtienen por el empleo de dichos materiales en composiciones detergentes.

Los blanqueadores de perborato empleados comúnmente en composiciones detergentes Europeas pueden estar presentes también como componentes de las composiciones detergentes del invento, y se añaden a las mismas como mezclas secas.

Las enzimas, especialmente las enzimas proteolíticas y lipolíticas térmicamente estables, empleadas en detergen-

tes para la colada, se pueden mezclar en seco en las composiciones del invento.

Se comprenderá que todos los materiales aditivos expuestos son útiles en tanto que sean compatibles en presencia de la arcilla y el agente tensioactivo iniónico.

Los agentes gelificantes como los sílices amorfos y los diversos derivados de alquilcalulosa e hidroxialquilcalulosa son aditivos particularmente útiles en las composiciones y para los procedimientos del invento. A pesar de que dichos agentes gelificantes no particularmente útiles en las mezclas sustentadoras detergentes a elevadas concentraciones, debido a la formación de masas gelificadas intratables, se pueden emplear con el invento en concentraciones relativamente bajas (0,1 a 3 %) en la mezcla sustentadora para ofrecer ventajas adicionales en las composiciones detergentes finales. De un modo mas particular, el empleo de agentes gelificantes ayuda a "fijar" el agente tensioactivo iniónico sobre la arcilla de caolinita o bentonita, evitando de este modo la "sangría" del agente tensioactivo iniónico en un almacenamiento prolongado de los gránulos detergentes. Aparentemente, los agentes gelificantes, cuando se utilizan en concentraciones bajas, se gelifican preferiblemente en la superficie de las partículas de la arcilla que contienen el agente tensioactivo iniónico, proporcionando de este modo una acción fijativa adicional, pero sin espesar indebidamente la propia mezcla sustentadora.

Los agentes gelificantes inorgánicos apropiados que se pueden emplear discrecionalmente en el procedimiento del invento comprenden los sílices microfinos, por ejemplo geles de sílice, xerogeles de sílice, sílice coloidal obtenido por condensación de vapores, y similares. Como ejemplos específicos de

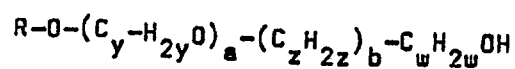
de agentes gelificantes orgánicos se citan los diversos derivados de celulosa de alquilo e hidroxialquilo, v. gr., metilo, etilo, propilo, butilo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo, bien conocidos en esta rama de la industria. La hidroxibutilcelulosa y la hidroxipropilcelulosa mezclada son preferibles.

Los agentes gelificantes se pueden emplear con el presente invento simplemente añadiéndolos a la mezcla sustentadora, bien antes o después de añadir la arcilla y el agente tensioactivo iniónico. El agente gelificante se añade preferiblemente a una suspensión acuosa previa del agente tensioactivo iniónico y la arcilla; la mezcla resultante se añade entonces a la mezcla sustentadora, en la forma que se ha descrito anteriormente.

Las composiciones detergentes secas que se preparan empleando el procedimiento del invento y los agentes gelificantes discretionales comprenden el agente tensioactivo iniónico y la arcilla de caolinita o de bentonita en las relaciones y proporciones expuestas anteriormente, y aproximadamente de 0,1 al 5 % en peso de dicho agente gelificante.

#### B. Componente tensioactivo iniónico.

Los agentes tensioactivos iniónicos empleados con las composiciones del invento y sus procedimientos pueden ser cualquiera de los agentes tensioactivos alcoxilados detergentes bien conocidos en esta rama de la industria. En términos generales, los agentes tensioactivos iniónicos del invento son agentes tensioactivos detergentes hidrosolubles de la fórmula:



5 donde R se elige del grupo consistente en partes de alquilhidro-  
xicarbilo primario, secundario y cadena ramificada; partes de  
alquenilhidroxicarbilo primario, secundario y de cadena ramifi-  
cada; y partes de hidrocarbilo fenólico con sustitución de al-  
quilo y alqueno primario, secundario y de cadena ramificada;  
10 teniendo dichas partes de hidrocarbilo una longitud de cadena  
del hidrocarbilo de 8 a 20 aproximadamente, preferiblemente de  
10 a 16, átomos de carbono. En la fórmula general para los agen-  
tes tensioactivos iniónicos alcoxilados, y y z son cada una en-  
teros de 2 a 3 aproximadamente, preferiblemente 2, siendo x e y  
2 cuando el otro entero es 3 (v. gr., excluyendo los agentes  
tensioactivos que son todo PO), w es un entero de 2 a 3 aproxi-  
madamente preferiblemente 2, y a y b son cada una enteros de 0  
15 a 8 aproximadamente, siendo la suma de a + b del orden de 6 a  
25 aproximadamente, preferiblemente 6 a 10. La fórmula de los  
agentes tensioactivos del invento comprende alcoxilatos de óxi-  
do de etileno (EO) así como de óxido de etileno-propileno mez-  
clados (EO-PO), todos los cuales son útiles para el invento.  
Los agentes tensioactivos que son todo PO no ofrecen ventajas  
20 de limpieza en las composiciones detergentes y no están compren-  
didas para utilizarse con el invento.

Los agentes tensioactivos iniónicos se caracteri-  
zan además por un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 11 a  
17 aproximadamente, preferiblemente 12 a 15 aproximadamente.

25 Los agentes tensioactivos iniónicos preferibles  
son los iniónicos etoxilados, tanto desde el punto de vista de  
disponibilidad como de comportamiento de limpieza.

A continuación se exponen ejemplos específicos de  
agentes tensioactivos iniónicos útiles para el invento. Los ejem-  
30 plos son solamente a título de ejemplo y no se pretende limitar

con los mismos el alcance de dichos materiales.

Alcoxilatos de alcohol primario, de cadena recta.

Los hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-,  
 5 dodeca-, tetradeca-, y hexadeca-alcoxilatos de n-octanol, n-de  
 canol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol y n-octadeca  
 nol con un HLB del orden expuesto anteriormente son agentes ten  
 sioactivos útiles en el contexto de este invento; los condensa-  
 dos de óxido de etileno respectivos son los alcoxilatos de ma-  
 yor preferencia. Los alcoholes primarios alcoxilatados que sir-  
 10 ven de ejemplo y que son útiles para el invento como componen-  
 tes tensioactivos de las mezclas son: n-C<sub>10</sub>EO(6); n-C<sub>10</sub>EO(9);  
 n-C<sub>12</sub>EO(9); n-C<sub>14</sub>EO(10); n-C<sub>10</sub>EO(10); n-C<sub>9</sub>EO(9); n-C<sub>16</sub>EO(14); y  
 n-C<sub>10</sub>EO(6)PO(3). Los etoxilatos de alcoholes naturales o sinté-  
 15 ticos en la gama de longitud de cadena del "coco" son también  
 útiles para el invento. Como ejemplos específicos de tales mate-  
 riales se citan coco alquil-EO(6) y coco alquil-EO(9).

Alcoxilatos de alcohol secundario de cadena recta.

Los hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-,  
 20 dodeca-, tetradeca- y hexadeca-alcoxilatos de 2-decanol, 2-tetra  
 decanol, 3-hexadecanol, 2-octadecanol, 4-eicosanol, 5-eicosanol  
 que tienen un HLB dentro de la gama expuesta anteriormente son  
 agentes tensioactivos útiles en el contexto de este invento;  
 los condensados de óxido de etileno respectivos son los alcoxila-  
 25 tados de mayor preferencia. Los alcoholes secundarios alcoxila-  
 tados que sirven de ejemplo y que son útiles para el invento co-  
 mo el componente tensioactivo de las mezclas son: 2-C<sub>10</sub>EO(9);  
 2-C<sub>12</sub>EO(9); 2-C<sub>14</sub>EO(10); 2-C<sub>16</sub>EO(11); 4-C<sub>20</sub>EO(11); 2-C<sub>16</sub>EO(14) y  
 2-C<sub>10</sub>EO(6)PO(3). Los alcoxilatos de alcohol secundario de cade-

na recta de mayor preferencia para el invento son los materiales que se venden con la marca registrada Tefgitol 15-S-9 y Tefgitol 15-S-7, que comprenden una mezcla de alcoholes secundarios que tienen un promedio de longitud de cadena de hidrocarbilo de 13 átomos de carbono condensados por un promedio de 9 a 7 moles de óxido de etileno por mol.equivalente de alcohol, respectivamente.

#### Alcoxilatos alquifenólicos.

Como en el caso de los alcoxilatos alcohólicos, los hexa-, a hexadecaalcoxilatos de fenoles alquilados, particularmente alquifenoles monohidricos, que tienen un HLB dentro de la gama expuesta anteriormente, son útiles como componentes tensioactivos de las mezclas para el invento. Los condensados de óxido de etileno son los alcoxilatos de mayor preferencia. Los hexa- a hexadeca-alcoxilatos de p-hexafenol, n-octilfenol, p-octilfenol, p-nonilfenol y similares, son útiles para el invento, los de mayor preferencia son los etoxilatos de p-octilfenol y p-nonilfenol, puesto que estos materiales se encuentran fácilmente disponibles. Como ejemplos de alquifenoles etoxilados útiles como componentes tensioactivos de las mezclas del invento se citan: p-octilfenol EO(9), p-nonilfenol EO(9); p-decifenol EO(9); o-dodecifenol EO(10); y p-octilfenol EO(9)PO(2). Los alcoxilatos de alquifenol de mas preferencia para el invento son p-octilfenol (nonoxietileno) y p-nonilfenol (nonoxietileno).

#### Alcoxilatos olefínicos.

Los alcoholes alquenfílicos, tanto primarios como secundarios, y los fenoles alquenfílicos correspondientes a los

que se han descrito inmediatamente antes se pueden alxilar a un HLB dentro de la gama indicada y utilizarse como componente tensioactivo de las mezclas del invento. Los alquenilalcoxilatos normales en este caso son 2-n-dodecanol EO(9); 3-n-tetradecanol EO(9); p-(2-nonenil)fenol EO(9)PO(2); y 2-tetradecan-4-ol EO(9).

Alcoxilatos de cadena ramificada.

Los alcoholes primarios y secundarios de cadena ramificada disponibles por los procedimientos "OXO" bien conocidos se pueden alcoxilar y emplearse como componentes tensioactivos de mezclas con el invento. Los alcoxilatos de cadena ramificada que sirven de ejemplo son como siguen: 2-metil-1-dodecanol EO(9); 3-etile-2-tetradecanol EO(9); 2-metil-1-hexadecanol EO(9)PO(2) y similares.

Los agentes iniónicos alcoxilados anteriores son útiles en las composiciones del invento y para sus procedimientos, o en combinación, y el término "agente tensioactivo iniónico" comprende sistemas de agentes tensioactivos iniónicos mezclados que contienen agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados múltiples.

Un sistema iniónico alcoxilado mezclado que es particularmente útil para el invento comprende una mezcla de uno o mas de los agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados de detergentes anteriores que tienen un HLB del orden de aproximadamente 11 a 17 (preferiblemente 12 a 15) y como "coagente tensioactivo", uno o mas alcoxilatos hidrosolubles que tienen un HLB del orden de 7 a 10,5 (preferiblemente 9 a 10,5). Los dos tipos de materiales alcoxilados se combinan en relaciones en peso apropiadas para proporcionar un HLB general de la mezcla del orden

de 10 a 12,5 aproximadamente (preferiblemente 10 a 12), con mayor preferencia 10,5 a 12,0). Dichas mezclas de agente tensioactivo iniónico y coagente tensioactivo iniónico proporcionan un comportamiento de limpieza de telas superior y son particularmente útiles para eliminar suciedad, grasa de las telas de poliéster y las telas de mezclas de algodón y poliéster. Estas mezclas de alcoxilado de agente tensioactivo iniónico y coagente tensioactivo iniónico preferidos se describen con más detalle en la solicitud presentada simultáneamente con la presente de Collins, Nº de serie                    presentada el expediente Nº 2021 del Apoderado de P&G, incorporada en la presente a título de referencia.

Los ejemplos específicos de alcoxilados que se pueden emplear como agentes tensioactivos para preparar mezclas iniónicas útiles con el presente invento son como sigue. Los ejemplos se exponen solamente a título ilustrativo y no se pretende limitar con los mismos dichos materiales.

Alcoxilados de alcoholes primario de cadena recta.

Los di-, tri-, tetra- y penta-alcoxilados de n-octanol, n-nonanol, n-decanol y n-undecanol, que tienen una HLB de 5 a 11, son coagentes tensioactivos útiles en el contexto de este invento, los condensados de óxido de etileno respectivos son los alcoxilados de mayor preferencia. Como alcoholes primarios alcoxilados que sirven de ejemplo y que son útiles para el invento como componentes de coagente tensioactivo de las mezclas se citan: n-C<sub>8</sub>EO(4); n-C<sub>8</sub>EO(3); n-C<sub>9</sub>EO(3); n-C<sub>10</sub>EO(3); n-C<sub>11</sub>EO(3); n-C<sub>10</sub>EO(4); n-C<sub>10</sub>EO(3)PO(1) y n-C<sub>10</sub>EO(2)PO(2). El alcoxilado de alcohol primario de cadena recta de más preferencia como coagente tensioactivo en este caso es n-C<sub>10</sub>EO(3).

Alcoxilados de alcohol secundario de cadena recta.

Los di-, tri-, tetra- y penta- alcoxilados de 2-nonanol, 3-decanol, 2-decanol, 3-tetradecanol y 5-pentadecanol, que tienen un HLB del orden indicado anteriormente, son coagentes tensioactivos útiles en el contexto de este invento. Los condensados de óxido de etileno respectivos son los alcoxilados de mayor preferencia. Como alcoholes secundarios alcoxilados que sirven de ejemplo y que son útiles para el invento como componentes de coagentes tensioactivos de las mezclas se citan: 2-C<sub>10</sub>EO(3); 2-C<sub>12</sub>EO(5); 2-C<sub>9</sub>EO(2); 2-C<sub>10</sub>EO(2)PO(2); y 2-C<sub>12</sub>EO(12)PO(1). El alcoxilado de alcohol secundario de cadena recta de mas preferencia en este caso es el material que se puede obtener con la marca registrada Tergitol 15-S-5, que comprende una mezcla de alcoholes secundarios que tienen una longitud de cadena de hidrocarbilo por término medio de 13 átomos de carbono condensado con un promedio de 5 moles de óxido de etileno por mol equivalente de alcohol.

Alcoxilados alquilfenólicos.

Como en el caso de los alcoxilados alcohólicos, los di- a penta- alcoxilados de fenoles alquilatados, particularmente alquilfenoles monohídricos que tienen HLB dentro de las gamas citadas anteriormente, son útiles como coagentes tensioactivos de las mezclas del invento. Los condensados de óxido de etileno respectivos son los alcoxilados de mas preferencia. Los mono- a penta- alcoxilados de p-hexilfenol, m-octilfenol, p-octilfenol y similares son útiles para el invento, los de mayor preferencia son los alcoxilados de p-octilfenol, puesto que este material se puede obtener con facilidad. Los alquilfenoles alcoxilados que sirven de ejemplo y que son útiles como compo-

nentes de coagente tensioactivo de las mezclas comprenden en este caso: p-octilfenol EO(3); p-hexilfenol EO(3); p-octilfenol EO(5); p-octilfenol EO(4) y p-octilfenol EO(5)PO(2). Los coagentes tensioactivos de alcoxilados de alquilfenol de máxima preferencia en este caso son los de p-octilfenol EO(5).

#### Alcoxilados olefínicos.

Los alcoholes alquénlicos, tanto primarios como secundarios, y los fenoles alquénlicos correspondientes a los descritos inmediatamente antes se pueden alcoxilar a un HLB dentro de la gama indicada anteriormente y utilizarse como componentes de coagente tensioactivo de las mezclas en cuestión. Los alquénlicoxilados típicos útiles para el invento son 2-n-dodecanol EO(3); 2-pentadecen-4-OL EO(5), y p-(2-octenil)fenol EO(3).

#### Alcoxilados de cadena ramificada.

Los alcoholes primarios y secundarios de cadena ramificada que se pueden obtener por el procedimiento "OXO" bien conocido se pueden alcoxilar a un HLB dentro de la gama de coagente tensioactivo descrita anteriormente y emplearse en las mezclas del invento. Como ejemplos de coagentes tensioactivos alcoxilados de cadena ramificada se citan los siguientes: 2-metil-1-dodecanol EO(3); 3-etil-2-decanol EO(3); 2-metil-1-decanol EO(3)PO(1) y similares. Los condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena ramificada son los de mayor preferencia.

Los alcoxilados de coagentes tensioactivos anteriores se combinan con los agentes tensioactivos descritos anteriormente para proporcionar mezclas que se caracterizan por tener un HLB general del orden de 9 a 13. Los HLB de los agentes tensioactivos, coagentes tensioactivos y sus mezclas se pueden

calcular en la forma expuesta por Becker "Teoría y Práctica de las Emulsiones" Reinhold 1965 páginas 233 y 248. Por ejemplo, la relación:

$$\text{HLB} = E/5$$

5 donde E es el porcentaje en peso del contenido de oxietileno, se puede emplear para calcular el HLB de los etoxilados de alcoholes grasos normales empleados con el invento.

Para las mezclas de agente tensioactivo (A) y co-agente tensioactivo (B), el HLB compuesto se calcula como sigue:

$$10 \quad \text{HLB}_{(\text{mezcla})} = \text{fracción en peso A} \times \text{HLB}_A + \text{fracción en peso B} \times \text{HLB}_B$$

Como variante, la fracción en peso del coagente tensioactivo que se debe utilizar con un agente tensioactivo dado para conseguir una mezcla con un HLB dentro de la gama indicada en la presente memoria, se puede calcular como sigue:

$$\text{Fracción en peso coagente tensioactivo} = \frac{\text{Agente tensioactivo HLB} - \text{mezcla HLB}}{\text{Agente tensioactivo HLB} - \text{Coagente tensioactivo HLB}}$$

20 Sobre la base de lo anterior, se puede calcular el peso del coagente tensioactivo del tipo descrito anteriormente que se debe combinar con el agente tensioactivo alcoxilado del tipo descrito en la presente memoria para conseguir una mezcla tensioactiva con un HLB de la mezcla dentro de la gama especificada. Dichas mezclas efectúan la solubilización de aceite en un medio acuoso; por lo tanto, las mezclas muestran un comportamiento de limpieza superior con suciedad oleaginosa.

25 Las mezclas de agentes tensioactivos iniónicos y coagentes tensioactivos iniónicos particularmente útiles para el invento, en virtud de su superior dispersión del aceite y

propiedades de detergencia, comprenden:

n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(9) 60 : 40 relación en peso (HLB 11,2)

n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(9) 65 : 35 relación en peso (HLB 10,9)

n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(6) 50 : 50 relación en peso (HLB 10,8)

5 n-C<sub>10</sub>EO(3)/tergitol 15-S-9 55 : 45 relación en peso (HLB 11,0)

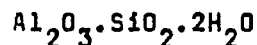
Tergitol 15-S-5/Tergitol 15-S-9 55:45 relación en peso (HLB 11,8)

n-C<sub>10</sub>EO(4)/Tergitol 15-S-7 60 : 40 relación en peso (HLB 11,1)

10 El procedimiento presente de absorber materiales  
 iniónicos alcoxilados en arcilla es particularmente útil cuando  
 se utilizan mezclas de los agentes tensioactivos mencionados y  
 coagente tensioactivos en una mezcla sustentadora. Los coagen-  
 tes tensioactivos iniónicos tienen pesos moleculares bajos, si  
 se comparan con los agentes tensioactivos, y tienden a volatili-  
 zarse. La absorción sobre la arcilla reduce la volatilidad de  
 15 los iniónicos de peso molecular bajo y permite que se añadan a  
 la mezcla sustentadora caliente y que esta última se seque por  
 aspersion sin pérdidas excesivas por evaporación.

#### C. Arcilla.

20 Los materiales de arcilla útiles con las com-  
 posiciones presentes y los procedimientos del invento son la  
 caolinita y la bentonita. La arcilla de caolinita se conoce co-  
 mo un mineral blanco pulverulento que tiene la fórmula aproxima-  
 da:



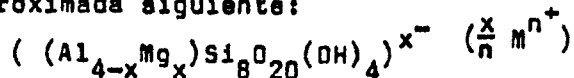
25 y una densidad relativa de aproximadamente 2,6. La arcilla de  
 caolinita natural contiene frecuentemente pequeñas cantidades  
 (< 2 %) de óxidos de hierro, calcio, magnesio y titanio. La pre-  
 sencia de estos pequeños componentes de la arcilla de caolinita  
 natural no tiene consecuencia alguna para el presente invento.  
 30 La arcilla de caolinita se puede obtener de fuentes naturales,

o se puede preparar sintéticamente partiendo de mezclas de aluminatos y silicatos hidrosolubles. La arcilla de caolinita útil con el presente invento tiene preferiblemente un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 25 micrones y con mayor preferencia tiene un diámetro de partícula del orden de aproximadamente 0,01 micrones a aproximadamente 2 micrones.

Se pueden obtener en mercado diversos tipos de arcilla de caolinita. Las arcillas de caolinita son particularmente útiles aquellas que se tratan por el llamado "proceso en húmedo", v: gr., se purifican por un procedimiento de lavado con agua.

Como ejemplos específicos de arcilla de caolinita comercial, útiles para el invento, pero que no limitan su alcance, se citan Hydrite 10, Kaophile 2 e Hydrite UF, todos ellos disponibles de Georgia Kaolin Company, and Hydrasheen 90, disponible de J. L. Huber Corporation.

Las arcillas de bentonita de este invento tienen la fórmula aproximada siguiente:



donde  $x = 0,5 - 1,0$  y  $M = Na^+$  ó  $Ca^{++}$ .

Dichos materiales en forma de calcio son clases bien conocidas de material que se pueden obtener de fuentes naturales. Estas arcillas cálcicas son las preferibles. La forma sódica de la arcilla se obtiene de la forma cálcica natural por métodos conocidos, v. gr., intercambio iónico.

Como ejemplos de arcillas disponibles en mercado se citan CECA KC-1 y 2 de CARBONIFATION et CHARBONS, ACTIFS de Francia; bentonita cálcica amarilla de Texas de Georgia Kaolin Company; y Superventilata de Industria Mineraria de Italia.

#### D. Elaboración.

La forma en que el procedimiento del invento se lleva a cabo depende de la presencia o ausencia de agentes tensioactivos aniónicos en la mezcla sustentadora, según se ha indicado anteriormente. Cuando no se utilizan agentes tensioactivos aniónicos en la mezcla sustentadora, el procedimiento del invento se simplifica algo en el sentido de que no se necesita preparar una suspensión acuosa previa del agente aniónico y la arcilla, aunque es preferible.

En términos generales, el procedimiento del invento se lleva a cabo preparando una mezcla sustentadora detergente que comprende los diversos componentes que han de hallarse presentes en la composición detergente final en un medio acuoso. Cuando no hay presentes agentes tensioactivos aniónicos en la mezcla, la arcilla y el agente tensioactivo aniónico simplemente se añaden a la mezcla sustentadora que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 65,5<sup>o</sup> C. o superior, y se secan para formar un producto granular.

Para la mayoría de las finalidades, habrá presente un agente tensioactivo aniónico en la mezcla sustentadora detergente, lo cual da ocasión a la necesidad de tener que preparar una suspensión acuosa previa de la arcilla y el agente tensioactivo aniónico antes de añadirlo a la mezcla sustentadora. Los diversos aspectos de elaboración se exponen con detalle en los ejemplos siguientes.

#### EJEMPLO 1

Lo que sigue ilustra una prueba a escala de laboratorio que se utilizó para determinar el efecto de los diversos aditivos sobre la homogeneidad de las mezclas sustentadoras

detergentes. Para observar visualmente las fases de la mezcla sustentadora, un tinte amarillo verdoso soluble, D&C Green N° 8 y un pigmento azul dispersable, azul marino, se añadieron a la mezcla sustentadora. Cuando se producía una separación de fases perceptible, el tinte amarillo se disolvía preferiblemente en la fase rica en agente tensioactivo y el pigmento azul permanecía en la fase acuosa electrolítica. Siguiendo este procedimiento, se podían observar aún pequeños problemas de falta de homogeneidad como un cambio en el color o en la textura de la mezcla. Diversos problemas de separación de fase se pudieron observar fácilmente como una franja amarilla o formación laminar aún durante la mezcla. La estabilidad de la mezcla sustentadora podría valorarse de una forma adicional dejando reposar la mezcla, sin agitación, y observando visualmente la separación de las fases de color.

La composición de la mezcla sustentadora variaba en cada prueba, dependiendo de si el ingrediente estabilizador propuesto se había preparado previamente en una suspensión acuosa con el componente tensioactivo iniónico o se había añadido directamente a la mezcla sustentadora. En el primer caso, 180 g. de un agente tensioactivo iniónico representativo (Tergitol 15-S-9) se utilizó para la preparación previa de una suspensión acuosa probándose el ingrediente estabilizador en una relación en peso de agente tensioactivo iniónico a ingrediente estabilizador de 3,6 : 1, a una temperatura de por ejemplo 65,5° C. a 71° C. En este último caso, 180 g. de Tergitol 15-S-9 se añadieron simplemente con los componentes restantes de la mezcla sustentadora y el ingrediente estabilizador que se deseaba probar se añadió a la mezcla sustentadora total para obtener una relación en peso de agente tensioactivo iniónico a ingrediente esta

bilizador añadido de 3,6 : 1.

La composición de la mezcla sustentadora, a exclu<sup>o</sup>ión del agente tensioactivo iniónico e ingrediente estabiliza-  
dor experimental, fue como sigue:

5		<u>gramos</u>
	Silicato sódico ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,0:1,0$ ; solución al 56 % en agua	227
	Sulfato sódico	390
	Carbonato sódico	250
10	Agua	150

Los resultados de la serie de pruebas empleando una variedad de ingredientes estabilizadores particulados añadidos se exponen en la Tabla II.

15 TABLA II  
HOMOGENEIDAD DE LA MEZCLA SUSTENTADORA

	<u>Ingredientes</u>	<u>Modo de adición</u>	<u>Resultado</u>
	Arcilla de caolinita	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Bueno
	Arcilla de caolinita	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Excelente
	Arcilla de bentonita	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Moderado
20	Arcilla de bentonita	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Moderado
	Arcilla de atapulgita	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
	Arcilla de atapulgita	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto
	Silicato cálcico	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
	Silicato cálcico	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto

	<u>Ingredientes</u>	<u>Modo de adición</u>	<u>Resultado</u>
	Carbonato cálcico	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Moderado
	Carbonato cálcico	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Moderado
	Aluminosilicato sódico	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
5	Aluminosilicato sódico	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto
	Silicato aluminico	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Moderado
	Silicato aluminico	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Moderado
	Alúmina	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
	Alúmina	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto
10	Silicato de magnesio	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
	Silicato de magnesio	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto
	Sílice*	Directamente a la <u>mez</u> cla sustentadora	Sin efecto
	Sílice*	Suspensión acuosa <u>pré</u> via caliente	Sin efecto

\* Se probó una variedad de sílices coloidales y amorfos con resultados similares.

Según se podrá por los resultados de la Tabla II, la arcilla de caolinita es superior a los demás materiales probados para los fines de conseguir homogeneidad de la mezcla sustentadora. Además, el uso preferible de una suspensión acuosa prévia caliente de caolinita y agente tensioactivo iniónico se puede demostrar con claridad.

La arcilla de bentonita también proporcionó resul

tados útiles y también idónea para preparar mezclas sustentadoras homogéneas idóneas para el secado por aspersión para conseguir gránulos detergentes homogéneos, La bentonita es especialmente útil cuando hay presentes una compenetración elevada (25 - 60 % en peso) de adyuvantes de fosfato en la mezcla sustentadora.

En el ejemplo anterior, la mezcla sustentadora se modificó añadiendo un 15 % en peso de sulfonato de alquilbenceno lineal sódico (alquilo =  $C_{11}-C_{14}$ ) y se varió la temperatura de la mezcla sustentadora. El agente tensioactivo iniónico y la arcilla de caolinita se añadieron a la mezcla sustentadora que contenía agente tensioactivo aniónico, con los resultados siguientes: Sin preparación de suspensión acuosa previa (homogeneidad deficiente); suspensión acuosa previa caliente (65,5º C.) de caolinita y agente tensioactivo iniónico añadido a la mezcla sustentadora fría (homogeneidad deficiente); suspensión acuosa previa caliente (65,5º C.) de caolinita y agente tensioactivo iniónico añadido a la suspensión acuosa sustentadora caliente (65,5º C.) (homogeneidad sensiblemente mejorada).

El ejemplo que sigue ilustra la preparación de una composición detergente granular en la forma del presente invento. En el procedimiento, se empleó sulfonato de tolueno sódico como hidrotopo en la mezcla sustentadora y sirvió además para mantener la homogeneidad de la mezcla sustentadora cuando se empleaba en combinación con el procedimiento de preparación de suspensión acuosa previa caliente.

#### EJEMPLO II

#### Mezcla sustentadora

	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos</u>
	Alcohol de sebo sulfatado	2,0
	Sulfonato de alquilbenceno lineal (alquilo = C <sub>11,8</sub> por término medio)	2,0
	Carbonato cálcico (1,0 micrones)	9,0
5	Carbonato sódico	30,0
	Sulfato sódico	9,7
	Sulfosuccinato sódico	2,0
	Sulfonato de tolueno sódico	2,0
	Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O = 2,0)	10,0
10	Agua	45,0

Suspensión acuosa previa

	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos</u>
	Tergitol 15-S-9	10,0
	Tergitol 15-S-3	10,0
15	Arcilla de caolinita	6,5

20 Siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente, la arcilla de caolinita y los agentes tensioactivos iniónicos se mezclaron por separado de la mezcla sustentadora a una temperatura de 65,5<sup>o</sup> C. y se combinaron completamente a esta temperatura por espacio de 5 minutos hasta obtenerse una suspensión acuosa suave. Los ingredientes de la mezcla sustentadora se mezclaron por separado y su temperatura se elevó a 65,5<sup>o</sup> C. La suspensión acuosa de caolinita y agente tensioactivo iniónico se mezcló entonces con la mezcla sustentadora caliente. Se obtuvo

25 una mezcla sustentadora homogénea apropiada para el secado por aspersión. La mezcla total caliente se introdujo en una torre de secado por aspersión y se pulverizó para obtenerse una composición detergente granular.

En el ejemplo anterior, el hidrotopo de sulfonato

de tolueno sódico se reemplazó por una cantidad equivalente de sulfonato de m-xileno sódico sulfonato de o-xileno sódico, sulfonato de p-xileno sódico e hidrotopos de sulfonato de cumeno sódico, respectivamente, obteniéndose resultados equivalentes.

5 El empleo de dichos materiales hidrotopizantes en concentraciones del orden de 0,1 al 5 % en peso, aproximadamente, en las mezclas sustentadoras, que da por resultado composiciones detergentes que contienen del 0,3 al 7,0 % en peso, aproximadamente, de dichos hidrotopos, ayuda a la formación de mezclas sustentadoras homogéneas fácilmente elaborables cuando se emplean en

10 combinación con la arcilla de caolinita en la forma del presente invento.

En el ejemplo anterior, la mezcla 1 : 1 de Tergitol 15-S-3 y Tergitol 15-S-9 empleada en la suspensión acuosa

15 previa se reemplazó por una cantidad equivalente de n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(9) 60 : 40 relación en peso; n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(9) 65 : 35 relación en peso; n-C<sub>10</sub>EO(3)/n-C<sub>10</sub>EO(6) 1 : 1 relación en peso; n-C<sub>10</sub>EO(3)/Tergitol 15-S-9 55 : 45 relación en peso; n-C<sub>10</sub>EO(4)/Tergitol 15-S-7 60 : 40 relación en peso, respectivamente,

20 obteniéndose resultados equivalentes.

En el ejemplo anterior, el componente tensioactivo aniónico de la mezcla sustentadora que comprendía el alcohol de sebo sulfatado y el sulfonato de alquilbenceno lineal se reemplazó por una cantidad equivalente de sulfonato de alquilbenceno C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> lineal sódico; sulfonato de alquilbenceno C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> de trietanolamina; alquilsulfato de sebo sódico; sulfonato de alquigliceriléter de coco sódico; la sal sódica de un producto de condensación sulfatado de alcohol de sebo que contenía de 3 a 10 moles aproximadamente de óxido de etileno; 3-(N,N-dimetil-

25 -N-alquilamonio de coco)-2-hidroxiopropeno-1-sulfonato; 3-N,N-di

30

metil-N-alkilamonio de coco)-propano-1-sulfonato; 6-(N-dodecil  
bencil-N,N-dimetilamonio)-hexanoato; óxido de dodecildimetilami  
na; óxido de alquildimetilamina de coco; y las sales sódicas y  
potásicas hidrosolubles de ácidos grasos superiores que contie  
5 nen de 8 a 24 átomos de carbono, respectivamente, obteniéndose  
resultados equivalentes.

En el ejemplo anterior, el adyuvante sembrado que  
comprendía la mezcla de carbonato sódico y carbonato cálcico se  
reemplazó por un total de 40 g. de los adyuvantes siguientes,  
10 respectivamente: Tripolifosfato sódico; nitrilotriacetato sódico;  
citrato sódico; oxidisuccinato sódico; melitato sódico; etil  
lendiaminatetraacetato sódico; carboximetiloximalonato sódico;  
carboximetiloxisuccinato sódico; cis-ciclohexanohaxarcboxilato  
sódico; cis-ciclopentanotetracarboxilato sódico, y la sal só  
15 dica de trislufonato de floglucinol, obteniéndose resultados  
equivalentes.

En el ejemplo anterior, la arcilla de caolinita  
se reemplazó por una cantidad equivalente de bentonita (diáme  
tro de partícula por término medio 5 micrones) y se obtuvieron  
20 composiciones homogéneas.

El ejemplo siguiente ilustra el empleo de agentes  
gelificantes en las composiciones presentes y con los procedi  
mientos del invento para obtener un gránulo detergente seco con  
una tendencia reducida a la sangría de agente tensioactivo inió  
25 nico.

EJEMPLO IIIMezcla sustentadora

	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos</u>
	Alcohol de sebo sulfatado	5,0
5	Sulfonato de alquilbenceno lineal (alquilo = C <sub>11,8</sub> término medio)	5,0
	Sulfato sódico	6,0
	Sulfosuccinato sódico	2,0
	Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O = 2,0)	15,0
	Colorantes, abrillantadores ópticos	1,3
10	Agua	25,0

Suspensión acuosa previa

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Etoxilado alcohólico de coco (6)	20,0
	Arcilla de caolinita	5,0
15	Hidroxibutilcelulosa	0,2

Los ingredientes de la mezcla sustentadora se mezclaron por separado y su temperatura se elevó a una temperatura de 65,5<sup>o</sup> C. - 68,3<sup>o</sup> C. La arcilla y el agente tensioactivo in<sup>o</sup>nico de etoxilado de coco se mezclaron en la suspensión acuosa previa y se elevó la temperatura a 65,5<sup>o</sup> C. Los materiales se mezclaron por espacio de 5 minutos para obtener una consistencia cremosa. Entonces se mezcló la hidroxibutilcelulosa con la suspensión acuosa previa y se continuó mezclando durante 10 minutos mas a 65,5<sup>o</sup> C. La suspensión acuosa previa caliente se añadió a la mezcla sustentadora caliente y se mezcló para conseguir un sistema homogéneo. La mezcla total caliente se introdujo entonces en una columna secadora y se pulverizó a través de una columna de aire a una temperatura de aproximadamente 93,3<sup>o</sup> C. para conseguir gránulos secados por aspersión. En almacena-

miento, los gránulos demostraron ser crugientes y de libre fluencia, y poseían propiedades superiores de almacenamiento en el sentido de que demostraban una retención mejorada del agente tensioactivo iniónico.

5 En el ejemplo siguiente, la hidroxibutilcelulosa se reemplazó por una cantidad equivalente de sílice amorfo en polvo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa y etilcelulosa, respectivamente, y se obtuvieron resultados equivalentes.

10 Según se verá por los ejemplos siguientes, los procedimientos del presente invento dan por resultado composiciones detergentes superiores que se caracterizan por su facilidad de elaboración. Los ejemplos que siguen son típicos de las composiciones detergentes preparadas en la forma del presente  
15 invento, pero no limitan su alcance.

#### EJEMPLO IV

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Alcohol de sebo sulfatado	2,0
Sulfonato de alquilbenceno lineal (alquilo = $C_{11,8}$ término medio)	2,0
20 Agente tensioactivo iniónico (mezcla 1 : 1 en peso de Tergitol 15-S-9 y Tergitol 15-S-3)	20,0
Arcilla de caolinita (0,5 micrones de diámetro)	6,5
Carbonato cálcico (1 micrón de diámetro)	9,0
Carbonato sódico	30,0
Sulfato sódico	9,7
25 Sulfosuccinato sódico	2,0
Sulfonato de tolueno sódico	2,0
Silicato sódico ( $SiO_2:Na_2O = 2,0$ )	10,0

	<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
	Colorantes, abrillantadores ópticos	1,3
	Agua	3,5
	Gránulos secados por aspersión en total	98,0
5	Mezcla de polvo seco*	2,0
	Total	100.0 %

\* Sílice amorfo en polvo espolvoreado sobre gránulos secados por aspersión como un aditivo de libre fluencia.

10 La composición anterior se preparó formando una suspensión acuosa prévia del agente tensioactivo iniónica con arcilla de caolinita a una temperatura de aproximadamente 65,5<sup>o</sup> C. y añadiendo la suspensión acuosa prévia a una mezcla sustentadora a 65,5<sup>o</sup> C., seguido de secado por aspersión. Cuando se  
15 llevó a cabo el procedimiento a las temperaturas de la suspensión acuosa prévia y la mezcla sustentadora de 71,1<sup>o</sup> C., 76,6<sup>o</sup> C. y 98,8<sup>o</sup> C., respectivamente, se obtuvieron composiciones de detergentes equivalentes.

20 La composición del ejemplo IV se modificó reemplazando la mezcla de alcohol de sebo sulfatado y sulfonato de alquilbenceno lineal por una cantidad equivalente de las mezclas detergentes aniónicas expuestas en la presente memoria en la Tabla I obteniéndose resultados equivalentes.

#### EJEMPLO V

25 Una composición detergente granular secada por aspersión, preparada en la forma de este invento, era como sigue:

	<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
	Sulfonato de alquilbenceno de cadena ramificada (alquilo = C <sub>12</sub> término medio)	20,0
	Neodol 23-E6,5*	5,0
	Tripolifosfato sódico	33,0
5	Sulfonato de tolueno sódico	2,0
	Carboximetilcelulosa	0,6
	Sulfato sódico	21,9
	Arcilla de caolinita	2,5
	Silicato sódico (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O = 2,0)	5,4
10	Colorante	0,1
	Agua	9,5

\* Alcoxilado alcohólico sintético aproximado a la gama del coco alquilo.

15 La composición anterior se preparó formando una suspensión acuosa previa de la arcilla de caolinita y el agente tensioactivo de etoxilado de coco al 65,52 C. y mezclando la suspensión acuosa previa con una mezcla sustentadora que comprendía el resto de los componentes expuestos, también a 65,52 C. La mezcla resultante se secó por aspersión en una torre con  
20 una corriente de aire de admisión a 315,52 C. para obtener los gránulos detergentes.

En el ejemplo anterior la caolinita se reemplazó con una cantidad equivalente de bentonita de 5 micrones y se obtuvieron resultados equivalentes.

25

#### EJEMPLO VI

Una composición detergente para lavavajillas automática preparada en la forma de este invento era como sigue:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Etoxilado de coco alquilo (6)	25,0
	Arcilla de caolinita	15,0
	Cocoalquilo EO(3)PO(6)*	2,0
5	Tripolifosfato sódico	100,0
	Silicato sódico	25,0
	Diclorocianurato potásico	2,0
	Agua	9,0

\* Agente supresor de suciedad de jabonadura.

10 La composición anterior se preparó mezclando el agente iniónico etoxilado de cocoalquilo y la arcilla de caolinita una temperatura de 65,52 C. y mezclando el agente supresor de suciedad de jabonadura de óxido de etileno-óxido de propileno. La mezcla resultante, a 65,52 C., se mezcló con los componentes restantes, mantenidos también a una temperatura de 65,52 C., para proporcionar una mezcla homogénea. La mezcla resultante se pulverizó a través de una torre secadora para conseguir una composición detergente homogénea destinada especialmente para utilizarse en lavavajillas automático.

20 Según se verá por lo expuesto anteriormente, el presente invento constituye una mejora importante en la preparación de gránulos detergentes que contienen agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados, que comprende añadir arcilla de caolinita o de bentonita a una mezcla sustentadora en las relaciones y proporciones expuestas. En un modo preferible, el agente tensioactivo iniónico se absorbe por separado en la arcilla a una temperatura del orden de 65,52 C. a 98,82 C. antes de añadirse a la mezcla sustentadora caliente. Los análisis termogravimétricos demuestran que las arcillas de caolinita empleadas

según se ha escrito en la presente memoria, reducen sustancialmente de una forma consistente la pérdida de agentes tensioactivos iniónicos por volatilización en una torre de secado por aspersión caliente (100° C. - 250° C.). Se obtienen ventajas adicionales empleando diversos agentes gelificantes y/o hidrotopos en el proceso de elaboración, en la forma descrita.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar un gránulo detergente secado por aspersión, homogéneo, que contiene una cantidad sustancial de agentes tensioactivos iniónicos alcoxilados, y comprenden las fases de:

5

(a) preparar una mezcla sustentadora a una temperatura de 65,5 a 98,8<sup>o</sup> C. que contienen los componentes de gránulos; y (b) secar por aspersión dicha mezcla sustentadora; caracterizado porque comprende añadir arcilla de caolinita o bentonita a dicha mezcla sustentadora para proporcionar una relación de agente tensioactivo iniónico a arcilla de 20 : 1 a 1 : 2.

10

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso de agente tensioactivo iniónico a arcilla es de 6 : 1 a 1 : 2, con preferencia de 3 : 1 a 1 : 1 aproximadamente.

15

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente tensioactivo iniónico se absorbe por separado en la arcilla a una temperatura de 65,5<sup>o</sup> C. a 98,8<sup>o</sup> C. y se añade a la mezcla sustentadora.

20

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla del 0,5 al 40 % en peso aproximadamente de la arcilla de caolinita o bentonita, y del 2 al 60 % aproximadamente del agente tensioactivo iniónico alcoxilado, o mezclas de dichos agentes tensioactivos alcoxilados.

25

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla de 1 al 50 % en peso aproximadamente de un elemento elegido del grupo consistente en compuestos detergentes hidrosolubles aniónicos, semipolares,

30



zwitteriónicos y anfóteros.

5 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla, como componente adicional, del 5 al 50 % en peso aproximadamente de un adyuvante de detergencia.

7º.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla, como componente adicional, del 0,1 al 5 % en peso aproximadamente de un agente gelificante.

10 8º.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla, como componente adicional, del 0,3 al 7 % en peso aproximadamente de un hidrotropo.

15 9º.- Procedimiento para preparar un gránulo detergente secado por aspersión, homogéneo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 7/1/1965

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

RODRIGUEZ ACEVEDO Y MUÑOZ

Por el Firmador: L. García Fernández

