

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	471.319	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	509.963		27 de septiembre 1974		Norteamérica
	509.864		27 de septiembre 1974		Norteamérica
	509.865		27 de septiembre 1974		Norteamérica
	509.866		27 de septiembre 1974		Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J, C01F/C11D		

64 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para preparar gránulos conteniendo carbonato cálcico.

71 SOLICITANTE (S)

The Procter & Gamble Company.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Don Jaime Gómez-Acebo y Modet.-

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar una matriz granular que contiene carbonato de calcio en la que las partículas ultrafinas de carbonato de calcio mantienen un área de superficie altamente efectiva y exhiben baja aglomeración. Los gránulos que contienen carbonato de calcio formados en la presente invención pueden ser utilizados en la composición detergente descrita en la Patente Belga número 798.856 otorgada a Jacobsen y colaboradores, la que se incorpora a la presente como referencia.

10. Los fabricantes de detergentes desde hace mucho tiempo han reconocido la necesidad de controlar la dureza del agua para asegurar una limpieza adecuada por medio de los detergentes. Aun aquellos productos detergentes que no son particularmente sensibles a la dureza requieren ciertos adyuvantes de
15. detergentes para evitar la precipitación sobre las telas de los iones de dureza de agua particularmente en los lugares en donde hay manchas de suciedad del cuerpo.

Los adyuvantes de detergencia empleados en el pasado han sido de dos tipos principales, a saber, adyuvantes inhibidores y adyuvantes precipitadores. Los adyuvantes inhibidores son en realidad agentes quelantes que forman complejos
20. con los iones de dureza del agua, principalmente con los iones de hierro y de magnesio, para disminuir la capacidad de dichos iones de interferir con el procedimiento de detergencia. Ejemplos de adyuvantes inhibidores comúnmente utilizados son las
25. sales solubles en agua de pirofosfatos, tripolifosfatos, nitrilotriacetatos. Los productos detergentes granulares que se venden en la actualidad en los Estados Unidos contienen hasta
30. aproximadamente 50 por ciento en peso de las sales de fosfato antes mencionadas. El uso de las sales de fosfato solubles en

5. agua como adyuvantes de detergencia ha sido criticado debido a que se cree que los fosfatos aceleran la eutroficación, o envejecimiento de los cuerpos naturales de agua. Desafortunadamente, la mayor parte de los otros adyuvantes inhibidores son incapaces de controlar la dureza en forma tan efectiva como las sales solubles en agua de pirofosfato y tripolifosfato en cantidades que sean factibles de ser utilizadas en una composición de detergente.

10. Alternativamente, algunos fabricantes de detergente han recurrido al uso de adyuvantes precipitadores tales como las sales solubles en agua de carbonatos y silicatos para lograr un control de la dureza del agua. Es de observarse en este momento que aún cuando las sales solubles en agua de carbonatos y silicatos están clasificadas como adyuvantes de precipitación,
15. estos materiales también pueden asociarse con los iones de dureza del agua en una solución de lavado.

20. Se sabe que pueden utilizarse partículas de carbonatos de calcio finamente divididas o micro-cristalinas como semillas de cristalización en combinación con un adyuvante de precipitación para acelerar la remoción de los iones de calcio solubles del agua de lavado. (Véase la Patente Británica número 607.274 (Madsen). La Patente Canadiense número 511.607 (Cocks y colaboradores), que se incorpora a la presente como referencia, y la Patente Belga número 798.856, mencionada anteriormente).

25. El término "iones de calcio solubles" incluye no solamente los iones de calcio divalentes sino también las sales de calcio que tienen asociados, aún cuando no precipitadas, por ejemplo, moléculas singulares de carbonato de calcio. Las formas asociadas de calcio soluble, tales como el carbonato de calcio mono-
30. molecular existe en rápido equilibrio con los iones de calcio

y los iones de carbonato de tal manera que es necesario el agotamiento tanto de los iones libres de calcio como de otras especies de calcio asociadas solubles.

5. Se cree que las semillas de cristalización tales como las que se emplean en la presente invención funcionan para proporcionar sitios de crecimiento para la precipitación de iones de calcio libres y otras especies de calcio solubles. El número de semillas de cristalización presentes por unidad de peso y el área de superficie de cada una de las partículas determina
10. el área de superficie total presente por unidad de peso. El número de sitios de crecimiento sobre los cuales puede precipitarse el calcio soluble, parece ser directamente proporcional a la superficie del área total de la semilla de cristalización. El problema que no ha podido resolverse previamente es el de
15. incorporar económicamente las partículas de carbonato de calcio ultrafinas, o microcristalinas en una composición detergente granular de tal manera que las partículas se mantengan en su forma discreta o no amalgamada con una alta área de superficie efectiva, con lo que se requiere una mínima cantidad de carbonato de calcio. El término "área de superficie efectiva" indica una medida del área de superficie disponible para el crecimiento del cristal que es el área disponible sobre la que se precipita el carbonato de calcio en un peso determinado de semillas de cristalización de carbonato de calcio. El término
20. "área de superficie nominal" indica el área de superficie total para un peso determinado de semillas de cristalización de carbonato de calcio independientemente de la efectividad para agotar el calcio soluble. Para proporcionar una cinética favorable a la remoción del calcio soluble de la solución del agua
25. de lavado, es deseable que las semillas de cristalización del
- 30.

carbonato de calcio tengan una alta área de superficie efectiva por unidad de peso y un gran número de partículas.

5. La deficiencia al utilizar semillas de cristalización de carbonatos de calcio en combinación con carbonatos, bicarbonatos, y sesquicarbonatos solubles en agua es que aún cuando el sistema es muy eficiente para reducir rápidamente el nivel del calcio soluble, el resto de los iones de dureza presentes, particularmente de magnesio, son demasiados solubles para permitir la precipitación con las sales solubles en agua antes mencionadas. El término "calcio soluble" que se utiliza de manera intercambiable con los iones libres de calcio incluye los iones así como los pares de iones de calcio divalente libre, tales como el carbonato de calcio monomolecular, los que están en rápido equilibrio con el ión de calcio.
- 10.
15. Se conocen varios métodos en el arte para la preparación de partículas de carbonato de calcio que en forma de pasta exhiben altas áreas de superficie y diámetros de partícula dentro de la gama deseable para la incorporación en las composiciones detergentes de lavandería. Los métodos conocidos para mantener gran número de partículas discretas de carbonato de calcio de una alta área de superficie nominal en una pasta o solución, incluye la adición a la pasta acuosa de un material tal como tripolifosfato de sodio, pirofosfato de sodio, silicatos solubles, y diferentes tensioactivos aniónicos.
- 20.
25. Las semillas de cristalización de carbonato de calcio cuando se secan se aglomeran dando por resultado una pérdida substancial del número de partículas discretas presentes así como una reducción en el área de superficie efectiva de las partículas de carbonato de calcio. Sin embargo, el secado de una pasta de partículas de carbonato de calcio aún cuando redu-
- 30.

5. cen substancialmente el área de superficie efectiva en muchos casos puede reducir el área de superficie nominal solo ligeramente. Los detergentes de sales de fosfato, silicatos y aniónicos, que se mencionaron previamente como con la capacidad de mantener un gran número de partículas en una pasta o solución, no evitan, de cualquier manera a los niveles descritos, la aglomeración de las partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio al secarse.

10. Se tiene la intención en toda esta especificación y las cláusulas que el término "aglomeración" o "aglomerado" abarque un agregado o un compuesto como se define en forma más completa en la Patente de los Estados Unidos número 2.964.387 intitulada PRODUCTION OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE (PRODUCCION DE CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO) y otorgada a G.E. Hall en Diciembre 13 de 1960.

15. Para los fines de esta invención, el área de superficie efectiva y el área de superficie nominal son equivalentes para una pasta determinada de partículas de carbonato de calcio no aglomeradas y no contaminadas.

20. Se tiene la intención que a través de toda la especificación y de las cláusulas puedan usarse intercambiamente los términos iones de calcio libre, calcio soluble, y especies de calcio soluble.

25. Se ha descubierto ahora que puede secarse una pasta acuosa de partículas de carbonato de calcio de alta área de superficie, discretas, con tamaño de submicras, para dar un gránulo que contiene carbonato de calcio en el que la partícula de carbonato de calcio retiene su alta área de superficie efectiva y tiene una tendencia menor hacia la aglomeración o

30. agregación incluyendo en la pasta un carbonato, un bicarbonato o

un sesquicarbonato de metal alcalino.

5. Como resultado de la práctica de esta invención, es posible secar una pasta que contenga carbonato de calcio para dar un gránulo que contiene carbonato de calcio que rápidamente se disuelve al ser añadido a la solución de agua de lavado y presenta una semilla de cristalización de carbonato de calcio con una alta área de superficie efectiva sobre la cual puede precipitarse los iones de calcio solubles en la solución de lavado.
10. Como se mencionó anteriormente, es deseable que las partículas de carbonato de calcio presentes en la solución de lavado exhiban una alta área de superficie efectiva que sea substancialmente equivalente al área de superficie nominal de las partículas de carbonato de calcio presentes en la pasta o la solución antes de secarse. También se observará que practicando la presente invención se disminuye substancialmente la
15. tendencia a que las partículas de carbonato de calcio se aglomeren durante el secado, como queda evidenciado nuevamente por los regímenes de agotamiento de calcio de la pasta no seca de
20. partículas de carbonato de calcio y de medidas similares hechas cuando el gránulo seco que contiene el carbonato de calcio se disuelve en una solución de lavado. Es necesario el agotamiento rápido del calcio soluble para evitar que el calcio soluble interfiera con el detergente o se deposite sobre las telas como
25. carbonato de calcio.
30. También se ha observado que los intentos anteriores para utilizar partículas finamente divididas o microcristalinas de carbonato de calcio en composiciones detergentes es objeccionable, debido a los problemas del polvo que pueden ocurrir en el manejo del carbonato de calcio como un material subs-

tancialmente seco.

5. Otra deficiencia que resulta de la incorporación de las semillas de cristalización de carbonato de calcio en los productos detergentes es que las partículas del carbonato de calcio durante el manejo y el embarque tienden a segregarse del material con el que se mezclan. Se ha observado adicionalmente que cuando las partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio se mezclan directamente con el producto del detergente granular, estas partículas cuando se almacenan bajo 10. condiciones de alta temperatura y humedad, tienen una tendencia a formar agrupamientos para dar un producto entortado.

15. En un artículo, Effect of Impurities on Precipitation of calcium, de Schonfeld, en el Journal of the American Water Works Association, Junio de 1964, páginas de 767 a 773, se menciona que cantidades tan pequeñas como las comprendidas entre 1.5 y 3.0 partes por millón de adyuvantes inhibidores tales como el hexametáfosfato, pirofosfato, y ortofosfato imposibilitan la capacidad de cantidades tan grandes como de 5,000 partes por millón de un adyuvante de precipitación tal como el carbonato 20. de calcio, para remover rápidamente el calcio soluble de la solución. También se conoce que concentraciones ligeramente mayores de materiales tales como tetracetato de etilendiamina, soluble, oxilato de amonio, tripolifosfato de sodio, y otros adyuvantes inhibidores también tendrán un efecto substancial 25. sobre la capacidad de un adyuvante de precipitación tal como el carbonato de sodio, para agotar o eliminar el calcio libre de una solución de lavado.

30. Se conoce adicionalmente que cantidades minúsculas de materiales tales como pirofosfatos, tripolifosfatos solubles en agua y otros adyuvantes inhibidores solubles en agua al te-

- ner contacto íntimo con las semillas de cristalización de carbonato de calcio harán que las semillas sean inefectivas para acelerar el régimen de agotamiento del calcio. Expresado en otra forma, los adyuvantes de inhibición envenenan las semillas de cristalización a tal grado que el adyuvante de precipitación funciona sólo de manera efectiva. La cantidad de adyuvante de inhibición o de cualquier material similar que haga que sea inefectiva la semilla de cristalización del carbonato de calcio variará con el tipo de material, es decir, con el
5. adyuvante de inhibición empleado. En general es suficiente decir que cuando el adyuvante de inhibición o el material inhibidor está en contacto íntimo con una semilla de cristalización de carbonato de calcio, es suficiente una cantidad tan pequeña como de 1.5 partes por millón para envenenar la semilla de
10. cristalización haciéndola inefectiva. Por ejemplo, 1.5 partes por millón de pirofosfato de sodio en una pasta acuosa es suficiente para absorberse sobre el área de superficie total de una semilla de cristalización de carbonato de calcio de 0,25 micras que esté presente a 60 partes por millón. Puesto que
15. el nivel de la semilla de cristalización anterior corresponde al 5 por ciento por peso en un producto de detergente típico cuando se utiliza a los niveles sugeridos, parecería necesario reducir el nivel del fosfato hasta un punto en el que fuera inefectivo como adyuvante en un producto detergente.
20. También se conoce que los silicatos de metal alcalino se absorben sobre las partículas de carbonato de calcio para hacer que estas últimas sean inefectivas como semillas de cristalización. Los silicatos antes mencionados también son deseables en las composiciones detergentes para evitar corrosión en la máquina de lavado y para ayudar en la detergencia.
25. 30.

Los silicatos de metal alcalino generalmente están clasificados como sales adyuvantes de precipitación.

5. Se ha encontrado que es posible formular un aditivo de detergente o un producto detergente completo utilizando una semilla de cristalización, un adyuvante de precipitación, a saber una sal soluble en agua de carbonatos, bicarbonatos, o sesquicarbonatos y un adyuvante inhibidor. Contrario a lo que se esperaba de lo que se sabe del arte anterior, se ha encontrado que puede haber presentes cantidades substanciales de adyuvantes inhibidores, por ejemplo, sales solubles en agua de pirofosfatos, tripolifosfatos y nitrilotriacetatos, en una solución de lavado al mismo tiempo que la semilla de cristalización de carbonato de calcio y la sal adyuvante de precipitación antes mencionada, sin que se interfiera substancialmente con la remoción de los iones de calcio solubles por precipitación.
10. Aún cuando ocurrirá cierto efecto sobre la precipitación del calcio soluble al utilizarse los adyuvantes de inhibición al mismo tiempo que la semilla de cristalización y el adyuvante de precipitación, este efecto es mucho menor que el que podría predecirse al comparar el efecto individual de los adyuvantes inhibidores sobre los sistemas que contienen sales adyuvantes de precipitación solas o sobre el efecto de los adyuvantes inhibidores en el crecimiento de las semillas de cristalización tal como el que se observa en el procedimiento para la fabricación de carbonato de calcio comercial.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En una modalidad preferida de la presente invención se ha descubierto que es posible formular un aditivo de detergente o un producto detergente completo utilizando una semilla de cristalización, un adyuvante de precipitación, a saber carbonatos, bicarbonatos o sesquicarbonatos solubles en agua, un

agente inhibidor, y un silicato de metal alcalino. Nuevamente, contrario a lo que podría esperarse de lo que se sabe del arte anterior, se ha encontrado que puede haber presentes cantidades substanciales de adyuvantes de inhibición tales como sales solubles en agua de pirofosfatos, tripolifosfatos, y nitrilotriacetatos, y un silicato de metal alcalino, en una solución de lavado al mismo tiempo que la semilla de cristalización de carbonato de calcio y que las sales adyuvantes de precipitación antes mencionadas, incluyendo el silicato de metal alcalino, sin que substancialmente interfieran con la remoción del calcio soluble por precipitación.

Sorprendentemente se ha descubierto que los beneficios de la modalidad preferida de la presente invención para mantener el control de los iones de calcio y de magnesio en la solución de lavado, permiten resultados de detergencia satisfactorios en composiciones detergentes con bajo contenido de fosfato o sin contenido de fosfato.

Otra ventaja de la modalidad preferida en su aspecto de bajo contenido de fosfato en comparación con los productos detergentes que no tienen fosfato, es que los primeros dan gránulos que son más resistentes a formar torta con la humedad.

Los beneficios de la modalidad preferida en el aspecto de los productos que no tienen fosfato permiten el uso de los adyuvantes inhibidores que son caros en cantidades mucho menores que la que de otra forma se requerirían para lograr un control de la dureza del agua. En el caso de las composiciones que no contienen fosfato de la modalidad preferida también es posible utilizar adyuvantes inhibidores que son económicamente atractivos pero que carecen de la habilidad de inhibir la dureza del agua de los pirofosfatos y tripolifosfatos solubles en

agua.

5. También se ha observado que los pirofosfatos solubles en agua pueden ser incorporados en la modalidad preferida de la presente invención sin que haya una precipitación substancial de pirofosfato de calcio sobre las telas. El pirofosfato puede estar presente como adyuvante o de la reversión de las especies de polifosfatos superiores. De manera similar, la deposición de carbonato de calcio sobre las telas se disminuye grandemente en la modalidad preferida a pesar de la adición de grandes cantidades de partículas de carbonato de calcio.

10. Se ha reconocido que el adyuvante de inhibición utilizando en ciertos aspectos de esta invención no necesita retardarse para que entre en la solución hasta después de que hayan funcionado el adyuvante de precipitación y las semillas de cristalización. Es decir, el adyuvante de inhibición, el adyuvante de precipitación y las semillas de cristalización pueden utilizar-

15. se todas al mismo tiempo en la solución de lavado. Aún cuando la composición se comporta adecuadamente sin dicho retardo, se ha encontrado que se obtiene un mejor comportamiento cuando se logra un retardo en la forma en que posteriormente se describirá en la presente. El retardo de la solución del gránulo que contiene adyuvante de inhibición se logra incluyendo en la pasta de la cual se forma el gránulo una cantidad de silicato de metal alcalino de la fórmula $M_2O: SiO_2$ en la que la relación está comprendida entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente

20. 1:3.75 en la que M es el metal alcalino. Ordinariamente la relación $M_2O:SiO_2$ en los productos detergentes está comprendida entre 1:1 y 1:2,4. Adicionalmente, el silicato de metal alcalino en el producto a las relaciones antes mencionadas no interfiere

25. substancialmente con la semilla de cristalización en el lavado.

30.

5. Es un objeto de la presente invención preparar un gránulo que contiene carbonato de calcio a partir de una pasta acuosa que contiene carbonato de calcio de tal manera que sean substancialmente retenidas por las partículas de carbonato de calcio dentro del gránulo seco, la naturaleza discreta y el área de superficie efectiva de las partículas de carbonato de calcio en la pasta.

10. Es un objeto adicional de la presente invención preparar un gránulo que contiene una semilla de cristalización de carbonato de calcio que rápidamente se disuelva cuando se añade a una solución de lavado, de tal manera que las partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio, discretas, de alta área de superficie, queden rápidamente obtenibles para inducir la remoción de iones de calcio solubles de la solución de agua de lavado.

15. Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un método para la incorporación dentro de un producto detergente de semillas de cristalización de carbonato de calcio con tamaño de submicras en la forma de un gránulo que contiene carbonato de calcio mucho mayor que reduce substancialmente los problemas del polvo en que se incurre al mezclar las partículas de carbonato de calcio del tamaño de submicra secas.

20. Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un método para la incorporación dentro de un producto detergente de semillas de cristalización de carbonato de calcio de tamaño de submicras de tal manera que las semillas de cristalización no formen una torta uniéndose unas con las otras bajo las condiciones de alta humedad y temperatura.

25. Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un gránulo portador apropiado para ciertos componentes de-

30.

tergentes tales como agentes de suspensión de suciedad.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un gránulo que contiene carbonato de calcio sin fosfato que comprende:

5. (a) partículas de carbonato de calcio de tamaño de submicras que tienen una alta área de superficie efectiva y un bajo grado de aglomeración; y
- (b) un miembro seleccionado del grupo que consiste de carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metal alcalino
10. y mezclas de los mismos;
- en el que la relación por peso de la sal de metal alcalino con respecto al carbonato de calcio es entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente 75:1.
- Una modalidad preferida de la invención es un aditivo de detergente que comprende:
15. (a) entre aproximadamente 0,5 por ciento y aproximadamente 60 por ciento en peso de partículas de carbonato de calcio de tamaño de submicras;
- (b) entre aproximadamente 0.5 por ciento y aproximadamente 80 por ciento en peso de un componente de adyuvante de precipitación seleccionado del grupo que consiste de carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metal alcalino y mezclas de los mismos;
20. (c) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento en peso de un adyuvante inhibidor y mezclas de los mismos; y
25. (d) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 40 por ciento en peso de un silicato de metal alcalino que tiene una relación $M_2O:SiO_2$ de entre aproximadamente 1:2 y
30. aproximadamente 1:3.75 en la que M es un metal alcalino;

y en el que el componente (a) y el componente (b) se combinan para formar un gránulo discreto, y el componente (c) y el componente (d) están presentes como un segundo gránulo discreto.

5. El segundo aspecto de la modalidad preferida de la invención es un producto detergente granular que comprende:

(a) entre aproximadamente 0.5 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso de partículas de carbonato de calcio de tamaño de submicras;

10. (b) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento en peso de un componente adyuvante de precipitación seleccionado del grupo que consiste de carbonatos, bicarbonatos, y sesquicarbonatos de metal alcalino y mezclas de los mismos;

15. (c) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento en peso de un adyuvante de inhibición y mezclas de los mismos;

20. (d) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 40 por ciento en peso de un silicato de metal alcalino que tiene una relación $M_2O:SiO_2$ comprendido entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente 1:3.75 y en la que M es un metal alcalino; y

25. (e) entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 40 por ciento en peso de un detergente soluble en agua seleccionado del grupo que consiste de detergentes aniónicos, noniónicos, zwitteriónicos y amfolíticos y mezclas de los mismos;

30. En el que el componente (a) y el componente (b) se combinan para formar un gránulo discreto, y el componente (c) y el componente (d) están presentes como un segundo gránulo

discreto.

Los porcentajes y las relaciones a través de toda la especificación y de las cláusulas son por peso, a menos que se especifique en otra forma. Las temperaturas son en °C, a menos que se indique en otra forma.

5.

Los gránulos de la presente invención se producen formando una pasta acuosa que comprende partículas de carbonato de calcio con tamaño de submicras y una sal soluble en agua seleccionada del grupo que consiste de carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metal alcalino. La segunda etapa para llevar a cabo la presente invención es secar la pasta acuosa que comprende la sal soluble en agua antes mencionada, y las semillas de cristalización de carbonato de calcio para formar el gránulo que contiene el carbonato de calcio.

10.

15.

Como se mencionó anteriormente, para que sea efectiva como semilla de cristalización, la partícula de carbonato de calcio debe tener una alta área de superficie efectiva y adicionalmente estar presente en un número suficiente de partículas como para asegurar el rápido agotamiento de los iones de calcio libre en la solución de lavado. La forma de determinar la efectividad de las semillas de cristalización se explicará posteriormente.

20.

25.

Por lo general es suficiente mencionar que para que sea efectiva como semilla de cristalización, la partícula de carbonato de calcio debe tener un diámetro promedio inferior a la micra, de preferencia entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 0.50 micras, y de mayor preferencia entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 0.25 micras, y aún de mayor preferencia la partícula de semilla de cristalización de carbonato de calcio discreta tiene entre aproximadamente 0.01 y aproxima-

30.

damente 0.10 micras de diámetro.

- El número de partículas de semillas de cristalización presentes por unidad de peso queda afectada por la aglomeración de las partículas de semilla de cristalización empleadas. Las partículas de carbonato de calcio se empaquetan apretadamente unas con las otras para formar un compuesto de tal manera que hay más pocas partículas presentes con la correspondientemente menor área de superficie efectiva para inducir la precipitación de los iones de calcio libres. Es decir que el área de superficie efectiva de la semilla de cristalización de carbonato de calcio parcialmente queda determinada por el grado de la aglomeración que ha ocurrido entre las partículas de cristalización de carbonato de calcio.
- Las semillas de cristalización de la presente invención varían en el diámetro promedio de la partícula entre aproximadamente 0.01 micras y hasta 1 micra. El diámetro promedio de la partícula es la dimensión máxima de una línea recta que se hace pasar a través del centro de la partícula. Pueden obtenerse comercialmente en la forma seca partículas de semillas de cristalización de carbonato de calcio que van desde aproximadamente 0.2 micras y aún mayores, y formar una pasta con agua hasta una concentración apropiada antes de proceder con la presente invención. Una forma comercialmente obtenible del carbonato de calcio es vendida bajo la marca de PU RECAL 0 que tiene partículas de carbonato de calcio individuales con un promedio de aproximadamente 0.25 micras de diámetro. Sin embargo, de preferencia las partículas de carbonato de calcio utilizadas en la presente invención son las partículas en las gamas de tamaños menores para asegurar un agotamiento rápido del calcio libre en la solución de lavado. Dichas partículas finas
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

pueden fabricarse por medio del procedimiento descrito en la Patente de los Estados Unidos número 2.981.596 intitulada PREPARATION OF ALKALINE EARTH CARBONATES (PREPARACION DE CARBONATOS DE METAL ALCALINOTERREO) otorgada a Raymond R.

5. McClure y patentada en Abril 25 de 1961, la que se incorpora a la presente como referencia. El procedimiento de McClure para la preparación de carbonato de calcio utiliza cloruro de calcio y carbonato de sodio lo que dá por resultado la formación no solo de carbonato de calcio sino también de cloruro de sodio.
10. Aún cuando ciertas sales diluyentes tales como el cloruro de sodio o el sulfato de sodio pueden estar presentes en el gránulo seco final de la presente invención, el beneficio de utilizar estas sales queda desvirtuado por la pérdida de espacio en la fórmula. De esta forma, en el procedimiento de McClure es deseable filtrar la solución después de que se han hecho
15. las partículas de carbonato de calcio de tal manera que el carbonato de calcio sea liberado por lavado de las sales indeseables tales como la de cloruro de sodio. Puede utilizarse cualquier aparato de filtración conveniente para concentrar las
20. semillas de cristalización.

La partícula de semilla de cristalización de carbonato de calcio preferida es la calcita, en contraste a las formas de cristal de aragonita y vaterita. La calcita es la semilla de cristalización preferida puesto que es la forma más estable del cristal de carbonato de calcio.

25. Puesto que el carbonato de calcio en el tamaño de partícula deseado usualmente se prepara en una pasta acuosa, se prefiere, aún cuando no es necesario, que el carbonato de calcio sea dispersado en la pasta antes de la adición de la
30. sal soluble en agua.

5. La siguiente etapa en la preparación del gránulo que contiene el carbonato de calcio es la adición a la pasta que contiene las semillas de cristalización de carbonato de calcio de una sal soluble en agua seleccionada del grupo que consiste de carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metal alcalino. Ejemplos de dicha sales solubles en agua son los metales alcalinos principalmente el sodio, el potasio y el litio. De estos metales alcalinos, el que más se prefiere es el sodio.

10. La efectividad de la semillas de cristalización de carbonato de sodio no solo depende de la elección del coadyuvante de precipitación empleado, sino que también de las concentraciones respectivas en la solución de lavado. Así, por ejemplo, mientras que el carbonato de sodio posiblemente es el adyuvante más deseable que puede ser utilizado en la presente invención, pueden utilizarse cantidades mayores de sesquicarbonatos y en esta forma coadyuvar de manera más efectiva que una cantidad menor de carbonato de sodio.

15. Generalmente la relación por peso entre la sal soluble en agua y las partículas de carbonato de calcio de tamaño de submicras en el gránulo que contiene el carbonato de calcio está comprendida entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente 75:1, de preferencia entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 50:1, y de mayor preferencia entre aproximadamente 3:2 y aproximadamente 20:1, y aún de mayor preferencia entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 10:1. La sal soluble en agua puede ser añadida a la pasta de carbonato de calcio ya sea en seco o en una solución, de preferencia en la primer forma, para reducir al mínimo la cantidad de agua que debe ser removida en la operación de secado. Dentro de las relaciones de la sal soluble en agua con respecto al carbonato de calcio de la

20.

25.

30.

5. presente invención, la cantidad de agua presente en la pasta combinada está comprendida entre aproximadamente 20 por ciento y aproximadamente 95 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 30 por ciento y aproximadamente 90 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 80 por ciento en peso.

10. Aún cuando es deseable formar un gránulo que contiene carbonato de calcio en tal forma que todas la sal adyuvante de precipitación esté contenida dentro del gránulo que contiene el carbonato de calcio, el gránulo que contiene el carbonato de calcio formado de la presente invención puede ser suplementado para proporcionar más coadyuvante de precipitación mezclando con el mismo cantidades adicionales de carbonatos, bicarbonatos, y sesquicarbonatos de metal alcalino o mezclas de los mismos,

15. en una relación por peso con el gránulo que contiene el carbonato de calcio comprendida entre 100:1 y 1:100. En la modalidad preferida de la invención pueden incorporarse cantidades adicionales de la sal adyuvante de precipitación soluble en agua dentro del producto aditivo o de la composición detergente mezclando cantidades adicionales de la sal adyuvante de precipitación soluble en agua con los otros componentes en la forma seca.

20. Alternativamente, pueden incorporarse cantidades adicionales de la sal adyuvante de precipitación soluble en agua dentro del producto aditivo o de la composición detergente formando una pasta del adyuvante de inhibición o del adyuvante de inhibición y el componente detergente, e incluyendo con la misma una porción del adyuvante de precipitación soluble en agua. En cualquiera de los casos precedentes, el adyuvante de precipitación adicional está presente entre aproximadamente 5 y aproximadamente

25. 60 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 y apro-

30.

ximadamente 30 por ciento en peso del producto terminado.

5. En un aspecto del producto aditivo de la modalidad preferida, la cantidad total de partículas de cristalización de carbonato de calcio presentes está comprendida entre aproximadamente 0.5 por ciento y aproximadamente 60 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 40 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 2 por ciento y aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición total. La cantidad del adyuvante de precipitación soluble en agua de un producto aditivo de esta modalidad está comprendida entre aproximadamente 0.5 por ciento y aproximadamente 80 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 60 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición total.
- 10.
- 15.

- El producto aditivo de la modalidad preferida también contendrá el adyuvante de inhibición a entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 60 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 15 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición total.
- 20.

- La formación del gránulo que contiene el carbonato de calcio de preferencia se lleva a cabo utilizando un aparato de secado por aspersión para detergente convencional, aún cuando puede emplearse secado al vacío o por congelación. Básicamente, la operación de secado por aspersión implica llevar la pasta del material que va a ser secado hasta una torre de secado en la que se introduce la pasta bajo presión a través de una corriente de gases de secado. Los gases de secado empleados por ejemplo incluyen aire o nitrógeno.
- 25.
- 30.

5. La temperatura de la pasta combinada que contiene la sal soluble en agua y el carbonato de calcio que va a ser secada por aspersión está en la gama comprendida entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 121°C, de preferencia entre aproximadamente 26°C y aproximadamente 88°C, y de mayor preferencia entre aproximadamente 32°C y aproximadamente 49°C. Se reconocerá que la temperatura de la pasta puede ajustarse para factores tales como la solubilidad de la sal soluble en agua, y la facilidad de llevar a cabo la operación de secado por aspersión con una pasta calentada.

10. La introducción de la pasta a la torre de secado por aspersión tiene lugar a través de una serie de boquillas de atomización en cuyo punto el material que va a secarse forma gotitas. Las gotitas se secan después por medio del gas de secado para formar gránulos que de preferencia son huecos o soplados para proporcionar una disolución rápida en el agua de lavado. Sin limitación a la presente invención, es deseable, aún cuando no necesario, que los gránulos que contienen el carbonato de calcio secos por aspersión tengan entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 2 milímetros de diámetro.

15. De preferencia la pasta de la presente invención contiene solo materiales inorgánicos que permiten que la operación de secado por aspersión proceda dentro de una gama de temperatura, cuyo lado inferior queda solo determinada de manera efectiva por el régimen deseado de secado y la temperatura alta queda determinada por la temperatura a la que se descomponen las sales presentes. Si va a ver presente en la pasta materia orgánica, pueden ser necesarios ajustes en la temperatura para evitar el chamuscado. De esta

20.

25.

30.

manera, la operación de secado por aspersión puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 93°C y aproximadamente 815°C, de preferencia entre aproximadamente 121°C y aproximadamente 649°C, y de mayor preferencia entre aproximadamente 149°C y aproximadamente 427°C. La

5. pasta puede ser secada por aspersión en una torre de secado por aspersión ya sea en contracorriente o concurrentemente. En la operación de secado por aspersión en contra corriente tal como la que se describe en la Patente de los Estados

10. Unidos número 3.629.951, intitulada MULTILEVEL SPRAY DRYINGS METHOD (METODO PARA SECADO POR ASPERSION CON NIVELES MULTIPLES) otorgada a Robert P. Davis y colaboradores, en Diciembre 28 de 1971, y la que se incorpora a la presente como referencia, la pasta del material que va a ser secado se alimenta a la torre de aspersión de tal manera que el flujo de

15. las gotitas es en el sentido opuesto a la de los gases de secado. Aún cuando la patente de Davis y colaboradores describe una operación de niveles múltiples, una disposición de un solo nivel de boquillas de atomización queda bien dentro del alcance de la presente invención. Convenientemente, sin embargo, el aparato empleado para el secado por aspersión

20. puede permitir la introducción de la pasta de las partículas de carbonato de calcio y de la sal soluble en agua de tal manera que las boquillas de atomización se colocan cerca a las fuentes del gas de secado y la pasta se asperja al

25. mismo tiempo o en la misma dirección que el flujo del gas de secado. El objeto de formar el gránulo que contiene el carbonato de calcio de tal forma que sea rápidamente disuelto en la solución del lavado se logra mejor por medio de un

30. gránulo que es secado por aspersión al mismo tiempo para ase-

gurar que el gránulo esté bien soplado dejando que la superficie exterior del gránulo sea porosa.

5. El método de secado por aspersión de Davis y colaboradores puede utilizarse de manera efectiva para incorporar el gránulo que contiene el carbonato de calcio dentro del producto detergente sin la necesidad de mezclar un gránulo de base de detergente por separado con el gránulo que contiene el carbonato de calcio. El método de Davis y colaboradores puede ser modificado en tal forma que la pasta que contiene la sal soluble en agua y las partículas de
10. carbonato de calcio se introduzcan a través de boquillas colocadas cerca de la fuente del gas de secado mientras que el resto de la formulación del detergente se alimenta a través de otras boquillas de atomización colocadas por arriba
15. de las boquillas a través de las cuales se introduce el carbonato de calcio. De esta forma es posible secar por aspersión el gránulo que contiene el carbonato de calcio así como el gránulo de base de detergente en la misma torre de secado para formar un producto substancialmente homogeneizado de
20. dos formas de gránulos distintos. La operación a la que se hace referencia anteriormente elimina la necesidad de almacenar grandes cantidades de gránulos de detergente de base o del gránulo que contiene el carbonato de calcio. Los deter-
25. gentes orgánicos, por ejemplo, los sulfonatos de alquilbenzeno lineales pueden ser formados en una pasta con sulfato de sodio o con carbonato de sodio adicional en una relación por peso con el detergente comprendida entre 10:1 y 1:10 para formar el gránulo de detergente mencionado anteriormente.
30. El gránulo de adyuvante de inhibición en el aditivo o en el producto detergente de la modalidad preferida de

5. de esta invención se hace preparado una pasta del adyuvante de inhibición y el silicato de metal alcalino que forma un gránulo secado por aspersion, por aglomeración o secado en un tambor. De preferencia el adyuvante de inhibición y el silicato de metal alcalino se preparan por secado por aspersion, particularmente por el método de secado de Davis y colaboradores explicado anteriormente.

10. El silicato de metal alcalino en el aditivo o el producto detergente preferidos tienen una relación $M_2O:SiO_2$ de entre aproximadamente 1:2 y aproximadamente 1:3.75, de preferencia entre aproximadamente 1:2.4 y aproximadamente 1:3.5, y de mayor preferencia entre aproximadamente 1:2.6 y aproximadamente 1:3.3, en la que M es el metal alcalino.

15. El silicato de metal alcalino, de preferencia el sodio o el potasio, está presente entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 40 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 35 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 15 por ciento y aproximadamente 30 por ciento en peso en el producto detergente o aditivo.

20. Usualmente es deseable hacer que todos los componentes del detergente estén presentes inmediatamente en una solución de lavado. Sin embargo, el envenenamiento que las semillas de cristalización sufren por medio del adyuvante de inhibición hace que sea deseable cierto retraso.

25. Los silicatos de metal alcalino que tienen las relaciones $M_2O:SiO_2$ que aparecen en la lista anterior cuando se secan por aspersion con el adyuvante de inhibición retarda la solubilidad del gránulo formado de esta manera. El efecto de retardo es singular en el sentido de que un material que se sabe envenena las semillas de cristalización de carbonato de

30.

calcio.

5. Cuando se va a formular una composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención, el gránulo que contiene el carbonato de calcio se prepara como se describe anteriormente. En una composición detergente, la cantidad de la semilla de cristalización de carbonato de calcio presente está comprendida entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 50 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 40 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 2 por ciento y aproximadamente 30 por ciento en peso. La cantidad del adyuvante de precipitación soluble en agua está comprendida entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 60 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 15 por ciento y 50 por ciento en peso.
- 10.
- 15.
20. La cantidad del adyuvante de inhibición presente en la composición detergente de la modalidad preferida está comprendida entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 70 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 15 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso. El componente detergente está presente en la composición a entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 40 por ciento, de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento y aproximadamente 30 por ciento, y de mayor preferencia entre aproximadamente 12 por ciento y aproximadamente 25 por ciento en peso. El componente detergente y el coadyuvante de inhibición de preferencia
- 25.
30. se procesan juntos para evitar cualquier interferencia que el

componento detergente pueda tener con la semilla de cristalización de carbonato de calcio.

5. El producto detergente de la modalidad preferida de la presente invención también puede incluir, sin limitación, los componentes ordinariamente encontrados en las composiciones detergentes tales como blanqueadores, abrillantadores, hidrotropos, y cualquier agente que evita la formación de torta, los que de preferencia se procesan en el gránulo que contiene el detergente.
10. Los adyuvantes de inhibición de la modalidad preferida, por ejemplo, son fosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, polifosfatos, fosfonatos, polihidroxisulfonatos, poliacetatos, carboxilatos, policarboxilatos, y succinatos solubles en agua. Ejemplos específicos de adyuvantes de fosfato inorgánico incluyen tripolifosfatos, pirofosfatos, fosfatos y hexametafosfatos de sodio y de potasio. Los polifosfonatos específicamente incluyen, por ejemplo, sales de sodio y de potasio de ácido etilendifosfónico, sales de sodio y de potasio del ácido etan-1-hidroxi-1,1-difosfónico y
15. sales de sodio y de potasio del ácido etan-1,1,2-trifosfónico. Ejemplos de éstos y otros compuestos adyuvantes de fósforo se describen en las Patentes de los Estados Unidos números 3.159.581; 3.213.030; 3.422.021; 3.422.137; 3.400.176 y 3.400.148 incorporados a la presente como referencia.
20. Los adyuvantes de inhibición orgánicos, solubles en agua, también son útiles en la presente. Por ejemplo, los poliacetatos, carboxilatos, policarboxilatos y polihidroxisulfonatos de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido son adyuvantes de inhibición útiles en las composi-
- 25.
- 30.

5. ciones de la presente. Ejemplos específicos de las sales adyuvantes de poliacetato o policarboxilato incluyen las sales de sodio, de potasio, de litio de amonio y de amonio sustituido del ácido etilendiamintetraacético, del ácido nitrilotriacético, del ácido oxidisuccínico, del ácido melítico, del ácido bencenpolicarboxílico y del ácido cítrico.

10. Los materiales adyuvantes de inhibición altamente preferidos que no contienen fósforo de la presente incluyen el citrato de sodio, el oxidisuccinato de sodio, el melitato de sodio, el nitrilotriacetato de sodio, y el etilendiamintetracetato de sodio, y mezclas de los mismos.

15. Otros adyuvantes de inhibición altamente preferidos en la presente son los adyuvantes de policarboxilato establecidos en la Patente de los Estados Unidos número 3.308.067, otorgada a Diehl, incorporada a la presente como referencia. Ejemplos de dichos materiales incluyen sales solubles en agua de homo- y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido 1,1,2,2-etantetracarboxílico, ácido dihidroxitartárico, y ácido cetomalónico.

20. Adyuvantes de inhibición preferidos en la presente adicionales incluyen sales solubles en agua, especialmente 25. las sales de sodio y de potasio de carboximetiloximetilmalonato, carboximetiloxisuccinato, cis-ciclohexanhexacarboxilato, cis-ciclopentantetracarboxilato, y floroglucinoltrisulfonato.

30. El adyuvante de inhibición que más se prefiere en la modalidad preferida de la presente invención son las sa-

les solubles en agua, particularmente de sodio y de potasio de tripolifosfatos, pirofosfatos, y nitrilotriacetatos.

Componente Detergente

5. De preferencia el componente detergente utilizado en los diferentes aspectos de la presente invención es una sal soluble en agua de: un alcohol etoxilado sulfatado con grado promedio de etoxilación de entre aproximadamente 1 a 4 y una longitud de cadena de alquilo de aproximadamente de 14 a 16; un sulfato de trietoxi de sebo; sulfatos de alcohol de sebo; un sulfonato de alquilbenceno con una longitud de cadena de alquilo promedio comprendida entre 11 y 12, de preferencia de 11.2 átomos de carbono, un ácido alfa-sulfocarboxílico o un éster del mismo que tiene entre 8 y 20 átomos de carbono en el radical ácido y de 1 a 13 átomos de carbono en el radical alcohol; un sulfonato de parafina de C_8 a C_{24} ; un sulfonato de alfaolefina de C_{10} a C_{24} o mezclas de los mismos; u otro tensioactivo que contiene azufre aniónico dichos tensioactivos preferidos se explican en lo que sigue.
- 10.
- 15.
20. Un componente detergente de sulfato de éter alquílico especialmente preferido en la presente es una mezcla de sulfatos de éter alquílico, cuya mezcla tiene un promedio (media aritmética) de longitud de cadena de carbono dentro de la gama comprendida entre aproximadamente 12 y 16 átomos de carbono, de preferencia entre aproximadamente 14 y 15 átomos de carbono, y un grado promedio (media aritmética) de etoxilación comprendido entre aproximadamente 1 y 4 moles de óxido de etileno, de preferencia entre aproximadamente 2 a 3 moles de óxido de etileno. Específicamente, dichas mezclas preferidas comprenden entre aproximadamente 0 y 20
- 25.
- 30.

5. por ciento en peso de una mezcla de compuestos de C_{12} a C_{13} , entre aproximadamente 60 por ciento y 100 por ciento en peso de una mezcla de compuestos de $C_{14-15-16}$, y entre aproximadamente 0 y 20 por ciento en peso de una mezcla de compuestos de $C_{17-18-19}$. Adicionalmente, dichas mezclas de sulfato de éter alquílico preferidas comprenden entre aproximadamente 3 por ciento y 30 por ciento en peso de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 0, entre aproximadamente 45 por ciento y 90 por ciento en peso de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 1 a 4, entre aproximadamente 10 por ciento y 25 por ciento por peso de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 5 a 8 y entre aproximadamente 0.1 por ciento y 15 por ciento por peso de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxilación mayor de 8. Los productos de condensación sulfatos de alcohol de sebo con entre aproximadamente 1 y 30, convenientemente de 1 a 10 y de preferencia de 1 a 4 moles de óxido de etileno pueden ser utilizados en vez de los sulfatos de éter alquílico preferidos explicados anteriormente.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otra clase de detergentes incluye sales solubles en agua, particularmente sales de metal alcalino, de amonio y de alquilolamonio de productos de reacción sulfúrica orgánica que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene entre aproximadamente 8 y aproximadamente 22 átomos de carbono y un grupo de éster de ácido sulfúrico. Ejemplos de este grupo de detergentes sintéticos que forman parte de las composiciones detergentes de la presente invención son los alquilsulfatos de sodio y de potasio, especialmente aquellos obtenidos por la sulfación de alcoholes
- 25.
- 30.

superiores (de C₈ a C₁₈ átomos de carbono) producidos por la reducción de glicéridos de aceite de sebo o de coco.

5. Los compuestos detergentes orgánicos solubles en agua preferidos en la presente incluyen sulfonatos de alquilbenceno lineales que contienen entre aproximadamente 9 y 15 átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos de lo anterior son los alquilbencensulfonatos de sodio y de potasio en los que el grupo alquilo contiene entre aproximadamente 11 y aproximadamente 13 átomos de carbono, en configuración de cadena recta o de cadena ramificada, por ejemplo los del tipo que se describen en las Patentes de los Estados Unidos numeros 2.220.099 y 2.477.383. Especialmente valiosos son los alquilbencensulfonatos de cadena recta en los que el promedio de los grupos alquilo es de aproximadamente 11.2 átomos de carbono, abreviado como LAS de C_{11.2}.
- 10.
- 15.

- Otro compuesto detergente útil en la presente incluye sales solubles en agua de ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados que contienen entre aproximadamente 6 y 20 átomos de carbono en el grupo de ácido graso y entre aproximadamente 1 y 10 átomos de carbono en el grupo éster.
- 20.

- Las mezclas de detergente de "sulfonato de olefina" preferidas utilizables en la presente comprenden sulfonatos de olefina que contienen entre aproximadamente 10 y aproximadamente 24 átomos de carbono. Dichos materiales pueden ser producidos por la sulfonación de alfa-olefinas por medio de un trióxido de azufre sin complejar seguido por la neutralización bajo condiciones tales que cualquier sulfona presente se hidroliza a los sulfonatos correspondientes de hidroxialcano. Los materiales de partida de alfa-olefina de preferencia tienen entre aproximadamente 14 y 16
- 25.
- 30.

átomos de carbono. Dichos sulfonatos de alfa-olefina preferidos se describen en la Patente de los Estados Unidos número 3.332.880, incorporada a la presente como referencia.

5. Los sulfonatos de parafina de la presente son esencialmente lineales y contienen entre 8 y 14 átomos de carbono, de preferencia entre 12 y 20 y de mayor preferencia entre 14 y 18 átomos de carbono en el radical alquilo.

10. Otros compuestos detergentes aniónicos en la presente incluyen sulfatos de éter alquilglicerílico de sodio, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores derivados de sebo y de aceite de coco. Sulfonatos y sulfatos de monoglicerido de ácido graso de aceite de coco de sodio; y una sal de sodio o de potasio de un sulfato de éter de óxido de alquilfenoletileno que contiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en el que los grupos alquilo contienen entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 átomos de carbono.

15. Las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores, es decir, "jabones" son útiles como el componente detergente de las composiciones de la presente. Esta clase de detergentes incluye jabones de metal alcalino ordinarios tales como las sales de sodio, de potasio, de amonio y de alquilolamonio de ácidos grasos superiores que contienen entre aproximadamente 8 y aproximadamente 24 átomos de carbono y de preferencia entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 átomos de carbono. Los jabones pueden prepararse por saponificación directa de las grasas y aceites o por la neutralización de los ácidos grasos libres. Particularmente útiles son las sales de sodio y de potasio de las mezclas de ácidos grasos derivados de aceite de coco y de sebo, es decir, ja-

20.

25.

30.

bón de sodio o de potasio de sebo y de coco.

5. Los detergentes sintéticos no iónicos solubles en agua también son útiles como el componente detergente de las composiciones de la presente. Dichos materiales detergentes no iónicos pueden definirse en forma amplia como compuestos producidos por la condensación de grupos de óxido de alquileo (hidrofílicos en su naturaleza) con un compuesto hidrofóbico orgánico, el que puede ser de naturaleza alifática o alquilaromática. La longitud del grupo de polio-
10. xialquileo que se condensa por cualquier grupo hidrofóbico particular puede fácilmente ajustarse para producir un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio entre los elementos hidrofílico e hidrofóbico.

15. Por ejemplo, una clase bien conocida de detergentes sintéticos aniónicos está disponible en el mercado bajo la marca de "Pluronic" vendido por Wyandotte Chemicals. Estos compuestos se forman condensando óxido de etileno con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. Otros detergentes sintéticos
20. no iónicos apropiados incluyen los condensados de óxido de polietileno de alquifenoles, por ejemplo los productos de condensación de alquifenoles que tienen un grupo alquilo que contiene entre aproximadamente 6 y 12 átomos de carbono y de configuración ya sea de cadena recta o de cadena
25. ramificada, con un óxido de etileno, cuyo óxido de etileno está presente en cantidades iguales a entre 5 y 25 moles de óxido de etileno por cada mol de alquifenol.

30. Los productos de condensación solubles en agua de los alcoholes alifáticos que tienen entre 8 y 22 átomos de carbono, ya sea en configuración de cadena recta o de cadena

5. ramificada, con óxido de etileno, por ejemplo un alcohol de coco-condensado de óxido de etileno que tienen entre 5 y 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de coco, cuya fracción de alcohol de coco tiene entre 10 y 14 átomos de carbono, también son útiles como detergentes no iónicos en la presente.

10. Los detergentes no iónicos semi-polares incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un radical de alquilo de entre aproximadamente 10 y 28 átomos de carbono y dos radicales seleccionados del grupo que consiste de grupos alquilo y grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 y aproximadamente 3 átomos de carbono; detergentes de óxido de fosfina solubles en agua que contienen un radical alquilo de entre aproximadamente 10 y 28 átomos de carbono y dos radicales seleccionados del grupo que consiste de grupos de alquilo y grupos de hidroxialquilo que contienen entre aproximadamente 1 y 3 átomos de carbono; y detergentes de sulfóxido solubles en agua que contienen un radical alquilo de entre aproximadamente 10 y 28 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo que consiste de radicales alquilo y de hidroxialquilo que tienen entre 1 y 3 átomos de carbono.

15. Los detergentes anfóliticos incluyen derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas o derivados alifáticos de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas en las que el radical alifático puede ser de cadena recta o de cadena ramificada y en el que uno de los sustituyentes alifáticos contiene entre aproximadamente 8 y 18 átomos de carbono y cuando menos un sustituyente alifático contiene un grupo aniónico solubilizante en agua.

20. Los detergentes zwitteriónicos incluyen derivados

5. de amonio cuaternario alifático, compuestos de fosfonio y de sulfonio en los que el radical alifático puede ser de cadena recta o de cadena ramificada, y en el que uno de los sustituyentes alifáticos contiene entre aproximadamente 8 y 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico solubilizante en agua.

10. Otros detergentes útiles incluyen sales solubles en agua de ácido 2-aciloxi-alcan-1-sulfónico que contienen entre aproximadamente 2 y 9 átomos de carbono en el grupo acilo y entre aproximadamente 9 y aproximadamente 23 átomos de carbono en el radical alcano; alcansulfonato de beta-alquiloxi que contienen entre aproximadamente 1 y 3 átomos de carbono en el grupo alquilo y entre aproximadamente 8 y 20 átomos de carbono en el radical alcano; óxidos de alquildimetilamina en los que el grupo alquilo contiene entre aproximadamente 11 y 16 átomos de carbono; propansulfonatos de alquildimetilamonio e hidroxipropansulfonatos de alquildimetilamonio en los que el grupo alquilo de ambos tipos contiene entre aproximadamente 14 y 18 átomos de carbono; jabones como se definen anteriormente en la presente; el producto de condensación del alcohol graso de sebo con aproximadamente 11 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de un alcohol secundario de C_{13} (promedio) con 9 moles de óxido de etileno; y sulfatos de éter de alquilglicerol que tienen entre 25. aproximadamente 10 y 18 átomos de carbono en el radical alquilo.

30. Una lista típica de las clases y especies de los compuestos detergentes útiles en la presente aparece en la Patente de los Estados Unidos número 3.664.961, que se incorpora a la presente como referencia. La lista anterior de

compuestos detergentes que pueden ser utilizados en la presente es representativa de dichos materiales, pero no tiene la intención de ser limitativo.

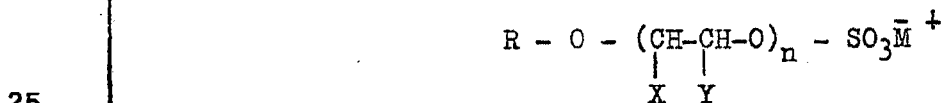
5. Es de reconocerse que cualquiera de los detergentes anteriores puede ser utilizado separadamente en la presente o como mezclas.

10. Tensioactivos adicionalmente útiles son compuestos zwitteriónicos etoxilados como los que se describen en la solicitud de Patente de los Estados Unidos número de Serie 493.953 intitulada DETERGENT COMPOSITION HAVING ENHANCED PARTICULATE SOIL REMOVAL PERFORMANCE (COMPOSICIONES DETERGENTES QUE TIENEN UN COMPORTAMIENTO DE REMOCION DE SUCIEDAD EN PARTICULAS MEJORADOS) otorgada a Laughlin y Heuring, presentada en Agosto 1/o. de 1974 (Número de Expediente del Abogado 2104)

15. que se incorpora a la presente como referencia, específicamente incluyendo la descripción de co-tensioactivos en la solicitud de Laughlin y Heuring.

Una mezcla de detergentes particularmente útiles que puede utilizarse en la presente comprende:

20. (i) entre aproximadamente 2 por ciento y aproximadamente 15 por ciento de sulfatos de éter alquílico de la fórmula



en la que R es un grupo alquilo que tiene entre aproximadamente 10 y 20 átomos de carbono, x y y están seleccionados del grupo que consiste de hidrogeno, alquilos inferiores, radicales hidroxilo y mezclas de los mismos; M es un metal al-

30.

calino; y n es un entero comprendido entre 1 y 30;

5. (ii) entre aproximadamente 2 por ciento y aproximadamente 15 por ciento en peso de una sal de metal alcalino de un sulfato de alquilo en el que el grupo alquilo tiene entre 10 y 20 átomos de carbono; y

10. (iii) entre aproximadamente 2 por ciento y aproximadamente 15 por ciento en peso de una sal de metal alcalino de un alquilbencensulfonato en el que el grupo alquilo tiene entre 9 y 15 átomos de carbono.

15. Se prefiere que los componentes del producto sean secados por aspersion por el método de acuerdo con Robert P. Davis y colaboradores, mencionado anteriormente. Otros métodos para preparar el gránulo de adyuvante de inhibición y/o el detergente incluyen las técnicas de aglomeración o el secado en tambor el primero de los cuales se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos número 3.597.361 intitulada METHOD OF PREPARING AGGLOMERATE DETERGENT COMPOSITION (METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DETERGENTE AGLOMERADA) otorgada a Summer, y patentada en Agosto 3 de 1.971.

25. Para limitar adicionalmente la solubilidad del gránulo que contiene el adyuvante inhibidor, es preferible, aún cuando no es necesario, que los métodos descritos anteriormente para preparar los gránulos sean llevados a cabo de tal manera que la cantidad de humedad que queda en el gránulo que contiene el adyuvante inhibidor sea menos de aproximadamente 12 por ciento por peso del gránulo, de preferencia menos

30.

de aproximadamente 7 por ciento por peso, y de mayor preferencia menos de aproximadamente 3 por ciento en peso.

5. La determinación del área de superficie nominal de la partícula de semilla de cristalización de carbonato de calcio utilizada en la presente invención puede hacerse por medio de tres técnicas, a saber, la de Brunauer, Emmet, Teller (BET), la de absorción de tinte, y la del régimen de agotamiento de calcio. En el método BET una muestra seca del material cuya área de superficie va a ser determinada, se coloca en un pequeño frasco y se expone al gas nitrógeno a temperaturas de licuefacción. El área de superficie por medio del método BET se mide por medio del diferencial de presión provocado por el gas absorbido dentro de la mezcla y se calcula suponiendo que el gas se ha formado en monocapas sobre la muestra.
10. La técnica de absorción de tinte para medir las áreas de superficie es esencialmente similar al método BET hasta el grado que los tintes empleados se absorben en una simple monocapa sobre la superficie de la muestra que va a probarse. La ventaja del método de absorción de tinte sobre el método BET es que la absorción del tinte puede ser utilizada en una pasta que contiene el material que va a medirse. La absorción del tinte midiendo el área de superficie en una pasta evita la pérdida de una cantidad substancial del área de superficie debido a la aglomeración durante el secado.
15. El método de absorción del tinte proporciona una manera confiable para determinar el área de superficie nominal de las partículas de carbonato de calcio en una pasta acuosa. El tinte empleado para determinar el área de superficie de carbonato de calcio en la solución es conocido con el nombre de
- 20.
- 25.
- 30.

5. Rojo Alizarin y puede ser utilizado de manera efectiva a concentraciones de tinte de entre aproximadamente $2-5 \times 10^{-4}M$. La pasta puede contener hasta el 12 por ciento por peso de sólidos. La pasta de la muestra se mezcla con un volumen del tinte y la cantidad del tinte absorbido se determina centrifugando la muestra y midiendo la absorbencia del sobrenadante. La cantidad del tinte absorbido se compara con muestras secas probadas con BET con resultados reproducibles a ± 5 por ciento.
10. El método para determinar el área de superficie efectiva de las partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio es el de medir el régimen de agotamiento del calcio soluble, el que se conoce simplemente como el régimen de agotamiento de calcio, de una solución de lavado.
15. El área de superficie efectiva de las semillas de cristalización de carbonato de calcio en una pasta es igual al área de superficie nominal si las semillas de cristalización no están envenenadas.
20. El régimen de agotamiento de calcio se determina llenando un recipiente con agua destilada y luego añadiendo cuidadosamente dureza del agua y la que puede ser en la forma o bien de calcio o de calcio y de magnesio, de preferencia en una relación entre el calcio y el magnesio de 2:1 para aproximar la dureza del agua en la mayor parte de las áreas de los Estados Unidos. La dureza total es añadida generalmente a una concentración de 68.472 gramos/ m^2 , 119.826 gramos/ m^2 o 188.298 gramos/ m^2 como $CaCO_3$. El agua endurecida artificialmente puede mantenerse a cualquier temperatura, de preferencia a una temperatura comprendida entre 26 y 49°C para que se
30. aproxime a las condiciones de lavado. Las semillas de cris-

talización de carbonato de calcio y la sal adyuvante soluble en agua se añaden en una concentración aproximada de 0.01 a 0.12 por ciento por peso al agua de lavado. El gránulo que contiene el carbonato de calcio puede ser aumentado añadiendo sal adyuvante soluble en agua adicional al agua de lavado.

5.

Para determinar el régimen de agotamiento del calcio, se sacan muestras de la solución de lavado a intervalos especificados después de que se han añadido la semilla de cristalización y la sal adyuvante y la muestra se filtra a través de un filtro de miliporo apropiado. El filtrado se mide después por espectrometría de absorción atómica para determinar la cantidad de iones de calcio soluble que permanece en el sistema. Se observará que el carbonato de calcio en los gránulos que contienen carbonato de calcio tiene substancialmente la misma área de superficie efectiva que el carbonato de calcio en la pasta.

10.

15.

Se ha observado que el gránulo que contiene carbonato de calcio secado por aspersión de la presente invención puede servir como un gránulo portador excelente para materiales que no disminuyen el área de superficie efectiva de la semilla de cristalización, como se define previamente. Los materiales tales como los agentes de suspensión de suciedad, a saber polietilenglicoles, pueden asperjarse sobre o incorporarse en el gránulo que contiene el carbonato de calcio para evitar el procesamiento del agente de suspensión de suciedad con el resto de la composición detergente.

20.

25.

El régimen de agotamiento de calcio soluble está sujeto a condiciones tales como el área de superficie efectiva de las semillas de cristalización de carbonato de calcio, el número de las partículas presentes, la temperatura de la solución de lavado y el pH de la misma, y la concentración y el tipo

30.

del adyuvante de precipitación empleado.

5. Generalmente el régimen de agotamiento de los iones de calcio libre aumenta a medida que aumenta la temperatura de la solución de lavado en un sistema utilizando partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio. La gama más efectiva de pH con la que pueden emplearse las partículas de semilla de cristalización de carbonato de calcio con cualquier adyuvante determinado, generalmente está comprendido entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12. Se reconocerá en este momento que los materiales particulares que se eligen como la sal soluble en agua que va a ser secada con las partículas de carbonato de calcio también son conocidos como adyuvantes de detergencia. Los más efectivos de los materiales elegidos son las sales de carbonato que cuando se disuelven en agua con la semilla de cristalización presente funcionarán como un adyuvante efectivo sin ajustar el pH de la solución de lavado. Las otras sales secadas con la semilla de cristalización de carbonato de calcio que son sesquicarbonatos solubles y bicarbonatos solubles también son adyuvantes de detergencia efectivos, sin embargo, el uso de grandes cantidades de dichas sales adyuvantes puede bajar el pH de la solución de lavado hasta un punto en el que se inhibe hasta cierto punto la precipitación del calcio de la solución. Cuando se utilizan sesquicarbonatos solubles o bicarbonatos solubles en la presente invención, el pH puede ser ajustado añadiendo sosa cáustica, o bien el gránulo que contiene el carbonato de calcio puede mezclarse con un producto detergente que esté formulado al pH adecuado. La inclusión de silicato de sodio en la mayor parte de las composiciones detergentes es suficiente debido a su alta alcalinidad para elevar el pH hasta el punto en el que el sesquicarbonato de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

sodio y el bicarbonato de sodio con adyuvantes de detergente efectiso.

5. El nivel dentro del que se tiene la intención de utilizar el aditivo del detergente o el producto detergente de la presente invención y su modalidad preferida, generalmente variará entre media taza y una y media tazas con una máquina de lavado con capacidad de entre aproximadamente 38 litros y aproximadamente 83 litros. Las temperaturas de lavado de preferencia están comprendidas entre aproximadamente 21°C y 49°C. El producto 10. aditivo de preferencia se añade al lavado antes que el producto detergente, pero pueden emplearse adiciones simultáneas.

15. La efectividad relativa de la composición de la modalidad preferida se determina por medio del comportamiento de lavado real, o por ejemplo midiendo indirectamente la cantidad de control de la dureza como se describe anteriormente o por medio de electrodos de iones específicos. Cuando se desea utilizar la prueba de la capacidad real de limpieza, se colocan 20. trapos de tela ensuciada con el producto como se describe anteriormente, y se comparan con trapos o pedazos de tela de prueba estandar por medio de un medidor de blancuara Nunter. El nivel de uso del producto en los ejemplos es de 0.12 por ciento por peso, a menos que se indique en otra forma.

25. Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, y pueden hacerse variaciones y modificaciones en los ejemplos sin desviarse de la práctica enseñada y que se contemplan por medio de la presente invención.

EJEMPLO I

30. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.02

5. micras y se mezclaron concienzudamente las mismas con carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 5:1. La pasta acuosa combinada que tiene aproximadamente 66 por ciento de agua a una temperatura de 49°C, se bombea después a una unidad de secado por aspersión estandar y se pone en contacto con un gas de secado que se introduce a una temperatura aproximada de 288°C.

10. La partícula de carbonato de calcio con el gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta. El propio gránulo está altamente esponjado o poroso permitiendo la disolución rápida en el agua de lavado. El gránulo esponjado reduce los problemas de polvo en la planta de manera significativa mientras que se retarda la segregación y la formación de torta cuando se compara con las partículas de carbonato de calcio secas mezcladas.

15. Se obtienen resultados substancialmente similares a los obtenidos anteriormente cuando se emplean como cristales de semilla de cristalización de vaterita y la aragonita.

20. EJEMPLO II

25. Se prepararon gránulos que contenían carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio con un diámetro promedio de aproximadamente 0.02 micras y se mezcló con las mismas concienzudamente carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 3:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 64 por ciento por peso de agua a una temperatura de 38°C, se bombeó después hasta una unidad de secado por aspersión y se puso en contacto con el gas de secado que se introdujo a una temperatura de 288°C.

30.

La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partículas que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo está altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce los problemas de polvo en la planta de manera significativa mientras que se retardan marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

Se obtuvieron resultados substancialmente similares cuando la pasta acuosa tiene 78 por ciento por peso de agua y la temperatura de la pasta fué de 49°C. Se formaron gránulos similares con secado por congelación y con secado al vacío de la pasta formada por medio de este ejemplo.

EJEMPLO III

Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.25 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas bicarbonato de sodio en una relación por peso entre el bicarbonato de sodio y el carbonato de calcio de 4:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 30 por ciento por peso de agua a una temperatura de 65°C se bombea después hasta una unidad estandar de secado por aspersion y se pone en contacto con el gas de secado que se introduce a una temperatura aproximada de 204°C.

La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de

5. partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo está altamente esponjado o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjado reduce los problemas de polvo en la planta de manera significativa mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

Se obtienen resultados substancialmente similares cuando el gas de secado se introduce a 332°C, 260°C y 315°C.

10.

EJEMPLO IV

15. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.01 micras y mezclando cuidadosamente con las mismas carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 3:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 60 por ciento por peso de agua a una temperatura de 49°C se bombeó hasta una unidad de secado por aspersión estándar y se puso en contacto con un gas de secado que se introdujo a una temperatura aproximada de 315°C.

20.

25. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula de las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara al mezclado

30.

en seco de partículas de carbonato de calcio.

5. Se obtienen resultados substancialmente similares cuando la sal soluble en agua es carbonato de potasio en una relación por peso con respecto al carbonato de calcio de 2:1, o bicarbonato de potasio en una relación por peso con respecto al carbonato de calcio de 3:1.

EJEMPLO V

10. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.025 micras y mezclando concienzudamente con las mismas carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 5:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 78 por ciento por peso de agua a una temperatura de 38°C se bombeó después hasta una
15. unidad de secado por aspersión estandar y se puso en contacto con un gas de secado que se introdujo a una temperatura aproximada de 371°C.

20. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo
25. esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

30. Para demostrar los beneficios de secado por aspersión las semillas de cristalización en la presencia de una sal

- adyuvante soluble en agua, los regímenes de agotamiento de calcio para el gránulo (A) formado de acuerdo con el Ejemplo anterior se comparan con semillas de cristalización secadas en la ausencia del adyuvante soluble en agua. Cuando las semillas de cristalización se secan por aspersión separadamente (B), el adyuvante se mezcla en seco con las semillas. Se preforma una pasta acuosa con las muestras secas de la prueba para reducir al mínimo el efecto de la dispersión del gránulo. Para fines de comparación cruzada, la prueba incluye la formación de pasta acuosa de carbonato de calcio con el adyuvante soluble en agua presente añadido directamente al agua sin haber sido secado por aspersión (C).

- Todas las pruebas se llevaron a cabo a una concentración de 0.006 por ciento por peso de semillas de cristalización de carbonato de calcio y de 0.03 por ciento por peso de carbonato de sodio.

Los resultados se comparan en la Tabla 1.

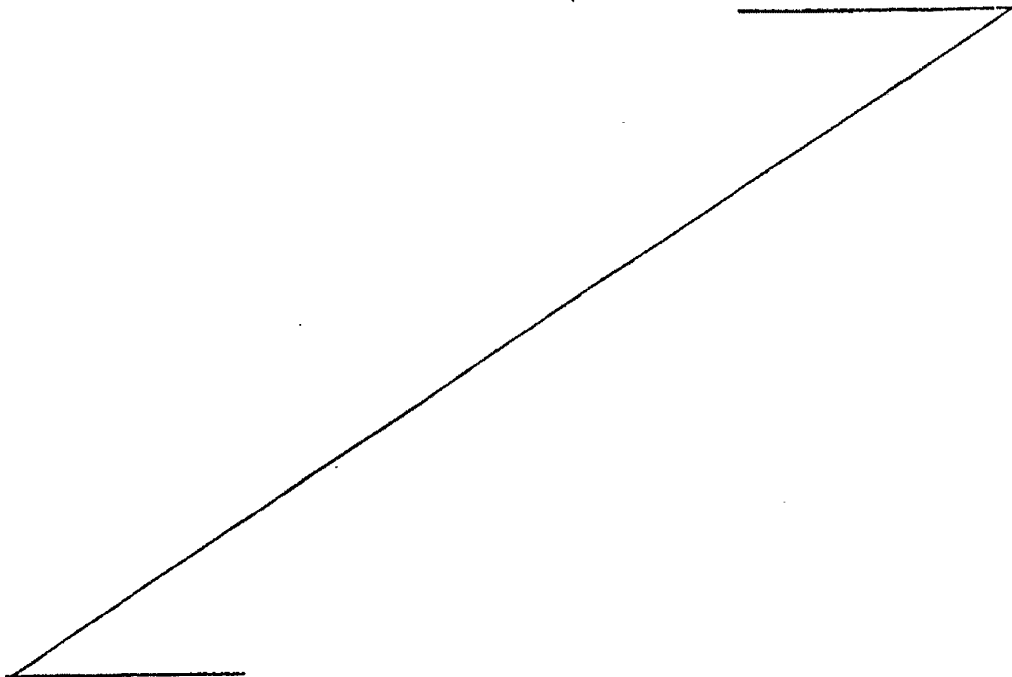


TABLA I

Calcio Soluble (gramos/m³ como CaCO₃)

	A	B	C	
TIEMPO	GRANULO CONTE- NIENDO CaCO ₃ SECADO POR ASPERSION.	CaCO ₃ SECADO POR ASPERSION SOLO MEZCLADO CON Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ Y PASTA ACUOSA DEL ADYUVANTE SIN SECAR POR AS- PERSION	
5.	0	130.112	128.400	131.824
	30 segundos	54.784	101.008	49.648
	1 minuto	37.664	83.888	35.952
10.	90 segundos	29.104	65.056	29.104
	2 minutos	29.104	58.208	27.392
	3 minutos	23.968	47.936	23.968
	5 minutos	20.544	35.952	20.544
	8 minutos	18.829	29.104	20.544
15.	10 minutos	17.118	25.677	18.829

20. La dureza del agua inicial en la solución de lava-
fué de aproximadamente 205.420 gramos/m² de iones de calcio y
de magnesio en una relación de 2:1. La temperatura a través
de toda la prueba se mantuvo a 38°C. Los niveles de calcio so-
luble se determinaron por espectrometría de absorción como se
describe previamente. Los resultados demuestran que los gránu-
los que contienen carbonato de calcio preparados por medio de
la presente invención tienen un área de superficie de carbo-
nato de calcio efectivas substancialmente equivalente a las
partículas de carbonato de calcio no secadas en la pasta.

EJEMPLO VI

30. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de cal-
cio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de car-
bonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproxima-

5. mente 0.025 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 78 por ciento por peso de agua a una temperatura de 49°C se bombeó después hasta una unidad de secado por aspersión estandar y se puso en contacto con un gas de secado que se introdujo a una temperatura aproximada de 371°C.

10. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce los problemas de polvo en la planta de
15. manera significativa mientras que retarda marcadamente las segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado de las partículas de carbonato de calcio en seco.

20. Para demostrar los beneficios del secado por aspersión de las semillas de cristalización en la presencia de una sal adyuvante soluble en agua se compararon los regímenes de agotamiento de calcio para el gránulo (A) formado de acuerdo con el ejemplo anterior con las semillas de cristalización secadas por aspersión en ausencia del adyuvante soluble en
25. agua. Cuando las semillas de cristalización se secan por aspersión separadamente (B), el adyuvante se mezcla en seco con las semillas. Se preformó una pasta acuosa con las muestras secas en la prueba para reducir al mínimo el efecto de la dispersión del gránulo. Para fines de examen cruzado, la prueba
30. incluye la pasta acuosa de carbonato de calcio con el adyuvan-

te soluble en agua presente añadido directamente al agua de lavado sin que haya sido secado por aspersión (C).

5. Todas las pruebas se llevan a cabo con semillas de cristalización de carbonato de calcio en agua a una concentración de 0.006 por ciento por peso mientras que el carbonato de calcio está presente a una concentración de 0.03 por ciento por peso. En la prueba A, el gránulo es suplementado con carbonato de calcio adicional hasta un nivel de 0.03 por ciento.

Los resultados se comparan en la Tabla 2.

10.

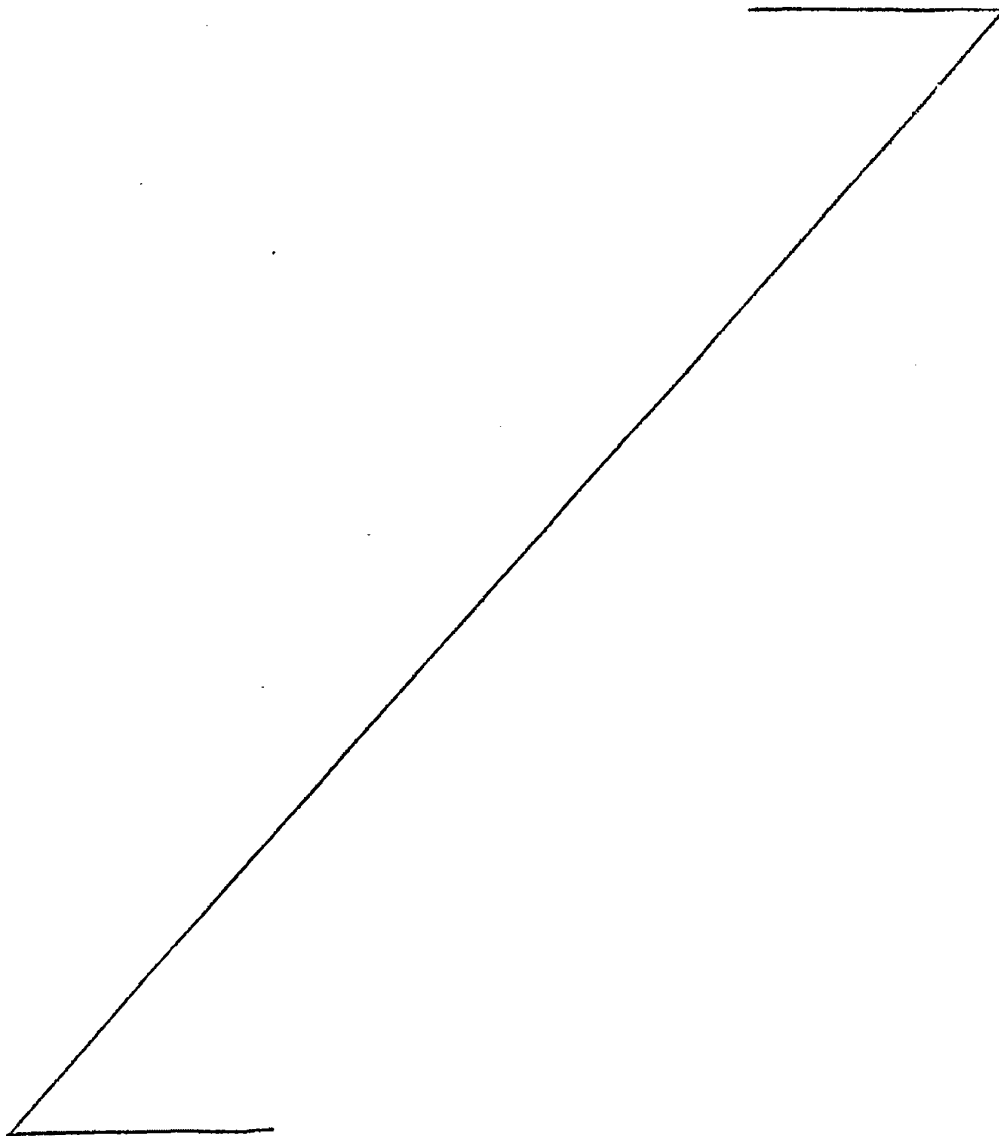


TABLA 2

Calcio Soluble (gramos/m³ como CaCO₃)

	A	B	C	
TIEMPO	GRANULO CONTE- NIENDO CaCO ₃ SE- CADO POR ASPER- SION.	CaCO ₃ SECADO POR ASPERSION SOLO MEZCLADO CON Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ Y PASTA ACUOSA DEL AD- YUVANTE SIN SE- CAR POR ASPERSION	
5.	0	135.248	128.400	131.824
	30 segundos	73.616	101.008	49.648
	1 minuto	56.496	83.888	35.952
10.	90 segundos	42.800	65.056	29.104
	2 minutos	35.952	58.208	27.392
	3 minutos	30.816	47.936	23.960
	5 minutos	25.677	35.952	20.544
	8 minutos	20.544	29.104	20.544
15.	10 minutos	18.829	25.677	18.829

La dureza inicial del agua en la solución de lavado es de aproximadamente 205,440 gramos/m³ de iones de calcio y de magnesio en una relación de 2:1. La temperatura a través de toda la prueba se mantuvo a 38°C. Los regímenes de agotamiento de calcio se determinaron por medio de espectrofotometría de absorción atómica como se describió previamente.

EJEMPLO VII

Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.025 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 3:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 78 por ciento en peso de agua a 38°C se bombeó después hasta una unidad de secado por asper-

5. sión estandar y se puso en contacto con un gas de secado que se introdujo a una temperatura aproximada de 371°C. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

10. Para demostrar los beneficios del secado por aspersión de las semillas de cristalización en la presencia de la sal adyuvante soluble en agua, se compararon los regímenes de agotamiento de calcio para el gránulo (A) formado de acuerdo con el ejemplo anterior con las semillas de cristalización secadas por aspersión en la ausencia del adyuvante soluble en agua. Cuando las semillas de cristalización se secaron por aspersión separadamente (B), el adyuvante se mezcla en seco con las semillas. Se formó una pre-pasta acuosa de las muestras secas en la prueba para reducir al mínimo el efecto de la dispersión del gránulo. Para fines de comparación cruzada, la prueba incluye la pasta acuosa de carbonato de calcio con el adyuvante soluble en agua presente añadido directamente al agua de lavado sin que haya sido secado por aspersión (C).

15. Las semillas de cristalización de carbonato de calcio están presentes en el agua de lavado a una concentración de 0.006 por ciento por peso, mientras que el carbonato de sodio está presente a 0.03 por ciento por peso. En la prueba (A) el

20.

25.

30.

gránulo se suplementó con carbonato de sodio adicional hasta un nivel de 0.03 por ciento.

Los resultados se comparan en la Tabla 3.

5.

TABLA 3

Calcio Soluble (gramos/m³ como CaCO₃)

TIEMPO	GRANULO CONTE- NIENDO CaCO ₃ , SECADO POR AS- PERSION.	CaCO ₃ SECADO POR ASPERSION SOLO MEZCLADO CON Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ Y PASTA ACUO- SA ADYUVANTE SIN SECAR POR ASPER- SION	
10.	0	130.112	128.400	131.824
	30 segundos	66.768	101.008	49.648
	1 minuto	46.224	83.888	35.952
	90 segundos	35.952	65.056	29.104
	2 minutos	32.528	58.298	27.392
15.	3 minutos	27.392	47.936	23.968
	5 minutos	22.256	35.952	20.544
	8 minutos	22.256	29.104	20.544
	10 minutos	18.849	25.677	18.829

20. La dureza inicial del agua en la solución de lavado fué de 205.440 gramos/m² de iones de calcio y de magnesio a una relación de 2:1. La temperatura a través de toda la prueba se mantuvo a 38°C. Los regímenes de agotamiento de calcio se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica como se describe previamente.

25.

EJEMPLO VIII

30. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partícula de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.95 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas bicarbonato de sodio en una relación por peso entre el bi-

5. carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:2. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 80 por ciento por peso de agua a una temperatura de 46°C se bombeó después hasta una unidad de secado por aspersión estandar y se puso en contacto con un gas de secado que había sido introducido a una temperatura de 260°C.

10. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

15. Se obtienen resultados similares a los obtenidos anteriormente cuando el diámetro promedio de las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa es de 0.5 micras, de 0.25 micras, y de 0.10 micras.

EJEMPLO IX

25. Se prepararon gránulos conteniendo carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.01 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas carbonato de sodio en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonatado de calcio de 50:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 90 por ciento por peso de agua a una temperatura de 38°C se bombeó después hasta una unidad de secado por aspersión estandar y se puso en con-

30.

tacto con un gas de secado que fué introducido a una temperatura aproximada de 427°C.

5. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso y poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y la formación de torta cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

10. Se obtienen resultados substancialmente similares a los anteriores cuando el bicarbonato de sodio en una relación en peso con respecto al carbonato de calcio de 75:1, es substituido por carbonato de sodio.

15. En este ejemplo el gránulo que contiene el carbonato de calcio se seca por aspersión juntamente con un gránulo de base de detergente en el aparato descrito en la Patente de los Estados Unidos número 3.629.951, otorgada a Davis y colaboradores, que ha sido incorporada previamente como referencia. En esta variación del procedimiento de Davis la pasta acuosa que contiene el carbonato de calcio es asperjada a través de la boquilla de atomización marcada 20 en la Figura 1 de la Patente de Davis y colaboradores, mientras que el gránulo de base de detergente se introduce a través de las boquillas de atomización 16 y 18. La pasta acuosa de detergente introducida en este procedimiento, cuando está seca, comprende 20 partes de sulfonato de dodecilalquilbenceno y sodio, 20 partes de sulfato de sodio, y 10 partes de silicato de sodio. Pue-

5. de emplearse cualquier otro detergente a una relación de entre 5 y 40 por ciento en peso, por ejemplo de sales de sulfato de éter alquílico de sodio o sales de sulfato de alquilo y sodio, así como otros componentes detergentes tales como los que se describen en la Patente de los Estados Unidos número 3.664.961 otorgada en Mayo 23 de 1972 a Norris, incorporada como referencia.

EJEMPLO X

10. Se prepararon gránulos que contenían carbonato de calcio formando una pasta acuosa de partículas de calcita de carbonato de calcio que tenían un diámetro promedio de aproximadamente 0.03 micras y se mezcló concienzudamente con las mismas sesquicarbonato de sodio en una relación en peso entre el sesquicarbonato de sodio y el carbonato de calcio de 10:1. La pasta acuosa combinada que tenía aproximadamente 95 por ciento en peso de agua a una temperatura de 65°C se bombeó después hasta una unidad de secado por aspersión estandar y se puso en contacto con un gas de secado que se introdujo a una temperatura aproximada de 302°C.

20. La partícula de carbonato de calcio dentro del gránulo formado de esta manera retiene substancialmente la misma área de superficie efectiva y el mismo diámetro promedio de partícula que las partículas de carbonato de calcio en la pasta acuosa. El propio gránulo es altamente esponjoso o poroso permitiendo la rápida disolución en el agua de lavado. El gránulo esponjoso reduce significativamente los problemas de polvo en la planta mientras que retarda marcadamente la segregación y el acumulamiento cuando se compara con el mezclado en seco de las partículas de carbonato de calcio.

30. Se obtienen resultados equivalentes a los obtenidos

5. anteriormente cuando la sal soluble en agua es carbonato de sodio en una relación en peso con respecto al carbonato de calcio de 8:1. Este ejemplo puede variarse mezclando carbonato de sodio seco con gránulos que contienen carbonato de calcio en una relación por peso respectiva de (a) 100:1 y (b) 1:100.

EJEMPLO XI

Se preparó el siguiente aditivo de detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

10. 50 por ciento en peso de gránulos conteniendo carbonato de calcio que tenían partículas de calcio con un diámetro promedio de 0.02 micras en una relación por peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 5:1.

15. 45 % en peso de pirofosfato de sodio combinado con 5 % en peso de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1:3.75) para formar un segundo gránulo.

La composición aditiva preparada anteriormente es satisfactoria para agotar la dureza que comprende calcio y magnesio.

20. Se obtiene un comportamiento substancialmente equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye tripolifosfato de sodio en vez del pirofosfato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.10 micras.

25. La composición del ejemplo anterior dá por resultado una deposición disminuida sobre las telas de pirofosfato de calcio y de carbonato de calcio en comparación con composiciones que utilizan pirofosfato de sodio solo o carbonato de sodio solo.

EJEMPLO XII

30. Se preparó el siguiente aditivo de detergente de

acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

5. 80% en peso de un gránulo conteniendo carbonato de calcio que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.01 micras en una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 75:1.
- 5 % en peso de tripolifosfato de sodio combinado con 15% en peso de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 para formar un segundo gránulo.

10. La composición aditiva preparada anteriormente es satisfactoria para agotar la dureza que comprende calcio y magnesio.

15. Se obtiene un comportamiento substancialmente equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye nitrilotriacetato de sodio en vez del tripolifosfato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.05 micras.

EJEMPLO XIII

Se preparó el siguiente aditivo de detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

20. 90% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.95 micras en una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:2.
25. 5 % en peso de nitrilotriacetato de sodio combinado con 5 % en peso de silicato de potasio que tenía una relación $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2.4 para formar un segundo gránulo.

30. La composición aditiva preparada anteriormente es satisfactoria para agotar la dureza que comprende calcio y magnesio.

Se obtiene un comportamiento substancialmente equivalente en el ejemplo anterior cuando el pirofosfato de sodio se substituye por el nitrilotriacetato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.1 micras.

5. Se añade carbonato de sodio granular adicional en el ejemplo anterior hasta niveles de 5 por ciento y 60 por ciento en peso, pasar dar un mejor comportamiento.

EJEMPLO XIV

10. Se preparó el siguiente aditivo de detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención. 1% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.05 micras y una relación en peso entre el bicarbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:1.

15. 70 % en peso de pirofosfato de sodio combinado con 29% en peso de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2.6 para formar un segundo gránulo.

20. La composición aditiva preparada anteriormente es satisfactoria para agotar la dureza que comprendía calcio y magnesio..

25. Se obtiene un comportamiento substancialmente equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye carbonato de sodio en vez del bicarbonato de sodio; las semillas de cristalización tenían un diámetro promedio de 0.02 micras; y el silicato de sodio está presente a una concentración de 40 por ciento con una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:3.2 y el pirofosfato de sodio está presente a una concentración de 59.0 por ciento en peso.

EJEMPLO XV

30. Se preparó el siguiente aditivo de detergente de

acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

5. 30% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.03 micras y una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 2:1.
- 50% en peso de una mezcla de tripolifosfato de sodio y nitrilotriacetato de sodio con una relación en peso de 1:1 y combinado con
10. 20% en peso de silicato de sodio con una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2.4 para formar un segundo gránulo.

La composición aditiva preparada anteriormente es satisfactoria para agotar la dureza que comprende calcio y magnesio.

15. Se obtiene un comportamiento substancialmente equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye el pirofosfato de sodio por el tripolifosfato de sodio.

EJEMPLO XVI

20. Se preparó la siguiente composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

- 18% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.02 micras y una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 5:1.
25. 25% en peso de pirofosfato de sodio combinado con
- 17% en peso de bencensulfonato de alquilo lineal con una longitud de cadena de alquilo de 11:2 átomos de carbono, y
30. 40% de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$

de 1:3.75 para formar un segundo gránulo.

La composición detergente preparada anteriormente es satisfactoria en su capacidad de limpieza y para agotar la dureza del agua compuesta de calcio y de magnesio.

5. Se obtiene un comportamiento equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye tripolifosfato de sodio por el pirofosfato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.95 micras.

EJEMPLO XVII

10. Se preparó la siguiente composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

1.5% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.01 micras y una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:2.

15.

70% en peso de pirofosfato de sodio se combinan con
5 % en peso de bencensulfonato de alquilo lineal con una longitud de cadena de alquilo de 11.2 átomos de carbono, y

20.

23.5% de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1: para formar un segundo gránulo.

La composición detergente preparada anteriormente es satisfactoria en cuanto a su capacidad de limpieza y para agotar la dureza del agua compuesta de calcio y de magnesio.

25.

Se obtiene un comportamiento equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye nitrilotriacetato de sodio en vez del pirofosfato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.50 micras.

EJEMPLO XVIII

Se preparó la siguiente composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

5. 38% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.025 micras en una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 75:1.
10. 5% en peso de citrato de sodio se combina con 40% en peso de bencensulfonato de alquilo lineal con una longitud de cadena de alquilo de 11.2 átomos de carbono, y 17% de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2.6 para formar un segundo gránulo.

15. La composición detergente preparada anteriormente es satisfactoria en cuanto a su capacidad de limpieza y para agotar la dureza del agua que comprende calcio y magnesio.

20. Puede obtenerse un comportamiento equivalente en el ejemplo anterior cuando se substituye tripolifosfato de sodio en vez del citrato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.10 micras. La composición anterior puede ser modificada añadiendo carbonato de sodio al gránulo que contiene el carbonato de calcio hasta 70 por ciento de Na_2CO_3 en una relación de 50:1 con respecto al carbonato de calcio y reduciendo el bencensulfonato de alquilo hasta una concentración de 6.1 por ciento en peso.
- 25.

EJEMPLO XIX

Se preparó la siguiente composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

30. 75% en peso de un gránulo conteniendo carbonato de calcio que tenía partículas de carbonato de calcio con un diáme-

tro promedio de 0.25 micras y una relación en peso entre el bicarbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:2.

5. 10% en peso de pirofosfato de sodio combinado con
10% en peso de bencensulfonato de alquilo lineal con una longitud promedio de cadena de alquilo de 11.2 átomos de carbono, y
5% de silicato de sodio que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 para formar un segundo gránulo.

10. La composición detergente preparada es satisfactoria en cuanto a su capacidad de limpieza y para agotar la dureza del agua compuesta de calcio y de magnesio.

15. Puede obtenerse un comportamiento equivalente en el ejemplo anterior cuando el pirofosfato de sodio se substituye por el tripolifosfato de sodio y las semillas de cristalización tienen un diámetro promedio de 0.01 micras.

EJEMPLO XX

Se preparó la siguiente composición detergente de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

20. 10% en peso de un gránulo que contenía carbonato de calcio y que tenía partículas de carbonato de calcio con un diámetro promedio de 0.01 micras y una relación en peso entre el carbonato de sodio y el carbonato de calcio de 1:1.
40% en peso de tripolifosfato de sodio combinado con
25. 10% en peso de sulfato de éter alquílico de trietoxisodio de C_{16}
10% en peso de sulfato de sodio y de alquilo de C_{18}
10% en peso de bencensulfonato de alquilo lineal de C_{12} (sal de sodio), y
30. 20% en peso de silicato de sodio que tenía una relación

$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:3.2 para formar un segundo gránulo.

La composición detergente preparada anteriormente es satisfactoria en cuanto a su capacidad de limpieza y para agotar la dureza del agua compuesta de calcio y de magnesio.

5.

EJEMPLO XXI

Se preparó el siguiente producto aditivo de detergente de acuerdo con otro aspecto de la presente invención.

90% de carbonato de calcio en la forma de cristales de calcita que tenía un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 0.25 micras.

10.

5% de carbonato de sodio presente en forma de polvo

5% de tripolifosfato de sodio.

El producto aditivo se probó en cuanto al régimen y cantidad de agotamiento de calcio y de magnesio por medio de electrodos de ión específicos en el sistema conteniendo una dureza de agua mezclada de calcio y de magnesio en una relación de 2:1 respectivamente, con 68.472, 119.826 y 205.416 gramos por metro cúbico de dureza de agua total.

15.

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

20.

REIVINDICACIONES

25.

1.- Procedimiento para preparar gránulos conteniendo carbonato cálcico, en donde el carbonato cálcico tiene una elevada área superficial eficaz y un bajo grado de aglomeración, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) mezclar un miembro seleccionado del grupo consistente en carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metal alcalino,

30.

- solubles en agua, y mezclas de los mismos, agua, y partículas submicrométricas de carbonato cálcico, en donde la relación en peso de la sal de metal alcalino al carbonato cálcico es de 1:2 a 75:1 aproximadamente, para formar una lechada acuosa; y (b) secar por aspersion la lechada de la etapa (a) para formar los gránulos que contienen carbonato cálcico.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro medio de las partículas submicrométricas de carbonato cálcico, es de 0,01 a 0,5 micras aproximadamente.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación en peso de sal de metal alcalino a carbonato cálcico es de 1:1 a 50:1 aproximadamente.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la lechada comprende de 20 a 95% en peso de agua aproximadamente.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación en peso de sal de metal alcalino a carbonato cálcico es de 3:2 a 20:1 aproximadamente.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el diámetro medio de las partículas submicrométricas de carbonato cálcico es de 0,01 a 0,1 micras aproximadamente.
30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la sal de metal alcalino es carbonato sódico.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la lechada acuosa comprende de 30 a 90% en peso de agua aproximadamente.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada acuosa tiene una temperatura de

10 a 121 μ aproximadamente.

5. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque en la primera etapa (a) se mezcla carbonato sódico; las partículas de carbonato cálcico tienen un diámetro medio de partícula de 0,01 a 0,25 micras aproximadamente; y la relación en peso del carbonato sódico al carbonato cálcico es de 1:1 a 50:1 aproximadamente.

10. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gránulo que contiene carbonato cálcico se forma simultáneamente con un gránulo detergente en una operación de secado por aspersión de niveles múltiples.

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los gránulos resultantes, que contienen carbonatos cálcico, separados, se mezclan en seco con otros gránulos separados obtenidos mediante secado por aspersión de una lechada acuosa de un aditivo secuestrante o mezclas de los mismos y un silicato de metal alcalino que tiene una relación en peso $M_2O:SiO_2$ de 1:2 a 1:3.75 aproximadamente, en donde M es un metal alcalino.

20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el aditivo secuestrante se elige del grupo consistente en pirofosfatos, tripolifosfatos, nitrilotriacetatos de metal alcalino y mezclas de los mismos.

25. 14.- Procedimiento para preparar gránulos conteniendo carbonato cálcico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 66 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 MAR 1977

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.-

