

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	A1	NUMERO	433.727
		FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

PRORRIDADES: ① NUMERO	② FECHA	③ PAIS
1370/74	11 de enero de 1974	INGLATERRA
22552/74	21 de mayo de 1974	"
48694/74	11 de noviembre de 1974	"

④ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤ CLASIFICACION INTERNACIONAL C11D	⑥ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA?
-----------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

⑦ TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE GRANULAR CARGADA.

⑧ SOLICITANTE (ES)  
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

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

⑨ INVENTOR (ES)

⑩ TITULAR (ES)

⑪ REPRESENTANTE  
D. JAIME GOMEZ ACEBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones detergentes para el lavado, cargadas, granuladas, que pueden proporcionar propiedades de alto o bajo espumado en el lavado y que causan poca o ninguna espuma estable en el agua de aclarado.

En general, las composiciones detergentes proyectadas para el lavado de ropa, especialmente en máquinas de lavado verticales o manualmente, proporcionan una abundante espuma durante la etapa de lavado, si bien en los últimos años ha tomado un interés cada vez mayor el evitar un espumado excesivo incluso en esta etapa. Se requieren productos proyectados para utilizarse en máquinas de lavado automáticas a tambor, en donde el tambor de la máquina de lavado gira alrededor de un eje sustancialmente horizontal, para generar niveles de espuma relativamente bajos. Con productos para cualquier tipo de utilización, es importante que el agua de aclarado no lleve cantidades apreciables de espuma especialmente en los aclarados segundo o último, ya que dicha espuma interfiere con el desagüe adecuado del agua de aclarado de la tina o máquina de lavado y puede dar la impresión de que el aclarado ha sido inadecuado. Los productos jabonosos han sido en general buenos a este respecto, ya que excepto en aguas muy blandas, la pureza del agua en el aclarado destruye de un modo eficaz cualquier espuma. Los productos detergentes sintéticos aniónicos tienden a proporcionar abundante espuma, con frecuencia excesiva, en el lavado, y a producir un espumado excesivo en el aclarado. En estos productos, el defecto mencionado en último lugar puede ser contrarrestado utilizando aditivos conocidos en las composiciones, tales como jabones o ácidos grasos de cadena larga o compuestos de silicona. Normalmente, estos compuestos disminuyen también el espumado en la etapa de

lavado, pero con frecuencia esto constituye una ventaja o al menos es aceptable. Hasta el presente la mayoría de las composiciones detergentes aniónicas han incluido proporciones considerables de aditivos detergentes fosfáticos.

5 Las composiciones detergentes basadas en detergentes no iónicos o detergentes zwitteriónicos o mezclas de estos con ellos mismos o con otros detergentes aniónicos, pueden conseguir una mejor limpieza que los detergentes aniónicos por sí solos, especialmente cuando está presente menos de la cantidad normal de aditivo fosfático. Estas composiciones pueden proporcionar generalmente un espumado adecuado en el lavado pero tienden a causar un grave problema de una espuma persistente en el aclarado. Los amortiguadores usuales de la espuma, adecuados para utilizarse con detergentes aniónicos, han resultado inadecuados para corregir este defecto. Dichos compuestos fallan por diversas razones como, por ejemplo, pueden ser eficaces en el aclarado solamente a niveles a los cuales disminuyen también de forma indevida la espuma en el lavado, o a los cuales perjudican el rendimiento de limpieza u otras propiedades del producto, ó dichos compuestos pueden disminuir la espuma, según se desee, en el lavado y dejar de suprimirla de modo suficiente en el aclarado. En las máquinas de lavado a tambor, un espumado excesivo en las etapas de lavado y desagüe puede causar un excesivo transporte de surfactante a los licores de clarado de modo que resulta incluso más difícil la supresión del espumado.

20  
25  
30 Se ha encontrado ahora que es posible eliminar o reducir en gran medida la espuma en el aclarado causada por detergentes sintéticos no iónicos, zwitteriónicos y aniónicos sin reducir grandemente el espumado durante la etapa de lavado. Esto es particularmente valioso para composiciones detergentes basa-

das principalmente en surfactantes no iónicos o surfactantes mixtos no iónicos/zwitteriónicos, para los cuales, y como antes se ha establecido, resultan inadecuados otros métodos.

En adición, las composiciones de la presente invención pueden formularse de tal modo que pueda conseguirse un grado de supresión de espuma en el lavado en aquellos casos en donde se desee, por ejemplo, en productos particularmente proyectados para utilizarse en máquinas de lavado a tambor. Estas composiciones pueden incluso formularse para proporcionar una espuma relativamente alta en el lavado a bajas temperaturas y espumas reducidas a temperaturas mayores.

La presente invención proporciona una composición de detergente granulada, cargada, que tiene propiedades espumantes controlada, que comprende:

(a) de 2 a 40 % en peso de un detergente sintético orgánico no iónico, zwitteriónico o aniónico o de una mezcla de cualquiera de estos;

(b) de 10 a 90 % en peso de uno o mas aditivos detergentes inorgánicos u orgánicos; y

(c) de 0,02 a 8 % en peso de una cera sustancialmente insoluble en agua o de una mezcla de ceras, teniendo dicha cera o mezcla de las mismas un punto de fusión del orden de 35 a 125 °C y un índice de saponificación inferior a 100; encontrándose el componente de cera en mezcla íntima con parte o la totalidad del componente detergente orgánico.

Cuando la invención se aplica a la provisión de composiciones detergentes que tienen un espumado reducido en el aclarado, pero solo con un pequeño grado de supresión de espuma en el lavado, las composiciones preferidas comprenden:

(a) de 2 a 40 % en peso de un surfactante sintético,

orgánico, no iónico, zwitteriónico o aniónico, o de una mezcla de cualquiera de estos;

(b) de 0,02 a 5 % en peso de una cera microcristalina sustancialmente soluble en agua que tiene un punto de fusión de 35 a 125°C y un índice de saponificación inferior a 100, o mezclas de tales ceras; y

(c) de 10 a 90 % en peso de una o más sales aditivas detergentes inorgánicas u orgánicas;

encontrándose dicha cera o ceras en mezcla íntima con parte o la totalidad de dicho o dichos surfactantes orgánicos.

La forma en la cual actúan el componente de cera no se comprende del todo pero, y sin intentar ligarse a ninguna teoría en particular, la siguiente explicación permite establecer los hechos observados y puede facilitar el entendimiento de la invención. Parece ser que la cera no afecta de modo apreciable al espumado de las composiciones a condición de que prácticamente la totalidad sea solubilizada por el surfactante. Las ceras adecuadas parecen ser aquellas que son insolubles en agua, pero que pueden ser solubilizadas por el surfactante utilizado y que permanecen solubilizadas a la concentración y temperatura del licor de lavado. El mezclado íntimo con el surfactante, en la preparación de la solución, parece que promueve dicha solubilización.

Parece ser que tiene lugar cierta interacción de la cera y/o del surfactante con el género en los procesos de lavado y aclarado a causa de que la reducción de espuma es mayor cuando los géneros están presentes que cuando se lleva a cabo una dilución correspondiente del licor de lavado en ausencia de una carga de género.

Las ceras adecuadas para este aspecto de la invención,

especialmente para reducir la espuma, particularmente en el aclo-  
rado, tienen una estructura microcristalina cuando son sólidas  
y con preferencia están constituidas por ceras de punto de fu-  
sión relativamente alto. Dichas ceras deben ser practicamente  
5 insolubles en agua, pero deben ser capaces de dispersarse en so-  
luciones micelares acuosas de surfactantes orgánicos y/o en sur-  
factantes orgánicos líquidos netos, por ejemplo como dispersio-  
nes coloidales o soluciones micelares o como verdaderas solucio-  
nes o emulsiones. Las mismas tienen un punto de fusión en la  
10 gama anteriormente especificada, con preferencia no superior a  
115°C y en especial entre 65 y 100°C. Generalmente, tienen un  
peso molecular del orden de 400 a 1000 aproximadamente. Con pre-  
ferencia, no deben ser demasiado duras ni frágiles, es decir de-  
ben tener un índice de penetración de al menos 6, medido a 25°C  
15 por ASTM-D1321. Preferiblemente, las ceras tienen una elevada  
proporción de cadenas hidrocarbonadas en su constitución, es de-  
cir tienen un índice de saponificación inferior a 100 y con pre-  
ferencia inferior a 60.

Ceras adecuadas incluyen ceras de petrolato microcrista-  
20 talinas derivadas del petróleo, ceras de petrolato microcristali-  
nas oxidadas y petrolato mismo (jalea de petróleo); ceras sinté-  
ticas tales como las ceras Fischer-Tropsch y ceras Fischer-  
-Tropsch oxidadas; ceras de tierra y ceras de turba, tales como  
ozoquerita, cerasina y cera de montaña; y ceras naturales tales  
25 como ceras de abejas, cera de candelilla y cera de carnauba.

Han resultado ser inadecuadas las ceras de Japón, ce-  
ras tales como diestearato de poliglicol y polietilenglicoles  
(Carbowax - Nombre Registrado). La cera de parafina, que es ma-  
crocristalina, tiene solo un ligero efecto del mismo tipo que  
30 las ceras microcristalinas y no es muy adecuada para las compo-

siones del tipo que se está considerando en esta invención.

Los términos "cera microcristalina" y "cera de petrolato" son bien conocidos en la técnica y cubren una clase algo variable de sustancias. Las mismas se describen en "The Chemistry and Technology of Waxes", A.H. Warth 2ª Edición, reimprimada en 1960, Reinhold Publishing Corporation, páginas 391-393, y páginas 421 y siguientes. Tal y como se desprende de los nombres, los cristales individuales de ceras microcristalinas son mucho más pequeños que aquellos de cera de parafina. En general, las ceras microcristalinas son tenaces en lugar de frágiles; algunas de ellas son flexibles incluso a bajas temperaturas. Aunque la cera microcristalina es especialmente parafínica en su estructura química, los compuestos de los cuales está constituida no son iguales a los que constituyen la cera de parafina. Los compuestos que constituyen la cera microcristalina tienen un peso molecular materialmente más elevado y una proporción superior de hidrocarburos de cadena ramificada que los encontrados en las ceras de parafina. La cera microcristalina se deriva de aceites más pesados que aquellos a partir de los cuales se derivan las ceras de parafina y normalmente se recupera de aceites residuales, es decir de aceites tomados como colas de destilación. El petrolato o jalea de petróleo tiene también una estructura microcristalina, tal y como la que exhiben las ceras naturales, cera de abejas, carnauba y ozoquerita, (Warth, ibid., pp 391-393). Las ceras Fischer-Tropsch se obtienen por el proceso conocido por este nombre y son también de naturaleza microcristalina.

En particular se prefieren las ceras de petrolato microcristalinas como "Be Square 175" vendido por Bareco división, Petrolite Corporation, Tulsa, Oklahoma, "Mobilwax 2305" vendido

por Mobil Oil Company Limited, Wallasey Bridge Road, Birkenhead, Cheshire, Inglaterra y "Shell Microwax 185/190".

En general resultan suficientes niveles muy bajos de cera, por ejemplo de 0,1 a 3 %, especialmente de 0,2 a 1,5 % en peso. Los niveles superiores al 5 % pueden ser eficaces, pero a medida que aumenta la cantidad de cera llega a ser mayor el efecto depresivo tras el espumado en el lavado.

Cuando la invención se aplica a la preparación de composiciones que tienen un espumado considerablemente disminuido en el lavado, se ha encontrado que ciertos miembros de una clase de ceras, que difieren en alcance de las ceras adecuadas para las composiciones anteriormente indicadas y que tienen un espumado reducido principalmente en el aclarado, pero incluyendo algunas de las mismas ceras, son sobresalientes y peculiarmente eficaces como depresivos del espumado "en el lavado" para composiciones detergentes basadas en detergentes activos no iónicos o no iónicos-zwitteriónicos. Hasta el presente ha resultado ser sorprendentemente difícil disminuir el espumado producido en el lavado por tales composiciones de un modo suficiente para producir un rendimiento satisfactorio en las máquinas de lavado de carga frontal.

En general los depresores del espumado tales como ácidos grasos de alto peso molecular y jabones, son ineficaces para tales composiciones.

Dichos compuestos pueden también perjudicar de forma seria al rendimiento de la composición. En ciertos casos, los depresores del espumado, a base de siliconas, son eficaces, como anteriormente se ha indicado, cuando la depresión de la espuma en el lavado es deseada. Sin embargo, pueden tener efectos secundarios indeseables en ciertas composiciones y, en adición, pa

ra que sean totalmente eficaces deben ser aislados prácticamente del contacto con los surfactantes, tal y como se describe en la solicitud de patente británica copendiente nº 35877/72. Por otro lado, las ceras usadas en la presente invención no tienen porqué ser aisladas y realmente no lo son; de este modo, pueden incorporarse más fácilmente en los productos detergentes.

Según este aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente que comprende:

(a) de 2 a 40 % en peso de uno o mas detergentes orgánicos no iónicos, o de una mezcla de los mismos con detergentes zwitteriónicos y/o aniónicos sintéticos;

(b) de 10 a 90 % en peso de uno o mas aditivos detergentes inorgánicos u orgánicos;

(c) de 0,2 a 8 % en peso de una cera hidrocarbonada prácticamente insoluble en agua o una mezcla de las mismas, opcionalmente junto con una proporción menor de cera de éster, teniendo dicha cera o mezcla de ceras un punto de fusión del orden de 50 a 125°C, y con preferencia de 50 a 115°C, y un índice de saponificación no superior a 60;

encontrándose el componente de cera citado en mezcla íntima con parte o la totalidad del componente detergente orgánico.

La clase de ceras adecuadas para la presente invención difieren algo de la clase preferida para las composiciones anteriormente descritas. Las presentes ceras deben ser ceras hidrocarbonadas o predominantemente de este tipo, es decir tienen que tener un índice de saponificación inferior a 60, preferiblemente inferior a 10. En adición, deben tener un punto de fusión superior a 50°C, con preferencia por encima de 65°C y en especial superior a 85°C. Si bien no se intenta ligarse a ninguna teoría en particular, parece ser que es necesario, si se desea que una

cera tenga éxito como depresor de la espuma en el lavado, que tenga un punto de fusión aproximadamente igual o superior a la temperatura de lavado a la cual ha de utilizarse el producto. Si bien parte del lavado se efectúa a 40°C o a una temperatura menor, la mayoría de los productos se emplean también a una temperatura de hasta 60°C por lo menos y, de este modo, resultan adecuadas las temperaturas anteriores referidas. Para los productos proyectados para utilizarse a las temperaturas de una máquina de lavado usuales más elevadas (alrededor de los 95°C), resultan mejores las ceras que tienen un punto de fusión de al menos 90-95°C.

Para la fuerte depresión del espumado en el lavado, que constituye el objetivo de las composiciones de la presente invención, son inadecuadas por sí mismo la cera de carnauba, la cera de candelillas y la cera de abejas. Las ceras microcristalinas de petróleo y las ceras Fischer-Tropsch (a condición de que, si están oxidadas, tengan un índice de saponificación como anteriormente se ha citado) son adecuadas, prefiriéndose las ceras microcristalinas. Incluso las ceras de petróleo microcristalinas, por ejemplo cera de parafina de alto punto de fusión, son adecuadas, si bien este tipo no resulta muy eficaz para las composiciones cuando se requiere una depresión de la espuma en el aclarado con poca depresión de espuma en el lavado. Se pueden tolerar pequeñas cantidades de ceras de ésteres y similares en mezclas de ceras a condición de que no se exceda el índice de saponificación.

La cantidad de cera en las presentes composiciones es con preferencia de una gama bastante mayor que la especificada anteriormente para las composiciones proyectadas principalmente para proporcionar depresión de espuma en el aclarado; las canti-

dades preferidas son de 0,5 a 6 %, especialmente de 1 a 3 %, en peso.

5 Con anterioridad se ha mencionado, en relación con la depresión de espuma en el aclarado, que tiene lugar cierta interacción entre la cera y el género. También se ha observado que la acción depresiva de la espuma de la cera, cuando se utiliza en una composición detergente en la etapa de prelavado del ciclo de lavado de una máquina de lavado de uso doméstico, automática, moderna, transporta a la etapa de lavado más de la cantidad esperada de licor de prelavado. Por ejemplo, cuando se utiliza un producto detergente diferente, que quizás no contiene cera como depresivo de espuma, como agente de lavado en la etapa principal de lavado, su espumado puede ser rebajado por el depresivo de cera que está presente en la composición de prelavado.

15 En estas composiciones, en donde se desea una depresión considerable del espumado en el lavado, pueden estar presentes productos aniónicos incluso como principal componente de detergente orgánico, a condición de que la cera esté íntimamente mezclada con los mismos, por ejemplo disueltos preferiblemente o fundidos entre sí. Para esta finalidad, un producto no iónico preferido es aquel que tiene una cadena carbonada relativamente larga, por ejemplo alcoholes de sebo condensados de 8 a 13 (especialmente unos 11) moles de óxido de etileno, si bien pueden emplearse otros. Si la cera se mezcla simplemente con la composición en su totalidad en estas composiciones basadas principalmente en productos aniónicos, incluso por ejemplo en forma líquida en un mezclador triturador (lechada) que ha de ser secado por aspersión, resulta menos eficaz que cuando se utiliza como depresivo de espuma en el lavado. Estas composiciones tienen un rendimiento de limpieza que en general es típico de las com-

posiciones detergentes aniónicas.

Por razones puramente detergentes, los productos aniónicos son con preferencia omitidos totalmente de las composiciones basadas principalmente en detergentes activos no iónicos y/o zwitteriónidos a causa de que tienden a interferir con las características especiales de limpieza de estos detergentes activos. Sin embargo, especialmente en aquellos casos en donde se desea evitar el secado por aspersión de mezclas que contienen productos no iónicos, resulta valioso el empleo de un poco de detergente aniónico, por ejemplo hasta 2 % en peso de la composición, con preferencia 1 % aproximadamente, como ayuda para preparar los gránulos secados por aspersión que pueden actuar como vehículos para el detergente no iónico normalmente líquido o de bajo punto de fusión. Un método para producir dichos gránulos soporte o vehículo se describe en la solicitud de patente británica nº 16.164/74. La incorporación de pequeñas cantidades de productos aniónicos de este modo no perjudica el rendimiento de las composiciones de esta invención, incluso sin tomar precauciones especiales a la hora de añadir la cera.

Debe observarse que puede ser necesario llevar a cabo ciertos ensayos de ceras, surfactantes y proporciones de los mismos, dentro del alcance de la invención, para elegir combinaciones que tienen un rendimiento óptimo para una aplicación deseada. De este modo, y para el efecto depresivo del espumado solamente, o principalmente en el aclarado, teniendo en cuenta la explicación del mecanismo de las ceras proporcionado anteriormente, puede ser necesario elegir combinaciones de ceras y surfactantes o mezclas de los mismos de modo que la cera sea totalmente (o si se desea, casi totalmente) solubilizada por el surfactante a la concentración y temperatura del lavado, pero que sea

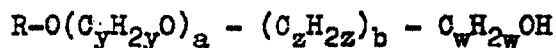
afectada por dilución en el aclarado en presencia de los géneros, de modo que tenga efecto su acción depresiva del espumado. En general, para la depresión de espuma en el lavado las ceras microcristalinas de mayor punto de fusión constituyen los depresivos de espuma más fuertes y se preferirán, especialmente con surfactantes más fuertemente espumantes, por ejemplo con productos no iónicos que tienen grupos alquilo C<sub>12</sub> o menores, por ejemplo Tergitol 15-S-9 (nombre registrado) basado en alcoholes secundarios C<sub>11-15</sub> o alcoholes de coco con 6 grupos etoxi, o mezclas de productos no iónicos-zwitteriónicos. De nuevo, y naturalmente, puede necesitarse mayores cantidades de cera con detergentes que intrínsecamente son más altamente espumantes. Otro factor que puede ser considerado a la hora de elegir la cera, es aquel relacionado con la preferencia de que sea soluble o finamente dispersable a una temperatura razonable, por ejemplo hasta 90°C, en el detergente no iónico, por razones de procesado tal y como a continuación se indica.

Algunas ceras muy eficaces son las ceras microcristalinas tales como:

Cera microcristalina 160/165 vendida por Shell Chemicals,  
Cera microcristalina 185/190 vendida por Shell Chemicals  
(especialmente preferida),  
Cera microcristalina 160/25Y vendida por BP Chemicals,  
Cera microcristalina OK239 vendida por Astor Chemicals Limited,  
Mobilwax Cerese vendida por Mobil Oil Company Limited,  
Mobilwax 2305 vendida por Mobil Oil Company Limited, y  
Mobilwax 2360 vendida por Mobil Oil Company Limited.

También son adecuadas las ceras Fischer-Tropsch, tales como las vendidas por Veba Chemie AG.

Surfactantes sintéticos aniónicos, adecuados, en cualquier composición, según la invención, incluyen aquellos que ya son conocidos en la técnica, por ejemplo los descritos en la solicitud de patente británica nº 33.482/73. Es preferible que estén ausentes los jabones, pero puede tolerarse en las composiciones hasta un 3 % en peso de la composición, cuando principalmente se requiere una depresión de la espuma en el aclarado. Surfactantes no iónicos adecuados pueden ser cualquiera de los surfactantes etoxilados conocidos en la técnica. Los surfactantes no iónicos preferidos son los surfactantes deterstivos de fórmula general:



en la que R es un radical alquil hidrocarbilo primario, secundario o de cadena ramificada, un radical alquenil hidrocarbilo primario, secundario o de cadena ramificada, un radical hidrocarbilo fenólico alquil- o alquenil- sustituido, primario, secundario, o de cadena ramificada, teniendo dichos radicales hidrocarbilo una longitud de cadena de 8 a 20, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono;  $y$  y  $z$  son cada una 2, o una de dichas letras es 2 cuando la otra es 3 (es decir, excluyendo la totalidad de los surfactantes de óxido de propileno (PO));  $w$  es 2 ó 3 con preferencia 2;  $a$  y  $b$  (que no tienen porque ser iguales) son cada uno 0 o un entero de 1 a 13, siendo la suma  $a + b$  de 3 a 25, con preferencia de 4 a 10.

La fórmula anterior abarca óxido de etileno (EO) así como alcoxilatos de óxido de etileno-óxido de propileno (EO-PO) mezclados, todos los cuales son de utilidad en esta invención. Los surfactantes a base de PO totalmente no proporcionan ventajas de limpieza en las composiciones detergentes y no están con

templados para utilizarse en esta invención.

Los surfactantes no iónicos preferidos utilizados en esta invención, son los surfactantes no iónicos etoxilados desde el punto de vista de disponibilidad y rendimiento de limpieza.

Ejemplos específicos de surfactantes no iónicos son los siguientes.

Alcoxilatos de alcoholes primarios de cadena recta.

Los hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-, dodeca-, tetradeca- y hexadeca-alcoxilatos de n-decanol, n-dodecanol, n-tridecanol, n-tetradecanol, n-pentadecanol, n-hexadecanol y n-octadecanol constituyen unos surfactantes útiles en el concepto de esta invención; los condensados de óxido de etileno respectivos son los alcoxilatos más preferidos. Ejemplos de alcoholes primarios alcoxilados son: n-C<sub>10</sub>EO(3); n-C<sub>10</sub>EO(9); n-C<sub>12</sub>EO(9); n-C<sub>14</sub>EO(7); n-C<sub>14</sub>EO(10), n-C<sub>10</sub>EO(10); n-C<sub>10</sub>EO(6); n-C<sub>9</sub>EO(9); n-C<sub>15</sub>EO(7); n-C<sub>16</sub>EO(14); y n-C<sub>10</sub>EO(6)PO(3). También resultan de utilidad los etoxilatos de alcoholes naturales o sintéticos mezclados en la gama de longitud de cadena de "coco". Ejemplos específicos de tales materiales incluyen coco alquilo EO(6) y coco alquilo EO(9).

Alcoxilatos de alcoholes secundarios de cadena recta.

Los hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-, dodeca-, tetradeca- y hexadeca-alcoxilatos de 2-decanol, 2-tetradecanol, 3-hexadecanol, 2-octadecanol, 4-eicosanol y 5-eicosanol constituyen unos surfactantes útiles en el contexto de esta invención; los respectivos condensados de óxidos de etileno constituyen los alcoxilatos más preferidos. Ejemplos de alcoholes secundarios alcoxilados 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 alcoholes secundarios de cadena recta más preferidos son los materiales vendidos con los nombres registrados Tergitol 15-S-9, Tergitol 15-S-7 y Tergitol 15-S-5, que comprenden una mezcla de alcoholes secundarios que tienen una longitud de cadena hidrocarbilo media de 13 átomos de carbono condensados con un promedio de 9, 7 y 5 moles de óxido de etileno por equivalente molar de alcohol, respectivamente.

Alcoxilatos alquil fenólicos.

Como en el caso de los alcoxilatos alcohólicos, los hexa- a hexadeca- alcoxilatos de fenoles alquilados, particularmente alquifenoles monohídricos, son de utilidad como componentes surfactantes de las siguientes composiciones. Los respectivos condensados de óxido de etileno constituyen los alcoxilatos más preferidos. También son de utilidad los hexa- a hexadeca-alcoxilatos de p-hexa-fenol, m-octilfenol, p-octilfenol, p-nonilfenol y similares; los más preferidos son los etoxilatos de p-octilfenol y p-nonilfenol, en tanto en cuanto estos materiales son de fácil disponibilidad. Ejemplos de alquifenoles alcoxilados son: p-octilfenol EO(9), p-nonilfenol EO(9); p-decilfenol EO(9); p-dodecilfenol EO(10); y p-octilfenol EO(9)PO(2). Los alcoxilatos de alquifenoles más preferidos son p-octilfenol(nonaoxietileno) y p-nonilfenol(nonaoxietileno).

Alcoxilatos olefinicos.

Los alcoholes alquénlicos, tanto primarios como secundarios, y los alquénilfenoles correspondientes a los anteriormente descritos, pueden ser alcoxilados y utilizados como componente surfactante de las presentes composiciones. Alcoxilatos alquénlicos típicos son 2-n-dodecanol EO(9); 3-n-tetradecal EO(9); p-(2-nonil)-fenol EO(9)PO(2); y 2-tetradecan-4-ol EO(9).

Alcoxilatos de cadena ramificada.

Los alcoholes primarios y secundarios de cadena ramificada que pueden disponerse por el método bien conocido "oxo", pueden ser alcoxilados y utilizados como componente surfactante.

5 Ejemplos de alcoxilatos de cadena ramificada son 2-metil-1-dodecanol EO(9); 3-etil-2-tetradecanol EO(9); 2-metil-1-hexadecanol EO(9)PO(2). Particularmente preferidos son los alcoholes etoxilados de las series Dobanol (nombre registrado - Shell) y Synprol (nombre registrado - ICI) por ejemplo Dobanol 45-4 ó 45-7.

10 Los anteriores surfactantes no iónicos alcoxilados son útiles en las presentes composiciones por sí solos o combinación y el término "surfactante no iónico" abarca a los sistemas surfactantes no iónicos mezclados que contienen múltiples agentes de superficie activa no iónicos y alcoxilados.

15 Igualmente, y en relación con los surfactantes no iónicos, se pueden mencionar los surfactantes de óxidos de aminas, particularmente los detergentes que tienen la fórmula general:



20 en la que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo con 10 a 28 átomos de carbono, de 0 a 2 grupos hidroxilo y de 0 a 5 enlaces éter, existiendo al menos una mitad de R<sup>1</sup> que es un grupo alquilo que contiene de 10 a 18 átomos de carbono y ningún enlace éter y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se eligen cada uno entre radicales alquilo y radicales hidroxialquilo  
25 conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de detergentes a base de óxidos de aminas incluyen:

Oxido de dimetildodecilamina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido de etilmetiltetradecilamina, óxido de cetildimetilamina, óxido de dimetilesterarilamina, óxido de cetiletilpro-

30

pilamina, óxido de dietildodecilamina, óxido de dietiltetradecilamina, óxido de dipropildodecilamina, óxido de bis-(2-hidroxi-  
5 etil)dodecilamina, óxido de bis(2-hidroxi-  
etil)-3-didecoxi-1-  
-hidroxipropilamina, óxido de (2-hidroxipropil)metiltetradecil-  
amina, óxido de dimetiloleilamina, óxido de dimetil-(2-hidroxi-  
dodecil)amina, y los correspondientes homólogos decílicos, hexa-  
decílicos y octadecílicos de los compuestos anteriores. También  
son adecuados los correspondientes óxidos y sulfóxidos de fosfi-  
nas.

10 Como surfactantes zwitteriónicos adecuados se pueden  
mencionar los descritos en la solicitud de patente británica nº  
33.482/73 y se puede hacer una mención especial a hidroxipropa-  
nosulfonato de alquildimetilamonio en donde el grupo alquilo es  
lineal y el nitrógeno cuaternario está enlazado al átomo de car-  
15 bono terminal de la cadena alquilo. La presencia de proporci-  
ones considerables de ciertos detergentes zwitteriónicos propor-  
ciona composiciones que intrínsecamente son de alto espumado y  
que requieren niveles relativamente elevados de cera para pro-  
porcionar niveles de espumado muy bajos.

20 Sales aditivas detergentes adecuadas son las descri-  
tas en la solicitud de patente británica copendiente nº 33.482/  
73. Las mismas incluyen los ya conocidos aditivos polifosfatos  
y también los aditivos a base de no-fosfatos recientemente des-  
cubiertos, tanto orgánicos como inorgánicos. Las sales aditi-  
25 vas son por consiguiente en general seleccionadas entre carbo-  
natos, bicarbonatos, boratos, fosfatos, polifosfatos, silicatos,  
sulfatos, aminopoliacetatos solubles en agua y polifosfonatos  
de metales alcalinos. Aditivos preferidos son tripolifosfato  
sódico, mitrilotriacetato sódico, melitato sódico, citrato sódico  
30 co y carbonato sódico. Pueden usarse aditivos detergentes inso-

lubles en agua, tales como los descritos en la patente belga nº 813.581.

Preferiblemente, las composiciones de la invención, contienen de 10 a 30 % de surfactante orgánico. El contenido en aditivo detergente es con preferencia de 20 a 70 % en peso, más preferiblemente de 20 a 50 %.

Las composiciones pueden contener cualquiera de los otros componentes usuales en las composiciones detergentes de lavandería. Estos incluyen agentes blanqueadores, tales como perhidratos inorgánicos, por ejemplo perborato sódico, agentes de suspensión de la suciedad tal como carboximetilcelulosa sódica, otras sales inorgánicas tal como cloruro sódico, otros agentes controladores del espumado, por ejemplo como los descritos en la solicitud de patente británica nº 10.734/74, enzimas, antioxidantes, activadores o estabilizadores para los agentes blanqueantes o enzimas, inhibidores del deslustre, abrillantadores ópticos, germicidas, agentes suavizantes de textiles, agentes para facilitar la producción de composiciones detergentes a base de productos no iónicos secadas por aspersion (como se describe en la solicitud de patente USA Nº de serie 406.412 de 15 de octubre de 1973, colorantes y sustancias perfumantes.

Para preparar composiciones que no tengan un espumado en el lavado fuertemente rebajado, es importante que la cera se asocie íntimamente con el surfactante y esto parece ser posible de conseguir solamente mezclando la cera con el líquido en el surfactante líquido o pastoso, en alguna etapa durante la preparación del producto, en tales condiciones que la mezcla sea líquida. Esto se puede llevar a cabo de diversas formas. En general, es preferible mezclar la cera fundida y el detergente orgánico antes de que se añadan a los otros componentes principa-

les de la composición. De este modo, la cera puede disolverse o dispersarse en un producto no iónico líquido o en una dispersión acuosa líquida o "pasta" que comprende un detergente zwitteriónico o aniónico. Normalmente, este último deberá encontrarse en forma de "pasta" en la cual estos detergentes se preparan convenientemente, como por ejemplo una pasta conteniendo 10-50 %, más normalmente 20-40 % en peso del surfactante mismo. Las mezclas líquidas de cera y detergente se pueden añadir a la lechada de otros ingredientes (mezcla del triturador) para la operación de secado por aspersión o se pueden pulverizar o mezclarse de otro modo con uno o más componentes granulados o en polvo de la composición final, por ejemplo los componentes secados por aspersión u otro material vehículo adecuado. Naturalmente, en las mezclas de cera-detergentes se pueda incluir, si así se desea, componentes menores compatibles, tales como perfumes, enzimas o antioxidantes.

Alternativamente, los otros componentes citados se pueden preparar en forma granulada, por ejemplo mediante secado por aspersión, según el método descrito en la solicitud de patente británica copendiente nº 16.164/74, y la mezcla líquida de cera-detergente se puede pulverizar sobre estos gránulos absorbiéndose en consecuencia sobre los mismos. Este último método evita el secado por aspersión de mezclas que contienen detergentes no iónicos, con los problemas consecuentes de calidad de control y de humos procedentes de una planta de secado por aspersión.

Según otro procedimiento viable, la cera se puede añadir en forma líquida a la lechada de otros componentes, incluyendo el detergente o detergentes orgánicos, a condición de que la lechada esté lo suficientemente caliente para que la ce-

ra se pueda dispersar bien.

Para las composiciones en donde se desea una depresión del espumado en el lavado, distintas a las composiciones que contienen elavados productos aniónicos, como anteriormente se ha indicado, resultan adecuados todos estos métodos, pero resulta menos crítico el mezclado excesivamente íntimo de la cera y detergente orgánico y el método últimamente mencionado se prefiere en general, siendo el más conveniente desde un punto de vista práctico.

La presente invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparan las siguientes composiciones:

COMPOSICION Nº:	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
15 Tergitol 15-S-9	6	-	-	-	-
C <sub>14</sub> .S HAPS	6	6	-	-	-
Dobanol 45-E-7	-	6	12	-	-
CNAE <sub>6</sub>	-	-	-	12	-
LAS	-	-	-	-	14
20 Toluenosulfonato de sodio	-	-	-	-	1,5
Jabón	-	-	-	2	-
Monoetanolamida de sebo	-	-	-	4	1
Tripolifosfato sódico (STPP)	36	28	36	36	37
Silicato sódico	7	7	7	7	6
25 Sulfato sódico	5	13	5	5	5
Perborato sódico tetrahidratado	25	25	25	25	20
CMC sódica	0,5	0,5	0,5	1	1
Mobilwax 2305	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Humedad y componentes menores	14	14	14	7,5	14

En la tabla anterior Tergitol 15-8-9 es un nombre registrado y se refiere a un condensado de 9 moles de óxido de etileno por mol de alcoholes secundarios lineales mezclados que tienen de 11 a 15 átomos de carbono; Dobanol 45-E-7 es un nombre registrado y se refiere a un condensado de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcoholes mezclados que tienen 14-15 átomos de carbono;  $C_{14.8}$ HAPS es dimetilamoniohidroxipropano sulfonato de alquilo (promedio 14,8<sup>C</sup>); CNAE<sub>6</sub> se refiere al condensado de 6 moles de óxido de etileno con alcoholes de coco; LAS se refiere a dodecil(lineal)bencenosulfonato de sodio; el jabón es jabón sódico de sebo/coco 80/20; CMC de sodio es carboximetilcelulosa sódica; y Mobilwax 2305 es el nombre registrado para una cera microcristalina vendida por Mobil Oil Co. Ltd y que tiene un punto de fusión de 76-79°C. Las cifras de la tabla son porcentajes en peso de la composición total.

En cada caso, se prepara una muestra comparativa omitiendo la cera, denominándose composición 1a, 2a, ect. en la tabla anterior. Las composiciones, con la cera, se preparan del siguiente modo:

Nos. 1, 2 y 4.- La cera fundida se disuelve en el producto no iónico líquido o mezcla de productos no iónicos líquidos que había sido calentado a una temperatura por encima del punto de fusión de la cera. Se preparan gránulos secados por aspersión comprendiendo los restantes componentes, excepto perborato y perfume. La mezcla no iónica/cera se pulveriza sobre los gránulos secados por aspersión, los cuales se perfuman y se mezclan en seco con el perborato.

Número 3.- La cera fundida se disuelve en el Dobanol, como anteriormente, y la mezcla se añade a la mezcla del triturador que comprende los otros componentes de la composición, ex

cepto perborato y perfume. A continuación se seca por aspersión y el perborato y perfume se mezclan con los granos secados por aspersión.

5 Número 5.- La cera se funde y se añade a la pasta caliente de LAS del triturador. Una vez realizada la mezcla conjunta, se añaden los otros ingredientes, excepto el perborato y perfume, y se seca por aspersión. El perfume y el perborato se añaden a los gránulos secados por aspersión.

10 El comportamiento espumante de estas composiciones se compara del siguiente modo:

Equipo y condiciones

Cubetas - 4 cubetas perspex de 30,5 cm de diámetro.

2 toallas de manos de 124 g cada una aproximadamente

Agua - blanda

15 Reloj - divisiones en segundos

Temperatura - lavado, 46<sup>o</sup> C

- aclarado, fría

Concentración de producto - Concentraciones corrientes en el lavado a mano.

20 - ó según se especifique.

Procedimiento

25 Se añaden 3,78 litros de agua blanda a 46<sup>o</sup>C a la primera cubeta (lavado) y se añaden 3,78 litros de agua blanda fría a cada una de las otras tres cubetas (aclarado). Las toallas se colocan en la primera cubeta.

El producto se añade a la cubeta de lavado y se agita durante 30 segundos dejándose entonces sedimentar durante 2 minutos. La altura de espuma obtenida se mide en milímetros.

30 Cada toalla se levanta y se escurre a su vez durante un periodo de 60 segundos. Cada toalla recibe 16 escurridos.

Las toallas son extraídas y escurridas suavemente para separar la mayor parte del licor. Por último cada toalla se dobla en cuatro y, con una acción de retorcido, se separa la mayor cantidad posible de licor. La altura de la espuma se mide en milímetros.

Las toallas se transportan a la primera cubeta de aclarado elevándose y escurriéndose cada toalla durante 4 veces en 15 segundos. El licor se separa como anteriormente. La altura de la espuma se mide y se determina visualmente el porcentaje de cobertura de espuma en el agua.

$$\text{Altura de espuma} \times \% \text{ de cobertura} = \text{Índice de aclarado.}$$

El procedimiento de aclarado se repite durante los aclarados segundo y tercero.

Las espumas medidas son las siguientes:

Composición	Altura de espuma en el lavado mm.	Aclarado 1	Aclarado 2 índice de aclarado	Aclarado 3
1a	60,96	60	60	20
1	50,80	40	18	8
2a	25,40	60	20	10
2	20,32	20	8	5
3a	38,10	60	30	20
3	10,16	8	3	1
4a	38,10	60	40	20
4	33,02	40	16	traza
5a	76,20	60	50	20
5	76,20	50	40	10

Las composiciones números 1, 2 y 4 demuestran poca o ninguna pérdida de espuma en el lavado y un espumado grandemente reducido en el aclarado; la composición número 3 demuestra un caso de espumado reducido también en el lavado. La composición número 5 demuestra el efecto algo menos notable pero aun valioso de la adición de cera en una composición a base de surfactante aniónico.

Ejemplo 2.

(a) Comparación de la eficacia de las diferentes ceras como supresores del espumado en el aclarado.

Los efectos de distintas ceras sobre el perfil de espumado en el aclarado de Dobanol 45-E7 se evalúan utilizando el procedimiento de lavado a mano/aclarado descrito en el ejemplo 1.

Los productos del ensayo se preparan por pulverización de soluciones de 1 % de las distintas ceras en 12 % de Dobanol 45-E7 sobre gránulos vehículo que comprenden al resto de la composición.

Los ensayos se realizan con una concentración del producto del 0,5 % en agua blanda (30 ppm  $\text{CaCO}_3$ ).

Ceras usadas:

Ceras microcristalinas hidrocarbonadas derivadas de petróleo

	<u>P.F. (°C)</u>
Mobilwax 2360	65,6
BP Microwax 160/25Y	76,7
Mobilwax 2305	76,7
Shell 185/190	92,8

Cera microcristalina hidrocarbonada sintética

SH 105 (producida por el proceso Fischer Tropsch) - suministrada por Veba Chemie P.F. 99°C.

Ceras microcristalinas derivadas de plantas ó insectos



Producto	Indice de aclarado				
	Lavado	Aclarado 1	Aclarado 2	Aclarado 3	Aclarado 4
A	150	90	40	15	5
B	140	30	10	0	0
C	140	35	15	0	0
D	130	10	0	0	0
E	140	10	5	0	0
F	130	40	5	0	0
G	150	30	10	0	0
H	140	15	5	0	0
I	150	60	25	10	0
J	150	50	20	10	0
K	160	100	80	30	10

Los auxiliares más eficaces del aclarado son las ceras hidrocarbonadas microcristalinas. Son también eficaces las ceras naturales con un índice de saponificación inferior a 100. Resultan inadecuadas a este nivel las ceras parafínicas macrocristalinas, las cuales muestran solo un ligero efecto, y la cera de polietilenglicol la cual realmente realiza la espuma en cierto grado.

(b) Comparación de la eficacia de distintos niveles de cera en el control del espumado en el aclarado.

Se incorporan varios niveles de microcera Shell 185/190 en una matriz de 12 % de Dobanol 45-E7 (pulverizada) y se determinan los perfiles de lavado a mano/aclarado como en el ensayo del ejemplo 1.

Concentración de producto = 0,5 %

Dureza del agua equivalente a 30 ppm CaCO<sub>3</sub>

Producto de ensayo:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dobanol 45-E7	12	12	12	12
LAS	1	1	1	1
5 STPP	36	36	36	36
Silicato	7	7	7	7
Sulfato	5	5	5	5
Perborato	25	25	25	25
NaCMC	0,5	0,5	0,5	0,5
10 Shell microcera 185/190	0	0,1	1,0	3,0
Misc. hasta 100				

Indice de aclarado.

	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado</u> <u>1</u>	<u>Aclarado</u> <u>2</u>	<u>Aclarado</u> <u>3</u>	<u>Aclarado</u> <u>4</u>
15 A	150	90	40	15	0
B	140	10	5	0	0
C	100	10	0	0	0
D	50	0	0	0	0

Ejemplo 3

20 (a) Efecto de la cera sobre el espumado/aclarado de un sistema activo no iónico/aniónico.

Utilizando el método de ensayo del ejemplo 1, se evalúa el perfil de lavado a mano/aclarado de un producto no iónico/aniónico conteniendo microcera Shell 185/190.

25 Productos de ensayo:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
LAS	9	9	9
Dobanol 45-E7	3	3	3
STPP	30	30	30
30 Silicato	7	7	7

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
NaCMC	0,5	0,5	0,5
Sulfato	12	12	12
Shell microwax 185/190	0	0,5	3,0
5 Perborato	25	25	25
Mis. Hasta 100			

La cera se disuelve en el Dobanol 45-E7 y se incorporan a continuación los otros ingredientes.

	Indice de aclarado				
	Lavado	Aclarado 1	Aclarado 2	Aclarado 3	Aclarado 4
10 A	300	40	10	0	0
B	300	10	0	0	0
C	200	10	0	0	0

15 (b) Se compara el espumado de las siguientes composiciones en el lavado de géneros naturalmente ensuciados en una máquina de lavado de uso doméstico Hoover 3286H en agua blanda (dureza 30 ppm como  $\text{CaCO}_3$ ) en el ciclo de "lavado en ebullición" utilizando 70 gramos de producto. Las composiciones son esencialmente:

Composición	<u>D</u>	<u>E</u>
LAS	8	8
Alcohol de Sebo E <sub>11</sub>	3	2
Hyfac	3	-
25 Shell Microwax 185/190	-	2
STPP	30	30
Silicato sódico	7	7
Carboximetilcelulosa sódica	0,5	0,5
Sulfato sódico	10	12
30 Perborato sódico	25	25

Composición	<u>D</u>	<u>E</u>
Humedad	10	10
Miscelaneos	3,5	3,5

Observaciones

5 (1) "Hyfac" es el nombre registrado de un material consistente en ácidos grasos C<sub>18-20</sub> sustancialmente saturados.

(2) La cera se funde con el alcohol de sebo E<sub>1</sub>, antes de mezclarse con la mezcla del triturador para el secado por aspersión.

10 Las alturas del espumado en la ventana de la máquina, a medida que se calienta, son, en promedio:

	<u>D</u>	<u>E</u>
después de 10 minutos	15,24 mm	< 25,4 mm
después de 15 minutos	68,58 mm	< 25,4 mm
15 después de 20 minutos	129,54 mm	< 25,4 mm
después de 25 minutos	129,54 mm	< 25,4 mm

20 Con la composición D, y si bien no se presenta ningún sobreespumado, en el 25 % de los experimentos se observa una ventana llena de espuma, mientras que nunca se observa esta circunstancia con la composición E.

Ejemplo 4

Se preparan composiciones detergentes granuladas que tienen las siguientes fórmulas:

<u>Composición No:</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
25 Dobanol 45-E7 (nombre registrado)	12	12	12	12
Tripolifosfato sódico	33	33	33	33
Silicato sódico	7	7	7	7
Sulfato sódico	4,5	3,5	1,5	2,5
Carbonato sódico	5,5	5,5	5,5	5,5
30 Perborato sódico (tetrahidratado)	25	25	25	25

<u>Composición No:</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Agua	10	10	10	10
Componentes menores misceláneos	3	3	3	3
Mobilwax 2305	0	1	3	-
5 Depresor de espuma convencional	-	-	-	2

Estas composiciones se emplean para lavar lotes de ropa sucia doméstica en una máquina lavadora automática Hoover 3236H ó Indesit LS LGB. Se lavan cargas de 3,6 Kg de ropa en el ciclo de lavado en ebullición de las máquinas de lavado en agua de 12° de dureza (172 ppm as  $\text{CaCO}_3$ ), utilizando una concentración de 0,5 % del producto.

El nivel de espumado en el lavado se determina en la máquina Hoover, como la altura de espuma en milímetros observada en la ventana de la máquina. La máquina Indesit cuyo modo de acción está más expuesto a causar elevados niveles de espuma en el aclarado, se utiliza para medir el espumado de las soluciones de aclarado. Cada máquina utiliza una fase de lavado, seguido por diversos aclarados en frío, específicamente por 5 aclarados en la máquina Indesit. La espuma en los aclarados se determina de dos modos, es decir midiendo la espuma en la ventana (como porcentaje de cobertura) cuando el licor de lavado o aclarado ha sido desaguado, y recogiendo el licor desaguado al interior de un recipiente y estimando la proporción (porcentaje) de la superficie del licor recubierta por espuma tan pronto como se ha recogido el licor de aclarado.

La composición 6 proporciona una espuma excesiva en la máquina y no es utilizable.

Las composiciones 7 y 8 proporcionan, durante la fase de lavado, 76,2 mm y 50,8 mm de espuma.

Las coberturas de espuma de la ventana (porcentaje),

después del desagüe de los licores indicados, son como sigue:

<u>Composición</u>	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado 1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
7	100	50	25	0	0	0
8	100	50	25	0	0	0
9	100	75	25	10	0	0

Las coberturas de espuma de la superficie del recipiente, después de haberse bombeado los licores indicados, son como sigue:

<u>Composición</u>	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado 1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
7	100	100	100	25	0	0
8	100	100	50	10	0	0
9	100	100	100	90	75	50

Ejemplo 5

Condiciones de ensayo:

Se lava una carga limpia en una máquina vertical Hoovermatic a 54°C durante 6 minutos. Se mide la altura de espuma producida y se estima el porcentaje de la superficie del licor de lavado cubierto por la espuma. La carga se seca entonces por centrifugado y se aclara en la máquina con agua fría. La altura de espuma se mide de nuevo y se estima la cobertura superficial. Se llevan a cabo dos aclarados más del mismo modo. Los resultados mostrados a continuación se refieren a la media de 5 experimentos.

Concentración de producto = 0,5 %

Dureza del agua = 30 ppm CaCO<sub>3</sub>

Productos de ensayo:

	<u>A</u>	<u>B</u>
CNAE <sub>6</sub>	12	12
Jabón	2	2
Monoetanolamida de sebo	4	4

	<u>A</u>	<u>B</u>
STPP	36	36
Silicato	7	7
Sulfato	5	5,5
5 Perborato	25	25
NaCMC	1	1
Mobilwax 2305	0,5	0
Misc. hasta 100 %		

Resultados

10	Indice de aclarado	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Lavado	174	180
Aclarado 1	60	160
Aclarado 2	20	125
15 Aclarado 3	5	50

Ejemplo 6.

Condiciones de ensayo:

20 Se emplean productos para lavar lotes familiares sucios en una máquina lavadora automática Hoover 3236H (Matchbox) en el ciclo de "lavado en ebullición" (temperatura máxima 85°C). La concentración de producto es de 0,5 % y la dureza del agua es equivalente a 30 ppm CaCO<sub>3</sub>. Se observan las espumas producidas en la ventana de la máquina durante los desagües que siguen a las operaciones de lavado y aclarado. Las aguas efluentes son desaguadas al interior de un gran cilindro de cristal, midiéndose 25 se la altura de la espuma producida y estimándose la cobertura de la superficie por la espuma.

Productos de ensayo:

30	<u>A</u>	<u>B</u>
Dobanol 45-E7	6	6

	<u>A</u>	<u>B</u>
C <sub>14,8</sub> dimetil amonio hidroxipropano sulfonado	6	6
STPP	36	36
5 Silicato	7	7
Sulfato	5	5
Perborato	25	25
NaCMC	0,5	0,5
Mobilwax 2305 (2)	0,5	0
10 Depresor del espumado a base de sílice/silicona (1)	0,2	0,2
Misc. hasta 100		

Observaciones:

- (1) Presente en forma de pepitas. La sílice y la silicona constituyen cada una de ellas 4 % en peso de las pepitas, el resto de las pepitas consiste en STPP (~ 66 %) and TAE<sub>25</sub> (~ 16 %).
- (2) La cera se disuelve en el Dobanol 45-E7 antes de que este último se pulverice sobre los gránulos secados por aspersión que contiene la sustancia activa zwitteriónica y los otros ingredientes usuales.

% de superficie de ventana cubierta durante el desague

	<u>A</u>	<u>B</u>
Lavado	100	100
25 Aclarado 1	50	90
Aclarado 2	10	75
Aclarado 3	0	15
Aclarado 4	0	10
Aclarado 5	0	0

		Altura de espuma en cilindro x cobertura superficial	
		A	B
	Lavado	300	300
5	Aclarado 1	75	150
	Aclarado 2	10	100
	Aclarado 3	0	75
	Aclarado 4	0	25
	Aclarado 5	0	25

10 Ejemplo 7.

(a) Eficacia de la cera como supresor de espuma bajo elevadas condiciones activas.

1. Eficacia como supresor de espuma en el lavado.

Método de ensayo:

15 El efecto de la cera sobre el perfil de espuma/temperatura de los productos indicados a continuación, se evalúa utilizando un Minidrum (máquina de lavado con tambor en miniatura). Los productos se utilizan (a una concentración de 0,5 %) para lavar de forma real cargas sucias consistentes en dos toallas de algodón y una servilleta de té de algodón. Se proporciona una relación de género/licor similar a la encontrada en una máquina automática a tambor (aproximadamente 1 /10). La dureza del agua es equivalente a 260 ppm CaCO<sub>3</sub>. El agua de lavado se calienta, con agitación, a 40°C en unos 45 minutos y se mide la altura de la espuma producida a intervalos de 20°C.

25 Productos de ensayo:

		A	B
	Dobanol 45-E7	18	18
	LAS	1	1
30	STPP	36	36

	<u>A</u>	<u>B</u>
Silicato	7	7
Sulfato	5	5
Perborato	25	25
5 NaCMC	0,5	0,5
Shell microwax 185/190	3	—

La cera se disuelve en el Dobanol 45-E7 y la solución se pulveriza sobre gránulos vehículo que comprenden al resto de la composición.

		Temperatura °C			
		30	50	70	90
Altura de espuma (mm)	A	25,4	50,8	50,8	101,6
	B	228,6	279,4	304,8 <sup>≠</sup>	304,8

≠ 304,8 mm = sobreespumado.

15 2. Eficacia con un supresor de espuma en el aclarado.

Método de ensayo:

Se determinan del modo usual los perfiles de lavado a mano/aclarado de los productos descritos a continuación. La concentración de producto es de 0,5 % y la dureza del agua es equivalente a 30 ppm CaCO<sub>3</sub>.

20 Productos de ensayo:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Dobanol 23E6.5	25	25
LAS	1	1
25 STPP	30	30
Silicato	7	77
Sulfato	6	6
Perborato	20	20
NaCMC	0,5	0,5
30 Mobilwax 2305 <sup>≠</sup>	0,5	—
Misc. hasta 100		

≡ Disuelta en producto no iónico y pulverizada sobre vehículo.

Resultados

Altura de espuma x cobertura

	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado</u> <u>1</u>	<u>Aclarado</u> <u>2</u>	<u>Aclarado</u> <u>3</u>	<u>Aclarado</u> <u>4</u>
A	400	150	50	0	0
B	400	300	150	50	0

(b) Eficacia de la cera como supresor de espuma en el aclarado bajo condiciones de baja actividad y de bajo contenido en aditivos detergentes.

Método de ensayo:

Ensayo de lavado a mano/aclarado como en el ejemplo 1.

Productos de ensayo:

	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Dobanol 23-E6.5	5	5	5	25
Las	1	1	1	1
STPP	30	30	0	0
Silicato	7	7	7	7
Sulfato	26	26	36	36
Perborato	20	20	20	20
NaCMC	0,5	0,5	0,5	0,5
Mobilwax 2305 <sup>M</sup>	0,1	-	0,5	-
Misc. hasta 100				

≡ pulverizada sobre un no iónico.

Resultados

	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado</u> <u>1</u>	<u>Aclarado</u> <u>2</u>	<u>Aclarado</u> <u>3</u>	<u>Aclarado</u> <u>4</u>
C	250	50	0	0	0
D	300	150	50	50	0
E	400	150	50	0	0
F	400	400	250	100	50

**Ejemplo 8**

Productos de ensayo:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Dobanol 45-E7	12	12	12
5 LAS	1	1	1
STPP	36	36	36
Silicato	7	7	7
Sulfato	5	5	5
Perborato	25	25	25
10 NaCMC	0,5	0,5	0,5
Cera microcristalina Shell 185/290			
Pulverizada	1	—	—
Mezclada en seco	—	1	—
Misc. hasta 100			

15 Método de ensayo:

Ensayo de lavado a mano/aclarado como en el ejemplo 1.

Concentración de producto = 0,5 %; 30 ppm CaCO<sub>3</sub>.

Resultados

	Altura de espuma x cobertura				
	<u>Lavado</u>	<u>Aclarado 1</u>	<u>Aclarado 2</u>	<u>Aclarado 3</u>	<u>Aclarado 4</u>
20 A	140	10	5	0	0
B	150	75	30	5	0
C	150	90	40	15	5

25 Esto demuestra que la cera es menos eficaz si se mezcla en seco, es decir sin mezclado íntimo con el surfactante orgánico.

Ejemplo 9.

Se preparan productos de las siguientes composiciones:



	<u>Productos</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
	Dubanol 45-E-7 (1)	12	12	12	12	12
	LAS (2)	-	-	-	-	4
	Tripolifosfato sódico	30	30	30	30	30
5	Silicato sódico	7	7	7	7	7
	NaCMC	1	1	1	1	1
	Sulfato sódico	5	5	5	5	5
	Perborato sódico	25	25	25	25	25
	Mobilwax 2305	-	1(3)	3(3)	-	1(4)
10	Depresor de espuma de silicona (5)	-	-	-	5	-
	Misceláneos hasta 100					

Observaciones:

- (1) Nombre registrado; Shell Chemicals Company.
- (2) Alquil (lineal) benceno sulfonato de sodio.
- (3) Cera disuelta en producto no iónico y vertida en la  
mezcla del triturador.
- (4) Cera disuelta en producto no iónico y pulverizada so-  
bre gránulo vehículo.
- (5) Pepitas conteniendo 4 % en peso de una mezcla de sí-  
lice y silicona.

Los productos se utilizan para lavar lotes familiares  
sucios en una máquina automática Hoover 3236H en el ciclo de  
85°C (lavado en ebullición). La concentración del producto es  
de 0,5 % y la dureza del agua es de 2° H (es decir, 29 ppm como  
CaCO<sub>3</sub>). Se observan las alturas de espuma en las ventanas de  
la máquina durante el proceso de lavado. Los valores anotados  
a continuación constituyen una media de 10 experimentos.

Las alturas de la espuma son las siguientes en mm:

<u>Producto</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
<u>Tiempo</u>					
5	3,7	0	0	0,6	0
10	5,0	0,6	0	0,8	0
15	5,6	1,3	0	1,6	0,4
20	5,8	3,1	0,9	1,6	1,8
25	7,4	3,4	1,9	1,6	2,6

Estos resultados demuestran que las composiciones son eficaces en una máquina de lavado a escala real y que la pulverización de la solución de cera en producto no iónico sobre un gránulo vehículo es algo más eficaz que la adición en la mezcla del triturador.

Ejemplo 10.

Este ejemplo ilustra la eficacia de la cera en el control de la espuma en diversos sistemas activos no iónicos.

En estas composiciones, las ceras son predisueltas en el detergente no iónico y la solución se pulveriza sobre un gránulo vehículo que comprende gránulos secados por aspersion del resto de la composición; excepto el perborato, el cual se mezcla en seco al final.

<u>Producto:</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Tergitol 15-S-9	12	12	-	-	-	-
CNAE <sub>6</sub>	-	-	12	12	-	-
Dobanol 45-E-4	-	-	-	-	12	12
LAS	1	1	1	1	1	1
Tripolifosfato sódico	30	30	30	30	30	30
NaCMC	1	1	1	1	1	1
Silicato sódico	7	7	7	7	7	7
Sulfato sódico	5	5	5	5	5	5
Perborato sódico	25	25	25	25	25	25

<u>Producto:</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Cera Shell 185/190	-	3	-	3	-	0,5

Misceláneos hasta 100

Los productos se usan para lavar una carga realmente sucia (2 toallas/1 servilleta de té, proporcionando aproximadamente la misma relación de género/licor que en la máquina de tambor del ejemplo 1) en una máquina Minidrum. El sistema se calienta, con agitación, hasta ebullición en un tiempo de unos 45 minutos. La relación de género a licor es de 1:10 en peso aproximadamente.

Las alturas de espuma en mm son las siguientes:

<u>Producto</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
<u>Temperatura</u>						
30°C	101,6	12,7	152,4	25,4	12,7	0
50°C	228,6	25,4	203,2	12,7	25,4	0
70°C	304,8*	76,2	304,8*	25,4	101,6	12,7
90°C	228,6	25,4	254	25,4	50,8	0

\* La espuma llena el tambor.

Estos ensayos, en una máquina de lavado con tambor en miniatura, demuestran la eficacia de la cera con diversos no iónicos, siendo necesario más cera con los no iónicos intrínsecamente más espumantes.

Ejemplo 11.

Los siguientes productos (cera en sistemas no iónico/aniónico) se ensayan como en el ejemplo 10. La cera del producto N se disuelve en la pasta LAS (aproximadamente 30 % en peso de contenido activo) y se añade entonces a la mezcla del triturador. En el producto P, la cera se disuelve en el no iónico y la solución se añade a la mezcla del triturador. En el producto R, la cera se disuelve en el no iónico y se pulveriza sobre un gránulo

vehículo que comprende al resto del producto excepto el perborato.

<u>Producto</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>
LAS	12	12	6	6	1	1
5 Dobanol 54-E-7	-	-	6	6	12	12
Tripolifosfato sódico	37	37	37	37	37	37
Silicato sódico	6	6	6	6	6	6
Sulfato sódico	5	5	5	5	5	5
Perborato sódico	20	20	20	20	20	20
10 CMC sódica	1	1	1	1	1	1
Cera Shell 185/190	-	5	-	3	-	1
Misceláneos hasta 100						

15 El producto R<sup>1</sup> es el mismo que el producto R excepto que la cera misma ha sido enfriada por pulverización a un polvo sólido finamente dividido el cual se mezcla en seco con el resto del producto.

Las alturas de espuma en mm son las siguientes:

<u>Producto</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>R<sup>1</sup></u>
30°C	304,8	304,8	203,2	127	12,7	12,7	12,7
20 50°C	304,8	304,8	304,8	228,6	50,8	12,7	50,8
70°C	304,8	304,8	304,8	304,8	228,6	12,7	177,8
90°C	152,4	177,8	101,6	25,4	304,8	38,1	152,4

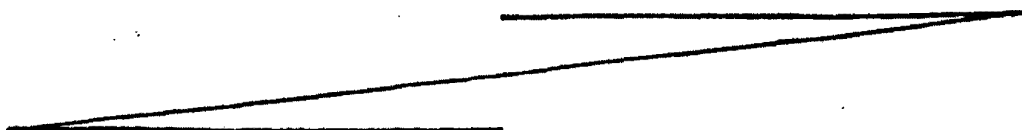
25 Estos resultados demuestran la falta de supresión de espuma en un producto totalmente aniónico preparado como se ha descrito, cierto grado de supresión de espuma en un producto aniónico/no iónico 50/50 y una depresión de espuma satisfactoria con una composición preferida según la invención. La cera, cuando no se mezcla íntimamente con el detergente orgánico, como en el producto R<sup>1</sup>, es mucho menos eficaz.

Ejemplo 12.

Los siguientes productos se ensayan como en el ejemplo 10 para demostrar la eficacia de distintos tipos de cera. En todos los casos, la cera se disuelve en el no iónico y se pulveriza sobre gránulos vehículo.

	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
5 Dobanol 45-E-7	12	12	12	12	12	12	12	12
LAS	1	1	1	1	1	1	1	1
10 Tripolifosfato sódico	36	36	36	36	36	36	36	36
Silicato sódico	7	7	7	7	7	7	7	7
Sulfato sódico	5	5	5	5	5	5	5	5
Perborato sódico	25	25	25	25	25	25	25	25
CMC sódica	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
15 Cera de parafina (p.f. 52°C)	-	1	-	-	-	-	-	-
Mobil 2360 (p.f. 65,5°C)	-	-	1	-	-	-	-	-
Mobil 2305 (p.f. 77°C)	-	-	-	1	-	-	-	-
20 Mobil Cerese (p.f. 82°C)	-	-	-	-	1	-	-	-
Cera fischer Tropsch	-	-	-	-	-	1	-	-
SH105 (p.f. 99°C)								
Cera de Carnauba (p.f. 82°C)	-	-	-	-	-	-	1	-
25 Cera de abejas (p.f. 65,5°C)	-	-	-	-	-	-	-	1
Misceláneos hasta 100								

Las alturas de espuma en mm son las siguientes:



<u>Producto</u>	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
<u>Temperatura</u>								
30°C	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	101,6	152,4
50°C	50,8	50,8	12,7	12,7	12,7	25,4	152,4	152,4
70°C	288,6	288,6	38,1	12,7	12,7	101,6	228,6	254
90°C	304,8	304,8	288,6	152,4	127	127	304,8	304,8

Esto demuestra la falta de efecto de la cera de parafina de bajo punto de fusión (52°C) y de incluso de ceras de ésteres de alto punto de fusión, como depresivos del espumado en el lavado. Se muestra el efecto mejorado de las ceras microcristalinas (MOBIL) con punto de fusión incrementado. La cera Fischer-Tropsch es eficaz pero menos que la cera microrcristalina.

Ejemplo 13

(a) Se preparan los siguientes productos (cera en zwitteriónico/no iónico), disolviéndose la cera en el no iónico y añadiéndose a la mezcla del triturador. Se ensayan como en el ejemplo 10.

<u>Productos</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Dobanol 45-E-7	6	6
0,14.8 alquildimetilamonio hidroxipropanosulfonato	6	6
Tripolifosfato sódico	28	28
NaCMC	0,5	0,5
Silicato sódico	7	7
Sulfato sódico	13	8
Perborato sódico	25	25
Shell 185/190	-	5
Humedad	10	10
Misceláneos hasta 100		

Las alturas de espuma en mm son las siguientes:

<u>Producto</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
<u>Temperatura</u>		
30°C	101,6	12,7
50°C	139,7	50,8
70°C	228,6	76,2
90°C	304,8	152,4

(b) Las composiciones dadas a continuación se usan para lavar naturalmente ropa sucia en una máquina de lavado Miele 421 en agua de 18°H (258 ppm como CaCO<sub>3</sub>) en el ciclo de "lavado en ebullición" usando 70 g de producto en el prelavado y 140 g en el lavado principal.

<u>Composición</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dobanol 45-E-7	8	8
C <sub>14.8</sub> alquil dimetil amonio hidroxy propano sulfonato	4	4
Shell Microwax 185/190	-	2
Sulfato sódico	13	11

Resto igual que las composiciones A y B del ejemplo 13 (a).

Durante el periodo de calentamiento, las alturas de espuma en la ventana son las siguientes:

	<u>D</u>
30 minutos	6 cms
35 minutos	10 cms
40 minutos	12 cms
50 minutos	15 cms
55 minutos	17 cms

Composición C sobreespumada

Ejemplo 14.

Se efectuan ensayos de lavado, usando ropa doméstica sucia, en una máquina de lavado Miele 416 empleando un ciclo de

lavado y lavado principal ("lavado en ebullición").

Se emplean las siguientes composiciones:

Composición	A	B	C	D
LAS	-	-	8	8,5
5 Dobanol 45-7	15	15	-	-
Sebo AE <sub>11</sub>	-	-	2	1,5
Acido graso	-	-	3,5	2
Cera	2	-	-	-
Tripolifosfato sódico	45	45	32	66
10 Silicato sódico	5	5	6	-
Sulfato sódico	19	21	8	9
Perborato sódico	-	-	25	-
Carboximetilcelulosa	1,5	1,5	1	1,5
Humedad	10	10	12	9
15 Componentes menores	2,5	2,5	2,5	2,5

Usando las composiciones indicadas en el prelavado y en el lavado principal, se registran las espumas generadas en el lavado principal durante el periodo de calentamiento y en el lavado.

20 Composición de prelavado (peso) A-(100 g) B-(100 g) D-(100 g);

Composición de lavado principal C-(125 g) C-(125 g) C-(125 g);

25 Nivel de espuma en la ventana de la máquina

a 70°C	0	-	-
80°C	-	3 cms	-
85°C	3,5 cms	2 cms	6,2 cms
90°C	9,9 cms	22 cms	11,5 cms

30 En experimentos repetidos, se observan espumas excesi-

vas como más abajo se indica, proporcionando las cifras el porcentaje de experimentos en los cuales se observan los grados establecidos de sobreespumado.

	Ventana casi llena de espuma	nada	8 %	18 %
5	Distribuidor de producto lleno de espuma	"	33 %	11 %
	Sobreespumado	"	25 %	11 %

Ejemplo 15.

Se comparan las propiedades de limpieza de las siguientes composiciones A y B:

	<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
10	Dobanol 45-E-7	6	6
	C <sub>14.8</sub> alquil dimetil amonio hidroxipropano sulfonato	6	6
	Chell Microwax 185/190	2	0
15	Sulfato sódico	4	6
	Tripolifosfato sódico	36	36
	Silicato sódico	7	7
	Sodio	25	25
	CMC sódica	0,5	0,5
20	Humedad	10	10
	Misceláneos	3,5	3,5

Se divide ropa naturalmente sucia (lotes familiares de 3,60 kg) en dos lotes de 1,80 kg ensuciados en la forma más igualada posible. Se lavan en agua de 18°C (258 ppm como CaCO<sub>3</sub>) en el ciclo de "lavado en ebullición" de una máquina de lavado Lavamat, junto con muestras de ensayo de géneros artificialmente ensuciados (suciedad facial, sombra de ojos, lápiz de labios, tinta de bolígrafo, aceite de motor sucio, maquillaje, manchas de té, sangre, sobre géneros de algodón y de poliéster/algodón). Se usan 70 g de producto en el prelavado, 140 g en el lavado

principal. Los ensayos se efectúan cinco veces (con distintos lotes de ropa). La limpieza de las muestras de ensayo por el producto A en comparación con el producto B se evalúa por examen de las muestras de ensayo, bien visualmente mediante comparaciones por parejas o bien mediante mediciones de reflectancia tal y como sea adecuado para la suciedad en cuestión. No pudo detectarse ninguna diferencia significativa en la limpieza de los dos productos, tanto global como sobre cualquier combinación particular de suciedad/género.

Ejemplo 16.

Se lavan lotes familiares ensuciados de forma natural con una máquina de lavado Miele 416S usando el ciclo de "lavado en ebullición" en agua de 18<sup>o</sup>H (258 ppm como CaCO<sub>3</sub>). Se emplean 100 g de composición detergente en la etapa de prelavado, 125 g en el lavado principal. Las composiciones ensayadas consisten en:

<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Dobanol 45-7	10	10
Tripolifosfato sódico	30	30
Silicato sódico	3	3
Sulfato sódico	13	14,4
Perborato sódico	32	32
Shell Microwax 185/190	1,4	Nada
Humedad y menores	Balance hasta 100	Balance hasta 100

La altura de espuma en la ventana de la máquina con la composición A es la siguiente:

30-85 <sup>o</sup> C	Nada
90 <sup>o</sup> C	4,4 cms

La composición B proporciona al menos 20 cms a 90<sup>o</sup>C, con un alto riesgo de sobreespumado.

REIVINDICACIONES

5 1º.- Procedimiento para preparar una composición de-  
tergente granular cargada, caracterizado porque una cera sustan-  
cialmente insoluble en agua o una mezcla de ceras, teniendo di-  
cha cera o mezcla un punto de fusión del orden de 35 a 125°C y  
un índice de saponificación inferior a 100 %, se disuelve en,  
o se funde con, parte o la totalidad de un detergente orgánico  
10 sintético no iónico, a continuación se combina la mezcla resul-  
tante con un componente detergente orgánico sintético zwitteri-  
nico o aniónico, o una mezcla de cualquiera de estos, y con uno  
o más aditivos inorgánicos u orgánicos de detergencia.

15 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque se mezcla de 10 a 70 % en peso de una o más sa-  
les aditivas inorgánicas u orgánicas de detergencia.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-  
terizado porque se mezcla de 20 a 50 % en peso de una o más sa-  
les aditivas inorgánicas y orgánicas de detergencia.

20 4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones anteriores, caracterizado porque las sales aditivas se  
eligen entre carbonatos, bicarbonatos, boratos, fosfatos, poli-  
fosfatos, silicatos, sulfatos, aminopoliacetatos solubles en  
agua, policarboxilatos y polifosfonatos, de metales alcalinos.

25 5º.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-  
terizado porque el aditivo se elige entre tripolifosfato sódico,  
nitroacetato sódico, melitato sódico, citrato sódico y car-  
bonato sódico.

6º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones anteriores, caracterizado porque la cera tiene un pun-  
to de fusión no superior a 115°C.

30 7º.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracte

rizado porque la cera tiene un punto de fusión en la gama de 65 a 100°C.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque la cera tiene un peso molecular en la gama de 400 a 1.000.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3, 6, 7 ú 8, caracterizado porque se mezcla de 0,02 a 5 % en peso de cera.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la cera se elige de ceras microcristalinas, petrolato opcionalmente oxidado, ceras de Discher-Tropsch opcionalmente oxidadas, ceras de montana, ceras de tierra, ceras de abejas, cera de carnauba y cera de candelilla.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque se mezcla 0,2 a 1,5 % en peso de dicha cera.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque no se mezcla más de 2 % de detergente aniónico en peso de la composición total.

20 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque no se mezcla más de 1,5 % en peso de detergente aniónico.

25 14.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque se mezcla de 0,2 a 8 % en peso de una cera hidrocarbonada sustancialmente insoluble en agua o mezcla de las mismas, opcionalmente junto con una proporción menor de una cera de éster, teniendo dicha cera o mezcla un punto de fusión en la gama de 50 a 115°C y un índice de saponificación de no más de 60.

30 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la cera se elige entre ceras microcristalinas,

ceras Fischer-Tropsch, cera de parafina y mezclas de las mismas, las cuales pueden estar opcionalmente oxidadas, y opcionalmente mezcladas con menores cantidades de ceras de éster, teniendo dicha cera o mezcla un punto de fusión no menor de 50°C y un índice de saponificación no mayor de 60.

16.- Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque se mezcla de 0,5 a 6 % en peso de dicha cera.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se mezcla de 1 a 3 % en peso de dicha cera.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque dicha cera tiene un punto de fusión de 95°C, aproximadamente.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque dicha cera tiene un índice de saponificación no mayor de 10.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado porque el componente detergente orgánico contiene un detergente no iónico y más de 50 % en peso de detergente aniónico, y dicho componente de cera se disuelve en, o se funde con, parte o la totalidad del detergente no iónico.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho detergente no iónico con el cual la cera se asocia es un alcohol C<sub>16-18</sub> con 9 a 12 proporciones molares de óxido de etileno.

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla de 10 a 30 % en peso de detergente orgánico.

23.- Procedimiento para preparar una composición detergente granular, tal y como queda sustancialmente descrito

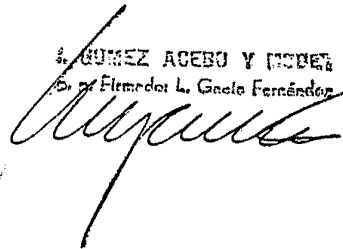
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 51 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 OCT. 1976

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y COMPA  
D. de Fomento L. Gacete Fernández



5

