

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ 437.284	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	⑭ 30-4-75	

P.- 60.362
U.S. Serial
No. 467.688

PATENTE DE INVENCION

⑲ PRIORIDADES:	⑳ NUMERO	㉑ FECHA	㉒ PAIS
	467.688	7-5-74	EE.UU.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	

④④ TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DETERGENTES SECADAS POR PULVERIZACION QUE CONTIENEN SILICATOS DE ALUMINIO".

⑦① SOLICITANTE (S)

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

300 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10022, Estados Unidos de América.

⑦② INVENTOR (ES)

Bao-Ding Cheng.

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG



- 4

Un aspecto de esta invención se refiere al la
vado doméstico de ropas, utilizando máquinas de lavado
automáticas y empleando un agua para lavado que contiene
dispersado en ella un tamiz molecular de silicato de alu
5 minio y metal alcalino insoluble en agua finamente divi-
dido y un detergente aniónico, preferiblemente con un si
licato de metal alcalino y un detergente no iónico, al
mismo tiempo. Se ha encontrado que combinaciones de un ta
tamiz molecular y aditivos mejoradores de detergencia solu-
10 bles en agua, con cantidades relativamente grandes de si
licato de sodio dan resultados especialmente satisfacto-
rios. Una sal mejoradora añadida particularmente adecua-
da para uso en tales composiciones es el 2-oxa-1,1,3-pro
pano-tricarboxilato trisódico, cuyo efecto, en combina-
15 ción con el tamiz molecular y silicato de sodio, se ha en
contrado que supera al del tripolifosfato pentasódico. Así,
una composición particular preferida (p.ej., para uso en
máquinas de lavado que contengan agua con 150 partes por
millón de dureza a una concentración del 0,15%) contiene
20 10% de tridecibenceno-sulfonato, 20% de tamiz molecular,
15% de silicato de metal alcalino (proporción $Me_2O:SiO_2$ de
1:2,35), 15% de 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato de me
tal alcalino, 2% de detergente no iónico, 0,5% de carbo
ximetilcelulosa sódica, y el resto de sulfato de sodio y
25 agua. En otras realizaciones, en las que fosfato y NTA no



son perjudiciales, el 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico (TOPT) preferido se reemplaza totalmente o en parte (p.ej., 1/3 ó la mitad del mismo) por tripolifosfato pentasódico (TPP) o por nitrilotriacetato trisódico (NTA), dando el último resultados particularmente satisfactorios.

Se ha encontrado que un aumento en la cantidad de detergente aniónico permite una disminución correspondiente en la cantidad de silicato de sodio. Por ejemplo, un aumento de 10% a 15% proporciona una mejora acusada aun cuando la proporción de silicato de sodio se reduzca correspondientemente de 20% a 15%, con proporciones inalteradas de tamiz molecular (p.ej., 30%) y de los otros constituyentes (p.ej., 2% de detergente no iónico, 0,5% de carboximetilcelulosa sódica y 35% de sulfato de sodio).

En lugar del alcoholbenceno-sulfonato puede utilizarse un detergente de olefin-sulfonato, p.ej., de 15 a 18 átomos de carbono, u otro detergente aniónico adecuado, preferiblemente como una sustitución parcial solamente.

En general, en las composiciones de esta invención la proporción de silicato de sodio es al menos aproximadamente la mitad de la proporción de tamiz molecular (basada en el peso en seco) y al menos aproximadamente igual o mayor que la proporción de detergente orgánico.

- 4 JUN. 1945



5 Se encuentra también que el uso de tales proporciones ma
yores de silicato de sodio, de acuerdo con esta invención,
proporciona aguas para lavado en las que el tamiz molecu-
lar finamente dividido está suspendido de un modo más es-
table, y mejora así la desfloculación de la suciedad cons-
tituida por partículas.

10 Es una práctica convencional, cuando se utili-
zan máquinas de lavado automáticas del tipo empleado en
los Estados Unidos, utilizar composiciones detergentes en
una concentración de aproximadamente 0,15% en el agua pa-
ra lavado. Para uso en tal concentración, la proporción de
silicato de sodio en las formulaciones de esta invención
15 está comprendida dentro del intervalo que va desde aproxi-
madamente 12 a 25%, preferiblemente entre aproximadamente
15 a 20%, y la proporción de tamiz molecular está compren-
dida dentro del intervalo de aproximadamente 15 a 35%, pre-
feriblemente entre aproximadamente 20 y 30%, mientras que
la proporción de detergente aniónico está comprendida pre-
feriblemente dentro del intervalo de aproximadamente 10 a
20 20%, más preferiblemente entre aproximadamente 10 y 15%.
Sin embargo, los pesos de diversos componentes pueden ser
tales que el detergente aniónico orgánico sintético (con
inclusión de los jabones) puede representar al menos apro-
ximadamente 5%, el tamiz molecular puede representar apro-
25 ximadamente 15 a 45% (siendo su proporción mayor que la



del detergente aniónico), el contenido de silicato puede ser hasta casi igual al del tamiz molecular, el TOPT puede ser desde la mitad al doble del silicato, y el detergente no iónico puede ser hasta los 2/3 del peso de tamiz molecular, mientras que todavía se obtiene un producto que cluye libremente.

Una formulación detergente particularmente satisfactoria contiene aproximadamente 10% de alcoholbencenosulfonato de sodio lineal, 2% de detergente no iónico, 1% de jabón, 24% de tamiz molecular, 15% de silicato de sodio, aproximadamente 0,5 a 1% de carboximetilcelulosa sódica y el resto de sulfato de sodio y agua (junto con cantidades pequeñas de abrillantadores ópticos y coadyuvantes convencionales en cantidades relativamente pequeñas). Otra composición detergente de comportamiento excelente es similar en lo que se refiere a los otros componentes, pero contiene 20% de silicato de sodio y 30% de tamiz molecular. En una forma preferida, la proporción en peso de silicato de sodio a tamiz molecular (sobre una base anhidra, como es habitual) está comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 0,5:1 a 0,8:1, y más preferiblemente desde aproximadamente 3:5 a 3:4. El silicato, preferiblemente silicato de sodio, tiene una proporción $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:2 a 1:3,2, preferiblemente de 1:2,0 a 1:2,4, p.ej., 1:2,35.

- 4 JUN 1975

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar adicionalmente esta invención. En esta solicitud, todas las proporciones están dadas en peso a no ser que se indique otra cosa.

5

EJEMPLOS 1-7

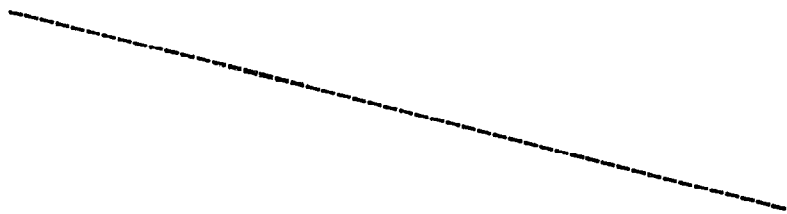
10

15

20

25

En los Ejemplos tabulados a continuación, las composiciones se añaden al agua (p.ej., agua de 150 partes por millón de dureza que tiene una proporción iónica Ca:Mg de 3:2) utilizada para el lavado de ropas en una cantidad de 1,5 gramos de la composición por cada litro de agua. Una temperatura adecuada para el lavado es, por ejemplo, de aproximadamente 50°C; y el período para el lavado con agitación antes de la centrifugación (es decir, antes de centrifugar para eliminar el agua de lavado, con anterioridad al aclarado) es aproximadamente de 10 minutos. Se utiliza una carga de lavado típica, tal como 3,5 kilogramos, de ropa sucia mezclada (algodones, poliésteres y mezclas), y los lavados se realizan durante los períodos de tiempo usuales, p.ej., 15 minutos para un ciclo de máquina de 30 minutos.



25.5.75

25 20 15 10 5

EJEMPLO Nº

1 2 3 4 5 6 7

PORCENTAJES

Alcoholbencenosulfonato (1)
 Olefin-sulfonato (2)
 Tamiz molecular (3)
 Silicato de sodio (4)
 2-Oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico
 TPP (5)
 NTA (6)
 Detergente no iónico (7)
 CMC (8)
 Sulfato de sodio
 pH del agua para lavado

10 10 10 10 10 10 10
 30 20 20 20 30 30 30
 20 15 15 15 15 20 20
 15 15 15 15 15 20 20
 2 2 2 2 2 2 2
 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5
 35 35 35 35 35 35 35
 9,2 9,3 9,3 9,3 9,1 9,2 9,2



Notas:

(1) Alcohilbencenosulfonato de sodio lineal que tiene un término medio de aproximadamente 13 (específicamente 12,8) átomos de carbono en la cadena de alcohol. La distribución de longitudes de la cadena (en peso) es como sigue:

Nº. de átomos de carbono en la cadena:	10	11	12	13	14
Porcentaje:	3,2	11,1	15,8	38,4	31,5

La distribución (en peso) de la posición, en la cadena carbonada, del anillo aromático, es como sigue:

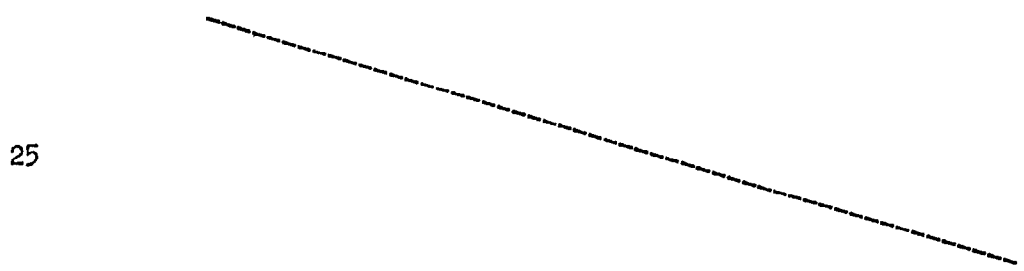
Posición en la cadena carbonada:	2	3	4	5	6 y 7
Porcentaje:	16,8	14,3	17,2	26,1	25,6

(2) Olefinsulfonato de sodio obtenido a partir de una mezcla de olefinas que contiene 78% de alfa-olefinas, de 7 a 8% de olefinas internas, de 14 a 15% de olefinas que tienen un grupo =CH₂ colgante (es decir, que tienen un grupo vinilideno) y 0,1% de parafinas, mezcla que contiene 1,7% de olefinas C₁₂, 65% de olefinas C₁₄, 33,2% de olefinas C₁₆ y 0,1% de olefinas C₁₈. La reacción se lleva a cabo de un modo convencional: la olefina se sulfona con SO₃

-4 JUL 1975

fuertemente diluido con aire, utilizando ligeramente más de 1 mol de SO₂ por cada mol de olefina; la mezcla ácida resultante se alcaliniza con un exceso de NaOH acuoso, convirtiéndose así los ácidos alquenil-sulfónicos, formados durante la sulfonación, en las correspondientes sales de sodio, y la mezcla alcalina resultante se calienta a una temperatura elevada (p.ej., 170°C) a una presión superior a la atmosférica para convertir las sulfonas, formadas durante la sulfonación, en los correspondientes hidroxialcanosulfonatos y alquénilsulfonatos de sodio.

(3) Tamiz molecular tipo 4A que contiene 21% de humedad (las proporciones de tamiz molecular en los ejemplos que anteceden están dadas sobre una base anhidra, esto es, que en el Ejemplo 1 la proporción de tamiz molecular que contiene humedad añadida actualmente es de 38,0%), y que tiene un diámetro medio de partícula de 6,4 micras. Todas las partículas son menores de 28,7 micras de diámetro, el 98% son menores de 14,4 micras, el 94% son menores de 11,0 micras, el 69% son menores de 7,6 micras, y el 15% son menores de 4,1 micras. Los máximos de difracción de rayos X del tamiz molecular son como sigue:





5
10
15
20
25

Angulo (2 θ):	7,2	10,2	12,5	16,18	21,72	24,00
a :	12,267	8,664	7,075	5,473	4,088	3,704
I/I ₀ (%) :	100	85	46	35	60	89



Angulo (2 θ):	26,18	27,18	29,98	34,22
a :	3,400	3,278	2,978	2,618
I/I ₀ (%) :	28	77	88	61



1075

(4) Proporción $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,35, añadida en forma de solución acuosa.

(5) Tripolisfosfato pentasódico.

5 (6) Nitrilotriacetato trisódico (añadido como la sal monohidratada, pero las proporciones dadas están expresadas sobre base anhidra).

10 (7) "Neodol 45-11", producto de la reacción de 11 moles de óxido de etileno y 1 mol de una mezcla de alcoholes primarios normales de cadena recta de 14 a 15 átomos de carbono, teniendo dicha mezcla un promedio de aproximadamente 14-15 átomos de carbono (p.ej., 14,5). (Este producto se puede añadir en el mezclador o, en una realización preferida de la invención, dicho producto se puede pulverizar posteriormente sobre las bolitas producidas con el resto de la formulación o se puede añadir en parte en el mezclador y en parte después del secado por pulverización u otra formulación del resto de la composición).

15 (8) Carboximetilcelulosa sódica, de calidad convencional para detergentes.

20 Las composiciones que anteceden se obtienen en forma de esferas o bolitas huecas mediante secado por pulverización. En la preparación de una mezcla para el secado por pulverización, se mezcla una suspensión acuosa del alcoholbencenosulfonato u otro detergente con un silicato de sodio acuoso, se añaden abrillantadores ópticos, carboxi-

25



metilcelulosa sódica, sulfato de sodio, detergente no
iónico, jabón, y el tamiz molecular (que contiene de 18
a 27% de agua, p.ej., 20%), todo ello mientras se agita
de un modo convencional en un mezclador. El contenido de
5 humedad de la mezcla del mezclador es aproximadamente 50%,
pero en modificaciones del método puede ser de 35 a 70%.
La mezcla, a una temperatura elevada de 50 a 90°C, p.ej.,
de 65°C, se pulveriza luego en aire caliente (p.ej., en
contracorriente en una torre de pulverización con aire ca
10 liente que tiene una temperatura de 100°C a 400°C, p.ej.,
de 230°C) en condiciones tales que las bolitas huecas re
sultantes tienen un contenido de humedad de aproximada-
mente 3 a 15%, preferiblemente de 4 a 10%.

Sobre las superficies de las bolitas huecas ob
15 tenidas se pulveriza 2% adicional, en todos los casos, del
mismo detergente no iónico en forma fundida, mientras que
se voltean las bolitas en un tambor giratorio. Todos los
productos obtenidos, antes y después de la adición de es
te detergente no iónico, son detergentes satisfactorios pa
20 ra servicio severo cuando se ensayan en máquinas de lava-
do domésticas con ropa sucia mezclada, utilizando agua con
150 partes por millón de dureza, pero las composiciones
que contienen una mayor cantidad del ingrediente no iónico
son generalmente mejores.

25 Los tamices moleculares preferidos son tamices



1975

moleculares del Tipo 4A. Las formas de sodio (y de potasio) de los tamices de Tipo A son bien conocidas. Véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 2.882.243, que los describe como zeolita A. La forma hidratada que contiene agua del tamiz molecular es preferiblemente la forma que se incorpora en la composición detergente. Los tamices moleculares son preferiblemente de tamaño de partícula fino, tales como cristales cúbicos que tienen diámetros de partícula medios inferiores a 8 micras, p.ej., de 0,5, 1, 2, 4 ó 6 micras. La fabricación de tales cristales es bien conocida en la técnica. Preferiblemente, los cristales de zeolita A hidratada que se forman en el medio de cristalización (tal como un gel de aluminosilicato de sodio amorfo hidratado) se utilizan sin la deshidratación a temperatura elevada (calcínación, p.ej., hasta 2 a 3% de contenido de agua) que se practica normalmente en la preparación de tales cristales para uso como catalizadores (p.ej., catalizadores de craqueo); es decir, que en la práctica preferida de la invención los tamices moleculares se utilizan en condición completamente o casi completamente no deshidratada, tal como se obtiene cuando se separan los cristales por filtración, lavado con agua y secado de los mismos en aire de tal modo que su contenido de agua sea aproximadamente del 20%. Se ha encontrado también que la efectividad de un tamiz molecular que ha sido calcinado pue

- 4 JUN 1975

de incrementarse de modo importante por remojado del mismo en agua (p.ej., agua desionizada a la temperatura ambiente) y secado posterior en aire a, por ejemplo, la temperatura ambiente o a 110°C, dando un producto que tiene un contenido de agua de aproximadamente 20%. En general, es preferible utilizar un tamiz molecular cuya velocidad de retención de ion calcio sea tal que cuando se ponen 375 partes por millón (base anhidra) del tamiz molecular en agua a 45°C que contiene 40 partes por millón de ion calcio disuelto, mientras que se agita enérgicamente, el contenido de ion calcio disuelto en el agua se reduce a menos de aproximadamente 8 partes por millón, preferiblemente a menos de 3 partes por millón, en 5 minutos. Más preferiblemente, la velocidad de retención de ion calcio es tal que se observa también un efecto apreciable en el transcurso de 2 minutos, siendo preferiblemente el contenido de ion calcio disuelto en dicho momento menor que 12 partes por millón, y lo más preferiblemente menor que 3 partes por millón.

En el ensayo que antecede para la velocidad de retención de ion calcio, el agua es agua desionizada en la que se ha disuelto cloruro cálcico (por ejemplo, 110 partes por millón de CaCl_2 para proporcionar 40 partes por millón de ion Ca). La agitación puede llevarse a cabo en un vaso de precipitados de 250 ml con un imán revestido de vidrio

- 4 JUN 1975



como elemento agitador (estando colocado el vaso de precipitados, por ejemplo, sobre un tipo de placa caliente Corning provista de un motor de agitación magnética, ajustado para una velocidad moderada). Se inicia la cuenta
5 del tiempo tan pronto como se añade el tamiz molecular al agua. En momentos predeterminados (p.ej., 2 minutos y 5 minutos) se toma una muestra del agua y las partículas de tamiz molecular dispersadas en dicha muestra se separan inmediatamente por filtración a vacío (procedimiento
10 éste que requiere hasta aproximadamente 10 segundos en total). La muestra de agua filtrada puede analizarse entonces en cuanto a su contenido de calcio (tal como por un método normalizado de valoración con EDTA).

Las composiciones pueden contener carbonato de sodio para proporcionar una alcalinidad adicional o bien
15 como carga (en lugar de sulfato de sodio) o como vehículo para ingredientes líquidos, pastosos o sólidos blandos (o para cualquier combinación de estos u otros fines) que puedan existir en tales composiciones. Es sabido que las
20 composiciones detergentes que contienen carbonato de sodio tienden a formar carbonato de calcio insoluble en el agua para lavado lo que puede conducir a una rigidez indeseable ("acartonamiento") de las telas lavadas debido a la interacción del agua dura con el carbonato de sodio. Esta
25 tendencia se ve inhibida en gran parte o eliminada sustan

cialmente en las composiciones que contienen el tamiz molecular. Tales composiciones, calculadas para ser utilizadas en concentraciones de aproximadamente 0,15% en el agua para lavado, pueden ser las de los Ejemplos 1-7, pero pueden contener también 10, 15, 20, 25 ó 30%, o más, de carbonato de sodio (esto es, concentraciones correspondientes a un contenido de carbonato de aproximadamente 80, 130, 170, 210 ó 260 partes por millón o más, en el agua para lavado). La totalidad, o una parte del carbonato de sodio de la composición puede mezclarse previamente en forma de polvo seco con el detergente no iónico líquido, pastoso o céreo (tal como Neodol 45-11) para formar partículas que fluyen libremente que pueden añadirse posteriormente a las bolitas secadas por pulverización que fluyen libremente y que constituyen el resto de la composición detergente, pero en muchos casos se prefiere mezclar (p.ej., por pulverización) el mismo detergente no iónico, en forma líquida, con las bolitas secadas por pulverización o ahuecadas de cualquier otro modo mientras que se voltean éstas en el tambor giratorio. Proporciones de 2, 4 ó 6% del detergente no iónico se pueden añadir posteriormente a las bolitas secadas por pulverización obtenidas a partir de una mezcla detergente preparada en un mezclador que contiene carbonato de sodio, que produce una composición que tiene características de flujo satisfactorias a



5 pesar de su contenido bastante alto de detergente no iónico. Se ha encontrado que la formación de carbonato de calcio insoluble en soluciones que contienen carbonato de sodio se ve inhibida por la presencia del tamiz molecular y, por ello, está comprendido también dentro del alcance más amplio de este aspecto de la invención (que se refiere al uso de carbonato de sodio) reducir la cantidad de silicato de sodio cuando se emplea carbonato. La proporción de carbonato de sodio presente en el producto será por lo general menor que la proporción de tamiz molecular.

15 En la realización de la invención en la que se mezcla previamente polvo de carbonato de sodio con el detergente no iónico, después de lo cual la mezcla se incorpora al resto del producto, la proporción en peso del detergente no iónico al carbonato de sodio puede ser hasta aproximadamente 1:1, tal como aproximadamente 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,5:1, 0,7:1 y 0,9:1. El carbonato de sodio puede ser sustancialmente anhidro y puede encontrarse en forma de un polvo fino de aproximadamente 2 a 10 ó 20 micras de diámetro medio de partícula, las cuales se pueden mezclar simplemente de modo mecánico con el detergente no iónico que recubre y/o aglomera las partículas de carbonato de sodio (p.ej., para formar aglomerados que son aproximadamente del mismo tamaño que las bolitas se-

- 4 JUN 1975

cañas por pulverización).

El empleo de carbonato de sodio se ilustra en los Ejemplos 8-28 siguientes:

5

EJEMPLOS 8-14

Se repiten los ejemplos 1-7, excepto que las formulaciones contienen 20% de carbonato de sodio (añadido en forma anhidra en lugar de una parte del sulfato de sodio). Las composiciones se secan por pulverización (a partir de una mezcla acuosa de la totalidad de los ingredientes de las mismas) para formar bolitas huecas que fluyen libremente, las cuales pueden mezclarse luego con el detergente no iónico como se ha descrito. Los productos son detergentes satisfactorios para servicio severo, con características tales que fluyen libremente.

10

15

EJEMPLOS 15-21

20

Se repiten los ejemplos 8-14, excepto que el detergente no iónico adicional se incorpora en el mezclador en lugar de ser pulverizado posteriormente sobre las bolitas secadas por pulverización. Algo del detergente no iónico se escapa en forma de penacho (se pierde por el extremo superior de la torre de pulverización), durante el secado, y los productos son detergentes menos efectivos

25



debido a tales pérdidas.

EJEMPLOS 22-28

5 Se repiten los ejemplos 1-7, secándose por pulverización las composiciones a partir de una mezcla acuosa de todos los ingredientes de las mismas para formar bolitas que fluyen libremente pero que no tienen detergente no iónico incorporado posteriormente a las mismas. Se mezclan mecánicamente 6 partes de polvo de carbonato de sodio anhidro y 5 partes del mismo detergente no iónico para formar una mezcla granular que fluye libremente de partículas aglomeradas, y los gránulos resultantes se añaden luego a las bolitas secadas por pulverización en cantidades que llevan el contenido de detergente no iónico de los productos resultantes a aproximadamente 5%, después de lo cual los productos se pueden mezclar con un 2% adicional del mismo detergente no iónico. (La palabra "mezclado" incluye la pulverización posterior y el volteo en el tambor giratorio).

10

15

20

Se ha encontrado también, de modo inesperado, que las bolitas secadas por pulverización que fluyen libremente de las composiciones detergentes que contienen los tamices moleculares, pueden soportar cargas mayores de detergente no iónico pulverizado sobre ellas del que pueden soportar las mezclas de polvo de componentes detergentes.

25



tes, aun cuando se emplearán normalmente cargas menores. Esto se ilustra en el Ejemplo 29 a continuación. Así, ta les composiciones pueden contener aproximadamente 15 a 45% (p.ej., aproximadamente 20, 30 ó 35%) del tamiz molecular junto con un detergente aniónico, usualmente pre sente en una cantidad que es al menos del 5% (tal como 10 ó 15%), pero que generalmente es menor que la cantidad de tamiz molecular. La proporción de detergente no iónico en la composición puede ser baja, por ejemplo del 2%, o alta (tal como del 20% en el Ejemplo 29, o más) o intermedia (p.ej., 3, 4, 5, 8 ó 10%); por lo general será menor que aproximadamente los dos tercios de la proporción de tamiz molecular. Se apreciará que la adición posterior del detergente no iónico hace que sea posible llevar a cabo el secado por pulverización con una pequeña cantidad, o ninguna, del detergente no iónico presente (y por tanto con poca o ninguna "formación de penacho" en el escape de la torre de secado por pulverización). Está comprendido también dentro del alcance más amplio de este aspecto de la invención el añadir posteriormente, de modo análogo, otros materiales adherentes (tales como aditivos aceitosos o céreos activos durante el lavado) en lugar de la totalidad o de una parte del detergente no iónico.

EJEMPLO 29

(a) Se prepara una composición detergente de



- 4

la composición aproximada siguiente, mediante secado por pulverización de los ingredientes que se citan, a partir de una suspensión acuosa de los mismos: 10% de alcohilben
5 cenosulfonato de sodio lineal (como en el Ejemplo 1); 2% de detergente no iónico (Alfonic 1618-65); 1% de jabón (ja
bón de sodio de 80% de ácidos grasos de sebo y 20% de áci-
dos grasos de aceite de coco); 33% de tamiz molecular del
Ejemplo 1; 7% de silicato de sodio proporción $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$
de 1:2,4); 0,5% de carboximetilcelulosa sódica; 4% de agua
10 (aparente); 0,8% de una mezcla de abrillantadores ópticos; estando constituido el resto por sulfato de sodio. El sili-
cato de sodio se suministra a la mezcla como una suspensión acuosa; el tamiz molecular se suministra a la mezcla en for-
ma hidratada (esto es, en forma de un polvo que contiene
15 aproximadamente 20% de humedad). El contenido de agua apa-
rente de 4% es el determinado por adición de un disolvente hidrocarburado (Skelly V) y separación del agua por desti-
lación a 116-143°C; el contenido total de agua es aproxima-
damente 8% cuando se determina con un analizador de humedad
20 DuPont, utilizando una temperatura de deshidratación de
160°C ó 200°C.

Se encuentra que las bolitas huecas resultantes secadas por pulverización tienen forma generalmente esféri-
ca; cuando se observan con el microscopio electrónico para
25 examen minucioso, se ve que las partículas de tamiz mole-

cular están concentradas internamente, esto es, cerca de las paredes interiores de las bolitas.

5 Se vierten gradualmente 11 gramos de detergente no iónico fundido (Neodol 45-11) sobre 50 gramos de las bolitas secadas por pulverización a la temperatura ambiente mientras que se agita la mezcla. El producto resultante es una mezcla granular que fluye libremente y que retiene su forma granular cuando se coge entre los dedos una masa de las partículas. (En contraste, cuando se añade la misma cantidad de detergente no iónico fundido a bolitas de un detergente convencional secadas por pulverización que contienen aproximadamente 33% de tripolifosfato pentasódico en lugar del 32% aproximado de tamiz molecular, el producto resultante es aglutinante y forma un terrón coherente cuando se presiona entre los dedos.) El producto granular contiene (por cálculo) aproximadamente 8% de alcohol bencenosulfonato de sodio, aproximadamente 20% de detergente no iónico y aproximadamente 27% de tamiz molecular, y es un detergente satisfactorio. Se obtiene un producto efectivo similar cuando se utiliza la forma correspondiente de potasio del tamiz molecular en lugar de una parte o de la totalidad de la forma de sodio. Puede hacerse también un cambio similar en el catión del silicato sin dificultad.

25 (b) Se repite el ejemplo 29(a) excepto que la



proporción de tamiz molecular se reduce a aproximadamente 25%, la proporción de silicato de sodio se aumenta a aproximadamente 15%, y la proporción de sodio-carboximetilcelulosa se aumenta a aproximadamente 1%.

5 El producto resultante del vertido de 11 gramos de detergente no iónico fundido sobre 50 gramos de bolitas secadas por pulverización es un tanto adherente o aglutinante y no fluye tan libremente como se desearía, pero
10 cuando la proporción de detergente no iónico fundido añadido se reduce a 5 gramos (para 50 gramos de bolitas secadas por pulverización) el producto es una composición detergente granular que fluye libremente.

(c) Se repite el ejemplo 29(a) excepto que la proporción de tamiz molecular se reduce a aproximadamente
15 30%, la proporción de alcoholbencenosulfonato se aumenta a aproximadamente 15%, la proporción de silicato de sodio se aumenta a aproximadamente 20% y la proporción de sodio-carboximetilcelulosa se aumenta a aproximadamente 1%,
20 mientras que la proporción de sulfato de sodio se reduce correspondientemente. Se obtiene un producto detergente granular que fluye libremente.

Los pesos específicos aparentes de las bolitas secadas por pulverización utilizadas en los Ejemplos 29(a), 29(b) y 29(c) son aproximadamente 0,37, 0,33 y 0,31, respectivamente.
25



Como es convencional en la técnica, las composiciones detergentes secadas por pulverización utilizadas en esta invención estarán constituidas generalmente por bolitas de tal tamaño que sustancialmente la totalidad (en peso) pasa a través de un tamiz de 3.360 micras de abertura (todas las aberturas de tamiz que se citan aquí corresponden a Tamices Normalizados en los EE.UU.) y sustancialmente la totalidad (en peso) es retenida por un tamiz de 74 micras de abertura (es decir, que está comprendida entre aproximadamente 0,75 mm, y aproximadamente 3,3 mm de tamaño de partícula). Preferiblemente, la distribución de tamaños de partícula puede estar comprendida entre que aproximadamente la totalidad pase por un tamiz de 1.410 micras de abertura y que aproximadamente la totalidad quede retenida en un tamiz de 149 micras de abertura (esto es, que esté comprendida en tamaño de partícula entre 0,14 mm y 1,5 mm). Otra distribución de tamaños particularmente útil es que no más de aproximadamente 30% quede retenido por un tamiz de 1.190 micras de abertura y no más de aproximadamente 7% pase por un tamiz de 149 micras de abertura. Usualmente la mayor parte del producto secado por pulverización está constituido por bolitas que tienen diámetros de partícula inferiores a 1 mm, preferiblemente inferiores a 0,9 mm. La densidad relativa a granel del producto secado por pulverización es usualmente inferior a aproximadamente 0,8, más generalmente inferior a aproximadamente 0,6, preferiblemente inferior a aproximadamente

- 4 400 1975



0,6 y todavía más preferiblemente al menos de aproximadamente 0,3 y comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a 0,4.

5 Los agentes tensioactivos no iónicos que tienen las propiedades de detergencia más deseables son usualmente líquidos viscosos o sólidos pastosos o adherentes a la temperatura ambiente, tales como los que tienen puntos de fusión inferiores a aproximadamente 40°C y que tienen una volatilidad apreciable en las condiciones del secado industrial por pulverización. Detergentes no iónicos típicos son derivados de polioxietileno y polioxipropileno que se preparan usualmente por adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a compuestos que tienen una cadena hidrocarburada hidrófoba y que con
10 tienen uno o más átomos de hidrógeno activos, tales como alcoholfenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, mercaptanos grasos, aminas grasas, amidas grasas y polialcoholes, p. ej., alcoholes grasos que tienen una cadena alcohólica de 8 a 20, típicamente de 10 a 18 átomos de
15 carbono y etoxilada con un promedio de aproximadamente 3 a 20, típicamente de 5 a 15 unidades de óxido de etileno. Etoxámeros comercialmente asequibles que están comprendidos dentro de esta categoría son NEODOL 45-11, que es un
20 producto de etoxilación (que tiene un promedio de 11 uni
25

dades de óxido de etileno) de un alcohol graso de cadena recta de 14 a 15 carbonos (Shell Chemical Company); NEODOL 25-7, que es un alcohol graso cuya cadena tiene de 12 a 15 carbonos, etoxilado con un promedio de aproximadamente 7 unidades de óxido de etileno; ALFONIC 1618-65, que es un alcohol de 16 a 18 carbonos etoxilado con un promedio de 10 a 11 unidades de óxido de etileno (Continental Oil Company); y Pluronic B-26, que tiene un alcohol de 12 a 13 carbonos eterificado con óxido de etileno y óxido de propileno (BASF-Wyandotte Chemical Company).

La razón de la aptitud excepcional de las bolitas secadas por pulverización producidas con los tamices moleculares para soportar materiales que en caso contrario confieren adherencia tales como agentes tensioactivos no iónicos no se conoce con claridad. Puede ser debida a la estructura de la bolita, o a una superficie interna aumentada debido a la presencia de las pequeñas partículas insolubles del tamiz molecular; véase el interior de la bolita abierta que se ilustra en la FIG. 1 (la cual se ha preparado a partir de una fotomicrografía obtenida con un microscopio electrónico para examen minucioso, estando indicada la escala al lado de la figura, de una bolita secada por pulverización antes de la adición final de detergente no iónico). Cuando se examinan con un microscopio óptico ordinario las paredes de las bolitas resultan ser menos opa-

cas después del tratamiento con un detergente no iónico, lo que indica que el último se ha adsorbido en el material de la bolita. Parece ser también que la presencia de las partículas sólidas insolubles finamente divididas, en particular cuando aquéllas están distribuidas (como un agregado poroso aglutinado) en una gran parte del interior de la bolita, proporciona bolitas que son más resistentes o menos propensas a deformarse bajo presión y por consiguiente tienen menor tendencia a agregarse unas con otras o a interferir su propio flujo. Por esta razón, está comprendido dentro del alcance más amplio de este aspecto de la invención al reemplazar una parte del tamiz molecular por otras partículas sólidas insolubles en agua, preferiblemente de tamaños, formas y características similares, a fin de obtener detergentes análogos para servicio severo que fluyan libremente y que sean efectivos.

Como se ha indicado en los Ejemplos 1-7, por ejemplo, el detergente aniónico puede ser un alcoholbencenosulfonato o un olefinsulfonato. En el alcoholbencenosulfonato, el número de carbonos en el grupo alcoholo puede estar, por ejemplo, comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 10 a 16; preferiblemente, el alcoholo es un radical de cadena recta que tiene una longitud media de aproximadamente 11 a 13 ó 14 átomos de carbono. Preferiblemente, el alcoholbencenosulfonato tiene un contenido

elevado de isómeros de fenilo en posición 3 (o superior) y un contenido correspondientemente bajo (bastante inferior al 50%) de isómeros de fenilo en posición 2 (o inferior); en otros términos, el anillo de benceno está uni
5 do preferiblemente en gran parte a la posición 3 ó a una posición más alta (p. ej., 4, 5, 6 ó 7) del grupo alcohol, y el contenido de isómeros en los que el anillo de ben
ceno está unido a la posición 2 ó 1 es correspondientemente
10 en la Patente de los EE.UU. 3.320.174, concedida a Rubinfeld.

Los detergentes de olefinsulfonatos son bien co
nocidos en la técnica. Por regla general, contienen alqueni
sulfonatos de cadena larga o hidroxialcanosulfonatos
de cadena larga (estando situado el OH en un átomo de car-
15 bono que no está unido directamente al átomo de carbono que lleva el grupo $-SO_3$). Más corrientemente, el detergente
de olefinsulfonato comprende una mezcla de estos dos tipos de compuestos en cantidades variables, frecuentemente
20 junto con disulfonatos o sulfato-sulfonatos de cadena larga. Tales olefinsulfonatos se describen en muchas pa-
tentes, tales como las patentes de los EE.UU. Nos. 2.061.618; 3.409.637; 3.332.880; 3.420.875; 3.428.654 y 3.506.580; en la patente británica Nº 1.139.158; y en el artículo publicado por Baumann y otros en Fette-Seifen-
25 -Arnstrichmittel, Vol. 72, Nº 4, págs. 247-253 (1970). To
das las descripciones arriba mencionadas se incorporan en esta memoria como referencia. Como se indica en dichas pa



-4

tentes y en la bibliografía publicada, los olefinsulfona-
tos pueden obtenerse a partir de alfa-olefinas de cadena
recta, olefinas internas, olefinas en las que la insatu-
ración se encuentra en una cadena lateral de vinilideno
5 (p.ej., dímeros de alfa-olefinas), etc., o más corriente-
mente, a partir de mezclas de tales compuestos, siendo la
alfa-olefina normalmente el constituyente principal. La
sulfonación se lleva a cabo usualmente con trióxido de azu-
fre a presión parcial baja, p.ej., con SO_3 fuertemente di-
10 luido con un gas inerte tal como aire, nitrógeno ó SO_3 ba-
jo vacío. Esta reacción produce por lo general un ácido
alquenil-sulfónico, frecuentemente junto con una sul-tona;
el material ácido resultante se alcaliniza luego por re-
gla general y se trata para abrir el anillo de sul-tona con
15 el fin de formar hidroxialcanosulfonato y alquenil-sulfo-
nato. El número de átomos de carbono en la olefina está
comprendido usualmente dentro del intervalo que va de 10
a 35, más corrientemente de 12 a 20, p.ej., una mezcla
constituida principalmente por C_{12} , C_{14} y C_{16} que tiene un
20 promedio de aproximadamente 14 átomos de carbono o una mez-
cla constituida principalmente por C_{14} , C_{16} y C_{18} que tie-
ne un promedio de aproximadamente 16 átomos de carbono.
Los olefin-sulfonatos preferidos son sales de sodio, pero
está dentro del alcance más amplio de la invención el uti-
25 lizar otras sales solubles en agua tales como sales de am-



nio o de potasio de aquéllos.

El detergente aniónico puede ser un parafinsul
fonato, p.ej., de 10 a 20 átomos de carbono; éstos pueden
ser los parafinsulfonatos primarios obtenidos por reacción
5 de alfa-olefinas de cadena larga y bisulfitos (p.ej., bi-
sulfito de sodio) o parafinsulfonatos que tienen los gru-
pos sulfonato distribuidos a lo largo de la cadena parafí
nica, tales como los productos preparados por reacción de
una parafina de cadena larga con dióxido de azufre y oxi-
10 geno bajo la acción de luz ultravioleta, seguida por neu-
tralización con NaOH u otra base adecuada (como en las Pa
tentes de los EE.UU. 2.503.280; 2.507.088; 3.260.741, y
3.372.188; y en la Patente alemana 735.096).

Otros detergentes aniónicos son jabones solubles
15 en agua de, por ejemplo, ácidos grasos superiores tales co-
mo los ácidos láurico, mirístico, esteárico, oleico, elaídi
co, isoesteárico, palmitico, undecilénico, tridecilénico,
pentadecilénico, alcanoico superior sustituido con alcohi
lo inferior en la posición 2 (tal como 2-metil-tridecanoí
20 co, 2-metil-pentadecanoico o 2-metil-heptadecanoico) u
otro ácido graso saturado o insaturado de 11 a 20 átomos
de carbono. Pueden utilizarse también jabones de ácidos di
carboxílicos, tales como los jabones de ácido linoleico di
merizado. Se pueden emplear también jabones de tales otros
25 ácidos de peso molecular superior tales como ácidos resíni
cos o ácidos de aceite de tall, p.ej., ácido abiético. Ejem



5 plos específicos de jabones adecuados son los jabones de sodio de mezclas de ácidos grasos de sebo y ácidos grasos de aceite de coco (p.ej., en proporciones 3:1 y 4:1). Los jabones se pueden utilizar también en pequeñas cantidades como agentes reductores de la formación de espuma.

Otros detergentes aniónicos son sulfatos de alcoholes superiores, tales como lauril-sulfato de sodio, alcohol de sebo-sulfato de sodio, Aceite de ricino sulfonado u otros aceites sulfatados, o sulfatos de mono- o diglicéridos de ácidos grasos (p.ej., monosulfato de monoglicérido esteárico), alcohol-poli(etenoxy)-éter-sulfatos tales como los sulfatos de los productos de condensación de óxido de etileno y alcohol laurílico (que tienen usualmente de 1 a 5 grupos etenoxy por molécula); lauril- u otro alcohol superior-gliceril-éter-sulfonatos; y poli(etenoxy)-éter-sulfatos aromáticos tales como los sulfatos de los productos de condensación de óxido de etileno y nonil-fenol (que tienen usualmente de 1 a 20 grupos oxietileno por molécula, preferiblemente de 2 a 12). El éter-sulfato puede ser también uno que tenga un sustituyente alcoxi inferior (p.ej., metoxi) en un átomo de carbono próximo al que lleva el grupo sulfato, tal como un monosulfato de monometil-éter de un glicol vecinal de cadena larga (p.ej., una mezcla de alcanodialcoholes vecinales de 16 a 17, 18 ó 20 átomos de carbono en una cadena recta).

Otros detergentes aniónicos incluyen también los acil-sarcosinatos (p.ej., lauroil-sarcosinato de sodio), los ésteres de acilo (p. ej., éster del ácido oleico) de isotionatos, y las acil N-metil-auridas (p.ej., N-metil-lauroil- u oleil-aurida de potasio). Otro tipo de detergente aniónico es un disulfonato de alcohol-fenol tal como uno que tiene un grupo alcohol que tiene aproximadamente de 12 a 25 átomos de carbono, preferiblemente un alcohol lineal de aproximadamente 16 a 22 átomos de carbono, que se puede preparar por sulfonación del alcoholfenol correspondiente a fin de obtener un producto que contenga más de 1,6, preferiblemente aproximadamente 1,8 (p. ej., de 1,8 a 1,9 ó 1,95) grupos SO_3H por molécula de alcohol-fenol. El disulfonato puede ser uno cuyo grupo hidroxilo fenólico esté bloqueado, por ejemplo por esterificación o esterificación. Así, el H del OH fenólico puede reemplazarse por un alcohol (p.ej., etilo) o hidroxialcohol (p.ej., un grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ en el que x es 1 ó mayor, tal como 3, 6 ó 10, y el OH alcohólico resultante puede esterificarse para formar un sulfato).

La mayor parte de las veces los detergentes aniónicos se emplean como sales de sodio, pero pueden utilizarse sales de otros metales alcalinos, o de amonio o incluso de metales alcalinotérreos (p.ej., sales de magnesio). Se pueden emplear mezclas de diversos detergentes



-4 JUN 1975

5 aniónicos, p.ej., una mezcla de un alcoholbencenosulfo-
nato de sodio y un olefinsulfonato de sodio. Cualquiera
de los detergentes aniónicos descritos se puede emplear
en sustitución de los detergentes aniónicos empleados en
los Ejemplos para producir detergentes útiles para servi-
cio severo.

La composición contiene también preferiblemen-
te un abrillantador fluorescente en pequeña cantidad. Ta-
les abrillantadores son bien conocidos. Pueden ser tipos
10 de cumarina, como los que se ilustran en las patentes de
los EE.UU. 2.590.485; 2.600.375; 2.610.152; 2.647.132;
2.647.133; 2.791.564; y 2.882.186; tipos de triazolil-es-
tilbeno, como los que se ilustran en las patentes de los
EE.UU. 2.668.777; 2.684.966; 2.713.057; 2.784.183;
15 2.784.197; 2.817.665; 2.907.760; 2.927.866; y 2.993.892;
tipos estilbeno-cianúricos, como los que se ilustran en
las patentes de los EE.UU. 2.473.475; 2.526.668; 2.595.030;
2.618.636; 2.658.064; 2.658.065; 2.660.578; 2.666.052;
2.694.064; y 2.840.557; tipos de acilamino-estilbeno, co-
mo los que se ilustran en las patentes de los EE.UU.
20 2.084.413; 2.468.431; 2.521.665; 2.528.323; 2.581.057;
2.623.064; 2.674.604; y 2.676.982; o tipos diversos, ta-
les como los que se muestran en las patentes de los EE.UU.
2.911.415 y 3.031.460. La cantidad de abrillantador em-
25 pleada puede estar, por ejemplo, comprendida dentro del



intervalo que va desde aproximadamente 0,05% a 1%, p.ej., desde 0,1% a 0,5%. Una combinación adecuada de abrillantadores incluye (a) un abrillantador de naftotriazol-estilbeno-sulfonato, sodio 2-sulfo-4-(2-nafto-1,2-triazolil)-
5 -estilbeno, (b) otro abrillantador de estilbeno, ácido bis-(anilino-dietanolamino-triazinil)-estilbeno-disulfónico, (c) otro abrillantador de estilbeno, bis-(anilino-morfolino-triazinil)-estilbeno-disulfonato de sodio, y (d) un
10 abrillantador de oxazol, que tiene una estructura de 1-fenil-2-benzoxazol-etileno, 2-estiril-nafta[1, 2 d]-oxazol, en las proporciones relativas, a:b:c:d, de aproximadamente 1:1:3:1,2.

Otros ingredientes que pueden incluirse son agentes supresores de la formación de espuma; para este fin
15 pueden emplearse jabones, o supresores de espuma a base de amidas o aminas de peso molecular elevado, tales como N,N-dilauril-(ó dicoco-alcohol)-amina, en pequeñas cantidades, p.ej., de 0,5 a 8% de la composición total.

Opcionalmente, las composiciones de los Ejemplos
20 contienen proporciones relativamente pequeñas (p.ej., aproximadamente 5 a 15%) de perborato de sodio por sus efectos blanqueantes.

En lugar de utilizar un tamiz molecular de Tipo
4A en los Ejemplos, en el que el catión es sodio, puede
25 emplearse uno del Tipo 3A que tenga un catión potasio, o



bien el tamiz molecular puede contener al mismo tiempo ca-
tiones sodio y potasio en diversas proporciones atómicas
relativas, p.ej., 1:9, 1:1, 9:1, o también pueden emplear
se otros cationes (p.ej., Li ó NH₄) en sustitución de aqué-
5 los totalmente o en parte, preferiblemente sólo en parte,
p.ej., hasta un 30%. La totalidad o una parte del tamiz de
Tipo A puede reemplazarse por otro tamiz molecular capaz de
intercambiar calcio, tal como un tamiz de Tipo X (p.ej.,
en forma sodio). Tamices moleculares útiles de diversos ti-
10 pos son bien conocidos en la técnica; véase, por ejemplo,
el libro "Zeolite Molecular Sieves" ("Tamices Moleculares
Zeolíticos"), por Donald W. Breck, publicado en 1973 por
Wiley-Interscience. Las zeolitas que se utilizan en los
Ejemplos se hallan preferiblemente en una forma que está
15 hidratada, y sustancialmente exentas de aglutinante insolu-
ble en agua.

Esta invención puede utilizarse para proporcionar
composiciones detergentes para lavado doméstico de servicio
severo, altamente efectivas, sustancialmente exentas de
20 fosfatos, y de alto rendimiento, las cuales son sumamente
efectivas contra una gran diversidad de tipos de suciedad
y para una gran variedad de telas, con inclusión de algodón,
nylon, poliéster (p. ej., poli(tereftalato de etileno)), etc.
Dichas composiciones pueden utilizarse en máquinas de lava-
25 do automáticas del tipo (corriente en los EE.UU.) en el que



-4 JUN 1975

el agua para el lavado se hace pasar por fuerza centri-
fuga a través de las ropas (durante la etapa de "centri-
fugado" del ciclo de lavado) sin causar una deposición
importante de las partículas sobre las ropas, lo cual es
5 sorprendente, considerando las características de inso-
lubilidad de los tamices moleculares zeolíticos. El agua
para lavado puede estar caliente (p. ej., 50°C, 60°C ó
temperatura superior) o fría (p. ej., 40°C, 25°C, 20°C o
temperatura inferior). El agua puede ser blanda o dura
10 (p. ej., tal que tenga una dureza, expresada en CaCO₃,
de 50, 100, 150 ó 200 partes por millón).

Como se ha indicado arriba, el peso específico
aparente de las bolitas secadas por pulverización en el
Ejemplo 29 está comprendida dentro del intervalo de apro-
ximadamente 0,3 a 0,4. El peso específico aparente del
15 tamiz molecular en dicho Ejemplo es aproximadamente 0,25,
pero otros tamices moleculares útiles pueden tener pesos
específicos aparentes variables, p.ej., de aproximadamen-
te 0,2 a 0,5, tales como aproximadamente 0,25 a 0,45. La
densidad relativa verdadera de los tamices moleculares
20 es usualmente de aproximadamente 2, tal como cualquier
valor comprendido dentro del intervalo de 1,5 a 2,5.

En el Ejemplo 2 se describe el uso de 2-oxa-1,
1,3-propano-tricarboxilato trisódico (un aditivo mejora-
25 dor de detergencia vendido por Monsanto Chemical). Compo-



siciones de este tipo en modificaciones del ejemplo descrito y en los ejemplos pueden contener, por ejemplo, una cantidad de 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico que es al menos aproximadamente la mitad del peso de silicato de sodio, preferiblemente no más de aproximadamente dos veces el peso de éste último, tal como aproximadamente 15 a 20% de 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico, aproximadamente 20 a 30% del tamiz molecular y aproximadamente 10 a 20% del silicato de sodio (siendo la proporción de detergente aniónico orgánico, etc., como se ha descrito anteriormente en las págs. 3 y 4), cuando están destinadas a ser utilizadas en el agua para lavado en concentración de 0,15%, por ejemplo. En otro aspecto de la invención, se encuentra que composiciones detergentes reforzadas en las que los únicos aditivos mejoradores de detergencia o los predominantes, son cantidades aproximadamente iguales del 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico y de silicato de sodio (tales como aproximadamente 20% de cada uno de estos dos ingredientes), sin tanto tamiz molecular, dan resultados inesperadamente satisfactorios para el lavado de tejidos (siendo, también en este caso, las proporciones de los restantes ingredientes como se han descrito, por ejemplo, en las páginas 3 y 4 anteriormente y como en los Ejemplos 2, 5 y 6).

Como se han indicado arriba, otro material que



-4 JUN 1975

5 puede incluirse en la mezcla de tamiz molecular, silicato
de sodio y detergente aniónico, si no hay inconveniente
por otras razones, es el nitrilotriacetato trisódico. Por
ejemplo (como se ha ilustrado en el Ejemplo 4 anteriormen
te), se puede emplear aproximadamente 10 ó 15 a 20% de
este ingrediente en la composición (siendo las proporci-
ones de los restantes ingredientes tales como se ha descri-
to anteriormente en las páginas 3 y 4, por ejemplo), y se
produce así un detergente satisfactorio para servicio se-
10 vero.

Además, como se ha indicado con anterioridad,
debe entenderse que esta invención se refiere en sentido
amplio a composiciones detergentes en la forma de bolitas
secadas por pulverización que contienen al menos 5% en pe-
15 so de un detergente orgánico aniónico soluble en agua en
combinación con un sistema de aditivos mejoradores para
detergentes que incluye un tamiz molecular de silicato de
aluminio insoluble en agua en una proporción al menos igual
a la del detergente y que tiene un material aceitoso, céreo
20 o adherente absorbido sobre las bolitas. Si bien el mate-
rial absorbido preferido es un detergente no iónico líqui-
do o pastoso tal como alcanoles etoxilados primarios y se-
cundarios, otros materiales aceitosos, céreos y ordinaria-
mente adherentes apropiados que pueden utilizarse para me-
25 jorar las propiedades de la composición detergente inclu-

- 4 JUN 19 75

5 yen, por ejemplo, suspensiones acuosas concentradas de sales solubles en agua de materiales aniónicos sulfonados o sulfatados tales como alcohilsulfatos, olefin-sulfonatos y alcanosulfonatos superiores, y alcohol superior-polieteno-
xi-éter-sulfatos; suavizadores de tejidos de tipo de amonio cuaternario catiónicos, acil (C₈-C₁₈) alcanolamidas, y dispersiones acuosas o no acuosas de agentes para tratamiento de productos textiles a base de hidrocarburos halogenados y poliéteres no iónicos. Tales materiales se pueden aplicar
10 corrientemente de modo conveniente por atomización por pulverización sobre un lecho móvil de las bolitas secadas por pulverización. Después del envejecimiento, se obtienen composiciones efectivas para lavado en la forma de bolitas huecas que fluyen libremente.

15 La invención proporciona composiciones detergentes altamente efectivas que tienen contenidos de fosfatos relativamente bajos, p.ej., contenidos de fosfatos solubles en agua apreciablemente inferiores a 20%, preferiblemente inferiores a 15%, tales como 10% o inferiores, p.ej., 5%
20 y de modo muy preferible, están sustancialmente exentas de fosfatos. Dichas composiciones pueden estar exentas también de carbonatos y de NTA en algunas realizaciones preferidas.

 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 7 de Mayo de 1974,
25 bajo el Nº 467.688, se acoge a los beneficios del Artículo

51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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

15

1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar composiciones detergentes secadas por pulverización que contienen silicatos de aluminio, cuyo procedimiento comprende las operaciones de formar una suspensión acuosa de una composición detergente que contiene, después del secado, al menos aproximadamente 5% en peso de un detergente aniónico orgánico, sintético, soluble en agua, y no más de 2% en peso de un detergente no iónico, soluble en agua, aproximadamente 15% a 35% en peso de un tamiz molecular de aluminosilicato cristalino, insoluble en agua, finamente dividido, seleccionado del gru-

25

15-3-77

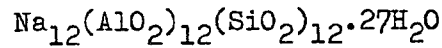


po que consta de las formas sódica y potásica de zeolita A y zeolita X con un contenido de agua de aproximadamente 2% en peso de dicho tamiz molecular hasta una cantidad suficiente para hidratar por completo dicho tamiz, calculándose la proporción de dicho tamiz molecular sobre una base anhidra y siendo mayor que la proporción del detergente aniónico, y siendo el resto una sal mejoradora de detergencia soluble en agua seleccionada del grupo que consta de sales mejoradas inorgánicas; secar por pulverización dicha composición detergente acuosa para formar bolitas huecas que fluyen libremente; y mezclar luego dichas bolitas con un detergente orgánico no iónico, soluble en agua, líquido o adherente, para formar bolitas que fluyen libremente, siendo la proporción total de dicho detergente no iónico en la composición de aproximadamente 1% en peso hasta una cantidad que es menor que aproximadamente $\frac{2}{3}$ del peso de dicho tamiz molecular.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición detergente acuosa incluye adicionalmente hasta 2% en peso de detergente orgánico no iónico líquido o adherente, basado en el peso de las bolitas.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho tamiz molecular es

un aluminosilicato de sodio cristalino de Tipo 4A que se caracteriza químicamente por la fórmula celular unitaria



5

y tiene canales de aproximadamente 4 angstroms.

4a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que la suspensión acuosa incluye, además de 7% a 25% en peso de un silicato de sodio o potasio que tiene una relación $\text{Me}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:2 a 1:3,2.

5a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4a, en el que el silicato es silicato de sodio de una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ comprendida entre 1:2 y 1:2,4 y la relación en peso de dicho silicato a dicho tamiz molecular es aproximadamente de 0,5:1 a 0,8:1.

6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, en el que las proporciones en peso de los constituyentes en la suspensión acuosa son tales que dan como resultado un producto, después del secado, que contiene aproximadamente 10 a 20% de detergente aniónico orgánico sintético soluble en agua, aproximadamente 15 a 35% de tamiz molecular y aproximadamente 12 a 25% de silicato de sodio.

25

7a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-

15-3-77

vindicación 5ª, en el que la suspensión acuosa incluye, además, 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilato trisódico en una cantidad de aproximadamente la mitad al doble del peso del silicato de sodio.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la suspensión acuosa incluye, además, una cantidad suficiente de carbonato de sodio, de tal modo que el producto contiene de 10 a 30% en peso del mismo.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el tamiz molecular es un tamiz molecular de aluminosilicato de potasio.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición detergente está exenta de sales mejoradas de fosfatos inorgánicos y de carbonatos.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el detergente no iónico es un producto de condensación de un alcohol graso de C_8-C_{20} y 3 a 20 moles de óxido de etileno y se pulveriza en forma de gotitas fundidas sobre las superficies de las bolitas de la composición detergente secadas por pulverización mientras que éstas se encuentran sometidas a volteo en un tambor giratorio.

25 12ª.- Un procedimiento mejorado para pre-



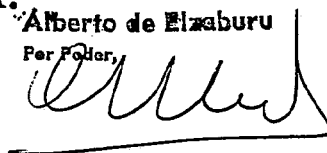
parar composiciones detergentes secadas por pulverización que contienen silicatos de aluminio.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16. MAR 1977

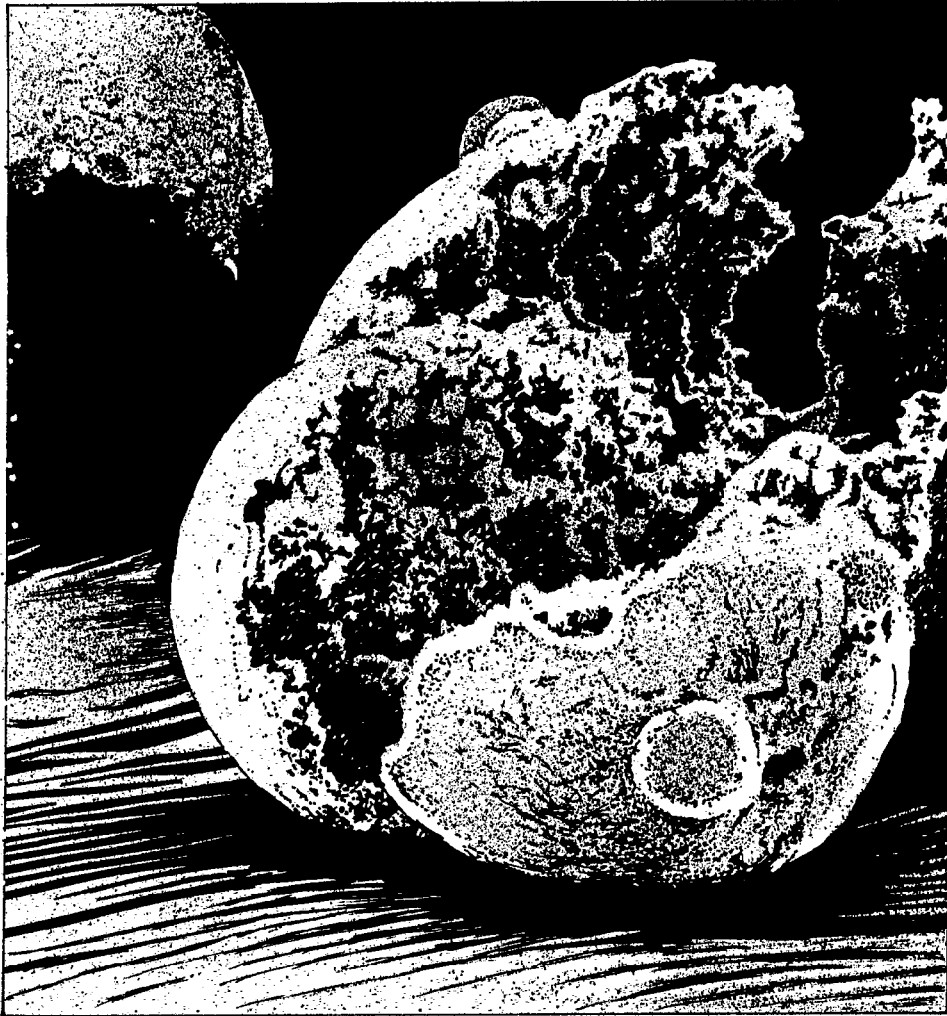
P.A.
Alberto de Elizaburu
Per Foliar,



15-3-77
VGD.



Fig. 1



0,1mm.

Alberto de Elizaburu
Per Poder