

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	(11) NUMERO	A 1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
		13-2-76

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
550.063	14 de febrero de 1975	NORTEAMERICA
592.010	30 de junio de 1975	NORTEAMERICA

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

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DETERGENTES.

(71) SOLICITANTE (S)

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

(72) INVENTOR (ES)

Everett Joshua Collier, Ing. John Edward Morrow, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Durante muchos años el principal material que se ha utilizado para controlar la dureza del agua en los productos de detergentes ha sido el trifosfato de sodio el cual se ha empleado en niveles de aproximadamente 50 % en peso del producto terminado detergente. Durante los últimos años el uso de altos niveles de trifosfato de sodio ha llegado a cuestionarse debido a que se sospecha que las especies de fosfato soluble aceleren la eutroficación o proceso de envejecimiento y degradación de los cuerpos acuosos. Esta eutroficación ordinariamente se ha evidenciado por el rápido desarrollo de algas en los cuerpos acuosos.

Aquellos expertos en el arte durante muchos años igualaron a los pirofosfatos de metales alcalinos tales como el pirofosfato de sodio  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  con los trifosfatos de metales alcalinos tales como el trifosfato de sodio  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  desde el punto de vista de su efectividad como material de refuerzo. Se sabe que los pirofosfatos y trifosfatos cuando se utilizan como materiales de refuerzo cada uno de ellos secuestrará una mol de calcio o de magnesio que está formando la dureza del agua por cada mol de la especie fosfato. Sin embargo, los materiales de refuerzo de los detergentes del tipo pirofosfato a diferencia de los trifosfatos, bajo ciertas condiciones forman menores cantidades de pirofosfato dicálcico, la cual es una sal completamente neutra e insoluble. La precipitación de los pirofosfatos mencionada anteriormente ocurre en las telas que están siendo lavadas o sobre la superficie de las máquinas lavadoras. Tal precipitación de la sal de pirofosfato de calcio es indeseable en el hecho de que los precipitados tienen la tendencia a permanecer sobre los tejidos durante varios ciclos de lavado y continúan formando una acumulación lo cual causa una aspereza de

la tela o tejidos. Similarmente, el pirofosfato de calcio causará, aun después de varios ciclos de lavado en una máquina lavadora un depósito que no es fácil de observar en las superficies expuestas de la máquina lavadora. Este fenómeno de precipitación de los pirofosfatos ha conducido a muchos fabricantes de detergentes a evitar los pirofosfatos y en su lugar utilizar los trifosfatos.

Se sugirió en la patente de los Estados Unidos número 2.381.960 de Johnson, publicada el 14 de agosto de 1945, que la efectividad del pirofosfato de sodio para reducir la dureza del agua podría obtenerse agregando el pirofosfato a la solución de agua dura después de que un material alcalino se había agregado inicialmente al agua. Los materiales alcalinos enseñados por Johnson eran el ortofosfato de sodio, el hidróxido de sodio y de potasio, los carbonatos de sodio y potasio y los sesquicarbonatos, jabón, y silicato de sodio teniendo una proporción en peso de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  mayor que 1,5. El punto de adición del pirofosfato tetrasódico a la solución se ha establecido que es previo a la formación de un precipitado macroscópico de los iones duros y de los materiales alcalinos antes mencionados.

En la Patente de los Estados Unidos No. 2.326.950 publicada el 17 de agosto de 1943 para Kepfer, se enseña que el pirofosfato tetrasódico se utiliza más eficientemente para controlar la dureza del agua cuando se utiliza conjuntamente con un material alcalino el cual se agrega a la solución antes de que se forme un precipitado macroscópico de los iones de dureza y de pirofosfato. Los materiales alcalinos enseñados por Kepfer son el borato de sodio, el metasilicato de sodio ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:1:1$ ) y el ortofosfato ácido disódico. Los procedimientos para controlar la dureza del agua, los cuales por alguna razón incremen

tan la efectividad del pirofosfato de sodio según lo enseñaron  
Kepfer y Johnson, los cuales se han incorporado aquí como refe-  
rencia, sufren del defecto de que la composición no se podía  
preparar de una forma efectiva sin encontrar la dificultad de  
5 asegurar de una manera positiva el retraso del pirofosfato rela-  
tivo a los materiales alcalinos o viceversa. Por lo tanto, es-  
tas invenciones de Kepfer y Johnson solamente con una gran difi-  
cultad pudieron adaptarse para el uso en forma granular o líquu-  
da los cuales son el tipo de productos que tienen el favor de  
10 los consumidores hoy en día.

Se puede ver sin embargo, que el pirofosfato tiene el  
potencial de ser un agente de refuerzo detergente mucho más  
efectivo que las sales de trifosfato. En primer lugar, tiene  
una ventaja de peso molecular en la cual proporciona más moles  
15 de sal de pirofosfato en una composición en una fracción de pe-  
so dada de fósforo elemental comparado con los trifosfatos.

Todayía de mayor importancia, el anión tetravalente  
de pirofosfato tiene una constante de asociación alta con el  
ión de calcio con el cual se asocia. Esta primera asociación  
20 del producto es el anión divalente monocálcico pirofosfato. El  
anión divalente tiene una constante de asociación muy pequeña  
con el segundo ión de calcio para formar la sal de pirofosfato  
dicálcica la cual es eléctricamente neutra. En la ausencia de  
cualquier material que haga al pirofosfato dicálcico más esta-  
25 ble, uno de los iones de calcio asociados estará libre para des-  
asociarse y para buscar una asociación más estable tal como con  
el material que está ensuciando en forma de depósito a las te-  
las o con el detergente aniónico. El principal propósito para  
controlar los iones calcio, ya sea que estén en forma libre o  
30 asociados en un complejo débil, es prevenir la última reacción

mencionada con el detergente o con la tela sucia para que no ocurra. Debido a que el anión de pirofoafato retiene en forma notable una mol de ión calcio por un anión de pirofosfato ha sido una práctica común el intentar la primera asociación (sē-  
5 cuestramiento) en una base de una mol por mol. Sin embargo si el anión de pirofosfato se pudiera inducir para asociar fuertemente (precipitar) dos moles de ión calcio el nivel de pirofosfato utilizado podía reducirse sustancialmente.

La Patente Británica 943.405, inventada por Store et  
10 al, asignada a la Co-Operative Wholesale Society, Limited, y publicada el 4 de diciembre de 1963 descubre una composición de jabón que contiene metasilicato de sodio pretratado con un ácido graso. La alcalinidad del metasilicato teniendo una proporción molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1/1 se trata con el 88-90 % de la cantidad estequiométrica del ácido graso basada en la alcalinidad  
15 del silicato y el material resultante se incorpora en polvo de jabón el cual no contiene un surfactante sintético o ningún material de refuerzo inorgánico.

La patente de los Estados Unidos No. 3.708.428 publicada el 2 de enero de 1973, de McDonald discute la reacción de  
20 los ácidos formadores de surfactantes aniónicos tales como los ácidos grasos y el ácido alquil benzen sulfónico con silicatos de sodio teniendo una proporción en peso de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:4 para formar un situ  
25 una solución coloidal de "sílice" teniendo una proporción en peso de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  que va desde aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 1:2000 o mayor. Los reactivos se dice que se utilizan en proporciones aproximadamente estequiométricas.

Las composiciones detergentes que contienen esta sílice  
30 coloidal se dice que tienen una habilidad de limpieza realzada.

Sin embargo, fué "importante" para McDonald el hecho de incluir los agentes de refuerzo alcalinos solubles en agua, ilustrados por ortofosfatos de sodio o potasio, o fosfatos complejos (en efecto trifosfatos, pirofosfatos y fosfatos cristalinos) carbonatos alcalinos, boratos, silicatos, o sales neutras tales como el cloruro de sodio o el sulfato de sodio, el sulfato de magnesio, siendo importante que estos materiales estuvieran restringidos a niveles de concentración del orden del 4 % en peso o menores. McDonald va más adelante y establece que las ventajas deseadas de las sílices coloidales formadas in situ para la remoción de la suciedad se ven impedidas de una forma apreciable si los límites anteriores no se observan de una manera estricta.

Los silicatos solubles se agregan con frecuencia a los productos detergentes o a los productos aditivos para proteger las superficies expuestas de la máquina evitando que puedan corroerse. Se ha encontrado, sin embargo, que los silicatos solubles interfieren con la precipitación de la dureza de calcio como pirofosfato dicálcico. Los surfactantes comunmente utilizados en los productos detergentes han mostrado también que interfieren con la precipitación del pirofosfato dicálcico.

Se ha encontrado que el pretratamiento del silicato con ácido previo a su incorporación en el producto detergente disminuye la tendencia de los silicatos solubles y de los surfactantes a interferir con la precipitación del calcio por el pirofosfato. Este efecto no únicamente no fué reconocido por McDonald; es contrario a la clara importancia que dió en otro aspecto McDonald.

El uso de pirofosfato de metal alcalino en conjunto con el silicato acidificado de la presente invención en una com

posición detergente sustancialmente disminuye la cantidad de  
ión calcio en la solución de lavado. Mientras que no se desea  
estar limitado por la teoría, se cree que el silicato acidifi-  
cado pugna por la precipitación de los iones de calcio en la  
5 solución de lavado como pirofosfato dicálcico insoluble. Por lo  
tanto, mientras que en las composiciones del arte anterior las  
sales de pirofosfato únicamente fueron capaces de secuestrar de  
una manera efectiva en una base de 1:1 en moles, la dureza de  
calcio, la presente invención permite al pirofosfato controlar  
10 de una manera efectiva dos veces la cantidad de calcio que es  
posible por secuestro. La precipitación del pirofosfato  
dicálcico tiene lugar con la ayuda del silicato acidificado en  
tal forma que la sal precipitada no forma una capa precipitada  
invisible sobre las superficies expuestas de las máquinas de la  
15 vado o depósitos sobre las telas lo que podría causar un tacto  
áspero.

Los objetos de la presente invención son el de utili-  
zar de una manera eficiente los pirofosfatos de metales alcalinos  
como agentes de refuerzo en los detergentes; proporcionar un pro-  
20 ducto detergente de contenido de fósforo reducido sin sustan-  
cialmente estorbar la limpieza en agua dura; el utilizar una sal  
de pirofosfato de metal alcalino de tal forma que precipite co-  
mo su sal dicálcica en lugar de secuestrar el calcio; el propor-  
cionar una mayor limpieza debido al control de la dureza incre-  
25 mentado en un producto de un contenido de fosfato limitado; y  
la disminución del depósito de las sales duras del agua sobre  
las telas en la solución de lavado.

Estos y otros objetos de la invención los cuales lle-  
garon a ser más aparente se pueden lograr preparando una compo-  
30 sición detergente que comprende pirofosfato de metal alcalino,

silicato acidificado y surfactante.

Una composición detergente se prepara por el procedimiento de:

- 5 (a) acidificando un silicato de metal alcalino acuoso con ácido, durante agitación, por lo cual se llega a formar una premezcla de silicato,
- en donde el silicato de metal alcalino tiene la fórmula  $C M_2O.SiO_2$ , en donde M es metal alcalino y C, la proporción de (moles  $M_2O$ ) a (moles  $SiO_2$ ), es desde aproximadamente 10 0,25 a aproximadamente 0,50 y
- en donde la cantidad de ácido expresada como proporción de (equivalentes de ácido) a (moles de  $SiO_2$  en el silicato), se encuentra entre aproximadamente 0,0005 y aproximadamente 15 0,4;
- 15 (b) mezclando la mencionada premezcla de silicato con una suspensión acuosa que comprende el surfactante, agua y por lo menos un estructurante, en efecto un compuesto que forme estructura, por lo cual se puede formar una mezcla, en donde el surfactante es aniónico, no iónico, semi-polar, zwitteriónico, amfolítico o mezclas de éstos;
- 20 (c) el secado de la mencionada mezcla hasta un nivel de humedad que va desde 0,5 % hasta aproximadamente 15 % en peso de la mezcla seca;
- 25 (d) agregando un adyuvante y mezclándolo con la mezcla anterior por lo cual se llega a formar la composición detergente;
- en donde, ya sea como estructurante o adyuvante mezclado o ambos, se encuentra el pirofosfato de metal alcalino  $M_xH_yP_2O_7$ , donde M es metal alcalino y x e y son enteros que tienen la suma de 4; y
- 30 en donde los porcentajes de los componentes en peso, expresados

en relación a la composición detergente final son:  $\text{SiO}_2$  en el silicato desde aproximadamente 1,5 % hasta aproximadamente 16 %; surfactante desde aproximadamente 4 % hasta aproximadamente 50%; estructurante desde aproximadamente 4 % hasta aproximadamente 90 %; pirofosfato de metal alcalino desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 60 %; y el adyuvante mezclado desde 0 % hasta aproximadamente 80 %.

#### I. COMPONENTES

El pirofosfato es un componente esencial de la presente invención, Las sales de pirofosfato útiles aquí tienen cationes de metales alcalinos, tales como el sodio o el potasio, preferiblemente de sodio. Se pueden obtener comercialmente o se pueden formar por la neutralización del ácido fosfórico correspondiente o de la sal ácida correspondiente.

Los pirofosfatos que se encuentran disponibles comercialmente son el pirofosfato tetrasódico  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  y su decahidrato  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , pirofosfato tetrapotásico  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , pirofosfato ácido de sodio o "piro ácido"  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  y su hexahidrato  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y ácido pirofosfórico  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . El pirofosfato monosódico y el pirofosfato trisódico también existen, el último como la forma anhidra o como mono- o nonahidrato. La fórmula genérica para las formas anhidras de estos compuestos se puede expresar como  $\text{M}_x\text{H}_y\text{P}_2\text{O}_7$ , donde M es metal alcalino y x e y son enteros que tienen la suma de 4.

El pirofosfato en forma de sales de metal alcalino se puede agregar al mezclador y se puede mezclar en este mezclador de horquillas en seco o en una cantidad menor "infra" se puede agregar a la premezcla de silicato. Alternativamente, los pirofosfatos en forma ácida se pueden agregar al mezclador de horquilla o en cantidades menores "infra" se pueden agregar a la

premezcla de silicato, en cuyo caso la sal de metal alcalino se forma in situ cuando se efectúa la reacción con los componentes alcalinos.

5 Los pirofosfatos no son buenos agentes de refuerzo en la forma ácida y por lo tanto el producto terminado debe de con- tener pirofosfatos de metales alcalinos en una cantidad que va desde 5 % hasta 60 % y preferiblemente desde 10 % hasta 50 % y todavía, con una mayor preferencia desde 15 % hasta 40 % en pe- so de las composiciones detergentes terminadas. Si se emplean 10 los pirofosfatos ácidos, también debería de incluirse en la com- posición un ingrediente alcalino. Cuando no todo el pirofosfa- to de metal alcalino se incluye en la suspensión, se pueden agregar cantidades adicionales si así se deseara al producto terminado y mezclarse con el producto seco de la suspensión. De 15 hecho, las ventajas de la presente invención también se obtie- nen cuando todo el pirofosfato se mezcla de esta manera.

Preferiblemente el pirofosfato esta sustancialmente libre de ortofosfato. Las sales de ortofosfato deberían de man- tenerse en un límite máximo o menor de 2 % en peso de la compo- 20 sición ya que durante el proceso de lavado estas sales tienden a formar precipitados gruesos que se aglomeran con la suciedad y que atacan a las telas, causando que se sienta un tacto áspe- ro y manteniendo una blancura muy pobre.

Es bien sabido que los trifosfatos invierten, su com- posición, una vez secos, a las mezclas de pirofosfato y ortofog- 25 fato; por lo tanto no es deseable utilizar grandes cantidades de trifosfato, especialmente cuando el secado se lleva a cabo a hu- medades relativamente bajas como se describe más abajo. También, las cantidades apreciables de trifosfato a pesar de que estas 30 no interfieran especialmente, no permiten que se obtengan las

ventajas de la invención presente de una forma segura. Por esta razón, el peso de trifosfato debería de restringirse a no más del 40 % del peso del pirofosfato y, preferiblemente, a no más del 20 % del peso del pirofosfato.

5 Las sales de pirofosfato bajo las condiciones que se han expresado en la presente invención no se invierten sustancialmente en sales de ortofosfato una vez que han sido secadas. Los pirofosfatos de la presente invención pueden ser formas ya sea anhídras o hidratadas, preferiblemente como la primera y de  
10 una forma finamente dividida para permitir una disolución rápida en el agua.

Premezcla de silicato

Otro componente esencial de la presente invención es el silicato que tiene la fórmula  $\rho M_2O.SiO_2$ . M es metal alcalino, preferiblemente sodio y potasio y de mayor preferencia sodio.  
15 La proporción molar de  $M_2O$  a  $SiO_2$  está expresada por  $\rho$ . (El símbolo griego rho no se utiliza para distinguir claramente a éste de las proporciones de peso comúnmente encontradas en la literatura, las cuales comúnmente están expresadas en forma inversa, en efecto, como  $SiO_2:M_2O$ .) La proporción de silicato  $\rho$  de esta  
20 invención debería de mantenerse entre 0,25 y aproximadamente 0,50, preferiblemente entre aproximadamente 0,26 y 0,42, y todavía con una mayor preferencia entre 0,27 y 0,33.

El silicato se utiliza de una forma líquida concentrada, acuosa, y se encuentra disponible en esta forma en un número muy amplio de fuentes comerciales, como es bien conocido en el arte.

El silicato líquido se utiliza en una cantidad que proporciona cantidades de  $SiO_2$  en peso de la composición detergente  
30 terminada entre aproximadamente 1,5 % y aproximadamente 16 %,

preferiblemente entre aproximadamente 2 % y 13 % y todavía, con una mayor preferencia entre 2,5 % y 10 %.

5 La sección II que se encuentra más abajo, titulada "PROCEDIMIENTO" describe la acidificación del silicato como un paso esencial de la invención. La acidificación se puede llevar a cabo por medio de cualquier ácido; orgánico o inorgánico, y es usualmente una fuente de iones hidronio en medio acuoso. El ácido debería de estar en forma líquida para obtenerse un mezclado más rápido y se puede disolver, emulsificar o suspender en agua. El descubrimiento de los ácidos específicos que pueden operar es representativo y no se intenta que sea limitativo.

15 El ácido puede ser la forma ácida de un compuesto que actúe como surfactante en la composición detergente deseada. Esto es una comodidad ya que se encuentra fácilmente disponible y es deseable también ya que después de la reacción con el silicato llega a ser, no precisamente un diluyente, pero si un componente útil de la composición. Ejemplos de tales ácidos surfactantes de preferencia son el ácido alquil benzen sulfónico, el ácido alquil sulfúrico, y el ácido alquil éter sulfúrico. El ácido graso se puede utilizar, y es un ácido surfactante de preferencia cuando se desea que se encuentre jabón en la composición detergente final ya sea como surfactante o como un supresor de espuma o por cualquier otro propósito; los jabones específicos que son útiles para estos propósitos se mencionan más adelante.

25 El ácido también puede ser la forma ácida del pirofosfato por ejemplo  $M_2H_2P_2O_7$ , y más específicamente puede ser el  $Na_2H_2P_2O_7$ . Este es un ácido preferido ya que promueve la asociación íntima del silicato y los componentes de fosfato de la pre-

30

sente invención.

De una manera alternativa, los ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico se pueden utilizar si se deseara y esto fuera cómodo. Teniendo pesos equivalentes bajos, y que son más bajos que muchos de los ácidos orgánicos, se necesitan cantidades físicas menores para agregar un número determinado de equivalentes ácido.

La cantidad de ácido utilizada en esta invención, expresada como una proporción de (equivalentes de ácido) a (moles de  $\text{SiO}_2$  en el silicato), se encuentra entre aproximadamente 0,0005 y aproximadamente 0,4. Preferiblemente, esta proporción se encuentra entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,1, y todavía con una mayor preferencia se encuentra entre 0,002 y 0,02.

Ambos (moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y (equivalentes de ácido), dos elementos críticos de la presente invención, se encuentran definidos en esta manera en términos de relación a las (moles de  $\text{SiO}_2$ ).

Las cantidades de ácido dadas anteriormente son menores que las estequiométricas; en verdad, en las porciones inferiores del rango operable son muy pequeñas. Se cree que estas causan una polimerización transitiva de - Si - O - en forma de cadenas en el silicato, la cual tiende a formar silicatos insolubles coloidalmente. Cuando la acidificación se lleva a cabo con ácidos surfactantes, la parte hidrofóbica se cree que se asocia con el silicato incrementando los efectos de la polimerización. Como se discute más adelante, el tiempo de agitación es un elemento en la utilización exitosa de esta invención: un tiempo excesivamente largo permite al silicato invertirse a una condición de equilibrio, que generalmente equivale a utilizar una

proporción más baja de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de silicato, lo cual no se encuentra dentro del alcance de esta invención, mientras que un tiempo excesivamente corto puede resultar en formación de piedras en la premezcla, especialmente si la agitación es deficiente en el punto de la adición del ácido del silicato.

#### Mezcla para el Mezclador de Horquillas

El surfactante de la presente invención puede ser aniónico, no iónico, semi-polar, amfolítico, o zwitteriónico en lo que respecta a su naturaleza, o puede ser una mezcla de éstos. Está presente en la suspensión acuosa en niveles que van desde 4 % hasta aproximadamente 50 %, preferiblemente desde aproximadamente 8 % hasta 40 % y todavía con una mayor preferencia entre aproximadamente 12 % y 30 % en peso de la composición detergente.

Los surfactantes aniónicos preferidos en la presente invención son las sales solubles en agua de: alquil benzen sulfonato con una longitud de cadena de alquilo promedio entre 11 y 13, y preferiblemente de 11,8 átomos de carbono; un alcohol etoxilado sulfatado con un grado promedio de etoxilación de aproximadamente 1 a 8 y una longitud de cadena de alquilo de aproximadamente 8 a 16; etoxi sulfato de cebo; sulfatos alcohólicos de cebo; un ácido  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$   $\alpha$ -sulfocarboxílico o su éster teniendo de 1 a 14 átomos de carbono en el radical alcohol; un  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  parafina sulfonato; un  $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$   $\alpha$ -olefina sulfonato o sus mezclas; u otro surfactante aniónico que contenga azufre.

Un componente surfactante alquil éter sulfato de preferencia de la presente invención es una mezcla de alquil éter sulfatos, siendo dicha mezcla aquella que tiene una longitud de carbonos promedio (media aritmética) dentro del rango de aproximadamente 12 a 16 átomos de carbono, y preferiblemente de apro-

ximadamente 14 a 15 átomos de carbono, y un grado promedio (media aritmética) de etoxilación desde aproximadamente 1 hasta 4 moles de óxido de etileno.

5                   Específicamente, dichas mezclas preferidas comprenden desde aproximadamente 0 a 10 % de una mezcla de compuestos C<sub>12</sub>-  
-13, de aproximadamente 50 a 100 % en peso de la mezcla de com-  
puestos C<sub>14</sub>-15, y desde aproximadamente 0 a 45 % en peso de mez-  
cla de compuestos de C<sub>16</sub>-17, y desde aproximadamente 0 a 10 % en  
peso de una mezcla de compuestos C<sub>18</sub>-19. Mas aún, tales mezclas  
10 de alquil éter sulfato preferidas comprenden desde aproximadamen-  
te 0 hasta 30 % en peso de mezcla de compuestos que tienen un  
grado de etoxilación de 0, desde aproximadamente 45 a 95 % en pe-  
so de una mezcla de compuestos que tienen un grado de etoxila-  
ción desde 1 hasta 4, de aproximadamente 5 a 25 % en peso de mez-  
15 cla de compuestos que tienen un grado de etoxilación de 5 a 8,  
y desde aproximadamente 0 hasta 15 % en peso de mezcla de com-  
puestos que tienen un grado de etoxilación mayor que 8. Los  
productos de condensación sulfatados de los alcoholes etoxilados  
de 8 a 24 carbonos alquilo y con aproximadamente 1 a 30, prefe-  
20 riblemente de 1 a 4 moles de óxido de etileno se pueden utilizar  
en lugar de los alquil éter sulfatos preferidos discutidos ante-  
riormente.

Otra clase de surfactantes que se pueden emplear en la  
presente invención incluyen a las sales solubles en agua, parti-  
25 cularmente de metales alcalinos, amonio y sales de alquil amonio  
de productos de reacción orgánicos sulfúricos que tienen en su  
estructura molecular un grupo alquilo que contiene desde 8 hasta  
22 átomos de carbono y un grupo sulfúrico ácido éster. Ejemplos  
de estos grupos de surfactantes son los alquil sulfatos de sodio  
30 y potasio, especialmente aquellos que se obtienen por sulfatar

los alcoholes superiores ( $C_8-C_{13}$  átomos de carbono) producidos por la reducción de glicéridos de los aceites de cebo o aceite de coco.

5 Los surfactantes orgánicos solubles en agua de mayor preferencia incluyen a los alquil benzen sulfonatos (preferible- mente y esencialmente a los lineales (LAS) a pesar de que los de cadena ramificada (ABS) también se pueden utilizar) conteni-  
10 do desde 9 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejem- plos de lo anterior son los alquil benzen sulfonatos de sodio y potasio en los cuales el grupo alquilo contiene de 11 hasta aproximadamente 13 átomos de carbono, en cadena recta o en con- figuración de cadena ramificada, por ejemplo, aquellos del tipo descrito en las Patentes de los Estados Unidos 2.220.099 y 2.477.383. Son especialmente valiosos los alquil benzen sulfo-  
15 natos de cadena recta en los cuales el promedio de los grupos alquilo tiene una longitud de cadena de 11,2 átomos de carbono, abreviando como  $C_{11.2}$ LAS.

Otras clases de surfactantes útiles aquí incluyen a las sales solubles en agua de los ácidos  $\alpha$ -sulfonados grasos  
20 conteniendo desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 áto- mos de carbono, y sus ésteres hechos a partir de alcoholes que contienen desde 1 hasta 14 átomos de carbono. Los surfactantes de olefina sulfonato utilizables aquí comprenden aquellos olefi- na sulfonatos que contienen desde aproximadamente 10 hasta apro-  
25 ximadamente 24 átomos de carbono. Tales materiales pueden pro- ducirse por sulfonación de  $\alpha$ -olefinas por medio de trióxido de azufre no complejo seguido por una neutralización bajo condicio- nes tales en que las sultonas presentes se hidrolizan a los hi- droxi-alcanos sulfonatos correspondientes. La  $\alpha$ -olefina como  
30 material de partida preferiblemente tiene de 14 a 15 átomos de

carbono. Dichos sulfonatos  $\alpha$ -olefina de preferencia estan descritos en la Patente de los Estados Unidos 3.332.880, incorporada aqui como referencia.

Los parafin sulfonatos abarcados en la presente invención son esencialmente lineales y contienen desde 8 hasta 24 átomos de carbono y preferiblemente desde 12 hasta 20 y todavía con una mayor preferencia desde 14 hasta 18 átomos de carbono en el radical alquilo.

Otros surfactantes aniónicos utilizables aqui incluyen a los alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores que tienen de 10 a 18 átomos de carbono, y más especialmente aquellos derivados de los aceites de cebo y de coco; los sulfonatos monoglicéridos de ácido graso de aceite de coco de sodio y sulfatos de los mismos; las sales de sodio u potasio del alquil fenol etilen óxido éter sulfato conteniendo desde 1 hasta 10 unidades de óxido de etileno por molécula, en donde los grupos alquilo contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono; sales solubles en agua de los ácidos 2-aciloxi-alcano-1-sulfónicos conteniendo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 9 átomos de carbono en el grupo acilo y desde aproximadamente 9 hasta aproximadamente 23 átomos de carbono en la parte alcano; y  $\beta$ -alquiloxi alcano sulfonatos conteniendo desde aproximadamente 1 hasta 3 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde aproximadamente 8 hasta 20 átomos en la parte del alcano.

Sales solubles en agua de ácidos grasos superiores, en efecto, jabones, los cuales son útiles como surfactantes en la presente invención. Esta clase de compuestos incluyen a los jabones de metales alcalinos ordinarios tales como las sales de sodio, potasio, amonio y alquilolamonio de ácidos grasos superiores

conteniendo desde 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y preferiblemente desde 12 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. Los jabones pueden hacerse directamente por saponificación de las grasas y aceites o por la neutralización de los ácidos grasos libres. Son particularmente útiles las sales de sodio y potasio de las mezclas de los ácidos grasos derivados del aceite de coco, del cebo, del aceite de pescado, y del aceite de ballena, por ejemplo el jabón de cebo de sodio y potasio.

Una mezcla surfactante aniónica que es particularmente util comprende desde aproximadamente 2 % hasta aproximadamente 20 % en peso de un alquil benzen sulfonato que tenga desde 9 hasta 15 átomos de carbono en el radical alquilo y sus mezclas, siendo el catión un metal alcalino preferiblemente sodio; y desde aproximadamente 2 % hasta aproximadamente 15 % en peso de un alquil etoxi sulfato que tenga desde 10 hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo y desde 1 hasta 30 grupos etoxi y sus mezclas teniendo un catión de metal alcalino preferiblemente sodio.

Los surfactantes noiónicos solubles en agua también son útiles en la presente composición. Tales surfactantes noiónicos se pueden definir ampliamente como compuestos producidos por la condensación de grupos de óxido de alquileo (hidrofílicos en naturaleza) con un compuesto hidrofóbico orgánico, el cual puede ser un alifático o un alquilo aromático. La longitud del grupo polioxialquileo que se condensa con cualquier grupo hidrofóbico en particular se puede ajustar rápidamente para proporcionar un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de balance entre los elementos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Por ejemplo una clase bien conocida de surfactantes

noiónicos se encuentra disponible en el mercado bajo el nombre comercial "Pluronic" vendido por la Wyandotte Chemicals. Estos compuestos estan formados por la condensación de óxido de etileno con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido de propileno con propilen glicol. Otros surfactantes noiónicos adecuados incluyen los condensados de óxidos de polietileno de los alquil fenoles, por ejemplo, los productos de condensación de alquil fenoles con el óxido de etileno, teniendo los mencionados alquil fenoles un grupo alquilo que contenga desde aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono en ya sea una configuración de cadena recta o en una configuración de cadena ramificada y estando presente el mencionado óxido de etileno en cantidades que son iguales a 5 hasta 25 moles de óxido de etileno por mol de alquil fenol.

También son utilizables en esta composición los productos de condensación solubles en agua con óxido de etileno de alcoholes alifáticos que tengan desde 8 hasta 22 átomos de carbono, en ya sea una configuración de cadena recta o en una configuración de cadena ramificada; por ejemplo, un condensado de alcohol de coco-óxido de etileno que tenga de 5 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de coco, teniendo la fracción de alcohol de coco de 10 a 14 átomos de carbono. Otros surfactantes no iónicos útiles son los productos de condensación de alcohol graso de cebo con aproximadamente 11 moles de óxido de etileno y el producto de condensación de un alcohol secundario  $C_{13}$  (en promedio) con 9 moles de óxido de etileno.

Los surfactantes semi-polares incluyen los óxidos de aminas solubles en agua que contengan una parte alquilo la cual comprende de 10 a 23 átomos de carbono y dos partes seleccionadas del grupo consistente de grupos alquilo y de grupos hidroxí

alquilo conteniendo de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono, y especialmente óxido de alquil dimetil amina en donde el grupo alquilo contiene desde aproximadamente 11 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono; los detergentes de óxido de fosfina solubles en agua que contengan una parte alquilo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 28 átomos de carbono y 2 partes seleccionadas del grupo consistente de grupos alquilo y grupos hidroxil alquilo que contengan desde 1 hasta 3 átomos de carbono; y detergentes sulfóxidos solubles en agua que contengan una parte alquilo que comprende aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 28 átomos de carbono y una parte seleccionada del grupo consistente de alquilo y partes hidroxil alquilo desde 1 hasta 3 átomos de carbono.

Surfactantes amofílicos, en este caso incluyen a derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias en las cuales la parte alifática puede tener la configuración de cadena recta o la configuración de cadena ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizador en agua, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

Los surfactantes zwitteriónicos incluyen derivados de compuestos alifáticos de amonio, fosfonio y sulfonio en los cuales las partes alifáticas pueden tener la configuración de cadena recta o la configuración de cadena ramificada y en donde de los sustituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 13 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizador en agua aniónico, especialmente alquil-dimetil-amonio-sulfonatos y alquil-dimetil-amonio-hidroxil-propano-sulfonatos en donde el grupo alquilo en ambos tipos contiene

desde aproximadamente 14 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono.

Un listado típico de las clases y especies de los surfactantes útiles en esta composición aparece en la Patente de los Estados Unidos No. 3.852.211, publicada para Ohren el 3 de diciembre de 1974 y que aquí se incorpora a forma de referencia. El siguiente descubrimiento de los compuestos surfactantes y mezclas que se pueden emplear en las composiciones presentes es representativo de tales materiales pero no se intenta que limite a la invención.

El límite inferior de la cantidad de agua en la solución acuosa que se va a secar está determinado por la cantidad que resulta ser suficiente para permitir al silicato acidificado al surfactante y al estructurante el llegarse a mezclar íntimamente previo al paso del secado y para ser suficientemente fluidos y poderse manejar; por ejemplo, en un secado por aspersión para fluir suficientemente y bombearse y atomizarse. El límite superior de agua en la suspensión está determinado de una manera muy efectiva por los factores económicos relacionados con no tener que secar un exceso de agua del que sea necesario para lograr que el producto seco contenga la humedad que resulta ser necesaria. Generalmente, la cantidad de agua en la suspensión acuosa debería de encontrarse en el rango desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 60 %, preferiblemente entre 25 % hasta aproximadamente 55 % y, todavía con una mayor preferencia desde aproximadamente un 30 % hasta aproximadamente 50% en peso de la composición total de la suspensión.

Un compuesto formador de estructura aquí se ha definido como un estructurante. Tal compuesto se requiere para promover el secado y para impartir las propiedades físicas deseadas

al producto seco y a la composición detergente ya terminada. A pesar de que esta afirmación aplica a todos los métodos de secado y los productos que resulten de dicha operación, es especialmente importante cuando el proceso de secado es por secado de aspersión, ya que de otra manera los gránulos que resultan de esta operación de aspersión tienden a ser pegajosos y a no fluir libremente ya sea en el equipo de fabricación o en la maquinaria de empaque o en la caja de cartón que llega a las manos de los consumidores. El estructurante puede tener, pero no necesita tener funciones adicionales en la composición detergente. Puede ser un material de refuerzo de acción detergente tal como el pirofosfato de sodio o el nitrilotriacetato o los aluminosilicatos descritos más adelante. Puede ser carbonato de sodio el cual proporciona una alcalinidad a la composición, neutraliza las sales, tales como el pirofosfato ácido presente en la suspensión o en la mezcla en el producto seco y hasta un cierto punto controla la dureza precipitando los iones de calcio y magnesio, todo lo cual tiende a mejorar la acción detergente. O el estructurante de otra manera puede ser inerte tal como el sulfato de sodio y no ejercer ninguna de estas funciones secundarias.

Los estructurantes ordinariamente son compuestos inorgánicos. Sin embargo esto no es un requerimiento como se ha ilustrado anteriormente por el nitrilotriacetato. Los estructurantes adecuados no incluyen por supuesto aquellos compuestos inorgánicos que interfieren con el funcionamiento de la invención como se ha discutido anteriormente. Por lo tanto, entre los fosfatos y los ortofosfatos no hay un estructurante adecuado pero, dentro de los límites aquí especificados anteriormente, el trifosfato y los fosfatos cristalinos son estructurantes.

Los estructurantes adecuados para la presente invención

son el carbonato de calcio; las arcillas naturales y sintéticas tales como la monmorilonita, hectorita, saponita, volchonscoita, nontronita y sauconita; nitrilotriacetatos, aluminosilicatos de sodio; y pirofosfatos de metal alcalino, trifosfatos, fosfatos cristalinos, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, cloruros, boratos, perboratos, sulfatos, bisulfatos, aluminatos, todos ellos de metales alcalinos y sus mezclas.

La cantidad del material estructurante en la suspensión, la cual está expresada como por ciento en peso en la base de la composición detergente final se encuentra entre un 4% y un 90 % y preferiblemente entre aproximadamente un 40 % y un 85 %, y todavía con una mayor preferencia en el rango de 60 % y 80 %.

#### Adyuvantes Mezclados

Como se describe en detalle más adelante, la mezcla del mezclador de horquillas que contiene el silicato acidificado y el surfactante, agua y el estructurante se seca posteriormente. Siguiendo este paso se puede agregar, si se deseara, adyuvantes mezclados y finamente divididos, en forma de partículas para así terminar la composición detergente final de la invención. Los adyuvantes mezclados que se pueden agregar en proporciones mayores son diluyentes y materiales de refuerzo, en el caso de los últimos incluyéndose ambos tipos, tanto materiales de refuerzo inorgánicos como orgánicos. Estos componentes se pueden agregar exclusivamente como adyuvantes mezclados o, si ellos llegan a calificarse como materiales de estructura bajo la definición proporcionada anteriormente, estos adyuvantes se pueden agregar en parte a la mezcla del mezclador de horquillas como un estructurante y la parte restante a la mezcla del mezclador de horquillas ya seca como un adyuvante mezclado. Al-

ternativamente, por supuesto, tales materiales estructurantes se pueden agregar enteramente al mezclador como se describió anteriormente.

5 Ciertas zeolitas o aluminosilicatos, cuando se secan con los componentes de la suspensión, llegan a realzar la función del silicato de la suspensión y aumentan la capacidad de refuerzo ya que los aluminosilicatos se asocian con la dureza del calcio. Cuando se mezclan con el producto seco de la suspensión la función de los aluminosilicatos es la de un material de correfer-  
10 zo hacia los pirofosfatos. Uno de estos aluminosilicatos que es útil en las composiciones de la invención es un compuesto hidratado insoluble en agua amorfo de la fórmula  $Na_x(xAlO_2 \cdot ySiO_2)$ , en donde x es un número de 1 a 1,2 e y es 1, siendo dicho compuesto amorfo caracterizado por que además tiene una capacidad  
15 de intercambio de  $Mg^{++}$  en la base anhidra que va desde aproximadamente 50 mg de  $CaCO_3/g$ . (miligramos equivalentes de  $CaCO_3$  como dureza/gramos) hasta aproximadamente 150 mg equivalentes  $CaCO_3/g$ . (miligramos equivalentes de  $CaCO_3$  dureza/gramos). Este material de refuerzo que es un intercambiador de iones se describe mas am-  
20 pliamente en la solicitud de patente de Gedge et al número de serie 1505-74 del 16 de julio de 1974 y dada al público el 16 de enero de 1975 por el "Republic of Eire" y la cual se incorpora aqui como referencia; las solicitudes correspondientes también se presentaron en Alemania Occidental el 12 de julio de 1974 con  
25 la serie número P24-33485 y en la Gran Bretaña el 15 de julio de 1974 con la serie número 31238-74.

30 Un segundo material intercambiador de iones que es un aluminosilicato sintético insoluble en agua útil aqui tiene la fórmula  $Na_z-(AlO_2)_z(SiO_2)_y \cdot xH_2O$ , en donde z e y son enteros de por lo menos 6; la proporción molar de z a y se encuentra en el

rango desde 1,0 hasta aproximadamente 0,5 y x es un valor entero que va desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 264; dicho material intercambiador de iones de aluminosilicato tiene un tamaño de partícula que tiene un diámetro de aproximadamente 0,1 micron hasta aproximadamente 100 micrones; una capacidad de intercambio iónico de calcio en una base anhidra que es por lo menos de aproximadamente 200 mg. eq./g (miligramos equivalentes de  $\text{CaCO}_3$  dureza/gramos); y una velocidad de intercambio iónico de calcio en una base anhidra de por lo menos aproximadamente 2 gramos/galón/minuto/gramo. Este material de refuerzo intercambiador iónico cristalino se encuentra descrito más ampliamente en la patente Belga 814.874 publicada el 12 de noviembre de 1974 para Corkill et al, y la que se incorpora aquí como referencia.

Los aluminosilicatos descritos anteriormente se emplean en niveles que van desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 40 %, preferiblemente entre el rango de 5 % hasta aproximadamente 25 % en peso basado en el total de la composición detergente.

Los adyuvantes mezclados inorgánicos incluyen al carbonato de calcio; aluminosilicatos de sodio; y pirofosfatos de metales alcalinos así como también carbonato, boratos, bicarbonatos y sulfatos todos ellos de metales alcalinos. Ejemplos específicos de tales compuestos son el pirofosfato de sodio, el carbonato de sodio, el carbonato de calcio, el bicarbonato de sodio, el borato de sodio y el perborato de sodio.

Ejemplos de las sales de refuerzo que tienen acción detergente y que son orgánicas adecuadas con: (1) aminopolicarboxilatos solubles en agua, por ejemplo, etilendiaminotetracetatos de sodio y potasio, nitrilotriacetatos de sodio y potasio y

N-(2-hidroxietilo)-nitrilodiacetatos de sodio y potasio; (2) sales solubles en agua de ácido fítico, por ejemplo, fitatos de sodio y potasio -- ver la Patente de los Estados Unidos Número 2.739.942; (3) polifosfonatos solubles en agua, incluyendo especialmente las sales de sodio, potasio y litio del ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido metilen difosfónico, ácido etilen difosfónico, ácido etano-1,1,2-trifosfónico, ácido etano-2-carboxi-1,1-difosfónico, ácido hidroximetanodifosfónico, ácido carbonildifosfónico, ácido etano-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, ácido etano-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, ácido propano-1,1,3,3-tetrafosfónico, ácido propano-1,1,2,3-tetrafosfónico, y ácido propano-1,2,2,3-tetrafosfónico; y (4) sales solubles en agua de polímeros de policarboxilato y copolímeros como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 3.308.067 publicada para Diehl en el 7 de marzo de 1967.

Un material de refuerzo detergente adecuado y útil que se puede emplear en la presente invención comprende una sal soluble en agua de un ácido alifático policarboxílico polimérico que tiene las siguientes relaciones estructurales en lo que respecta a la posición de los grupos carboxilato y que posee las siguientes características físicas prescritas; (a) un peso molecular mínimo de aproximadamente 350 calculado en la forma ácida; (b) un peso equivalente de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 80 calculado como la forma ácida; (c) por lo menos 45 mol por ciento de la especie monomérica teniendo por lo menos dos radicales carboxilo separados cada uno del otro por no más de dos átomos de carbono; (d) el sitio de unión de la cadena de polímero de cualquier radical que contenga carboxilo estando separado por no más de tres átomos de carbono a lo largo de la cadena del polímero a partir del sitio de unión del si-

guiente radical que contiene el carboxilo. Ejemplos específicos de materiales de refuerzo descritos anteriormente incluyen a los polímeros de ácido itacónico, de ácido aconítico, ácido maléico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido metilen malónico y ácido citracónico y copolímeros con ellos.

Otros materiales de refuerzo orgánicos que se pueden utilizar satisfactoriamente incluyen a las sales solubles en agua del ácido melítico, ácido cítrico, ácido piromelítico, ácido benzen pentacarboxílico, ácido oxidiacético, ácido carboximiloxisuccínico y ácido oxidisuccínico.

Los adyuvantes mezclados no son necesarios cuando todos los componentes de la presente invención se agregan a la mezcla del mezclador de horquillas y se secan. Sino, se pueden agregar a niveles de hasta un 80 % en peso de la composición de detergente final, preferiblemente hasta un máximo de 50 %, y todavía, con una mayor preferencia hasta un máximo de un 20 %. Estos límites pueden alternativamente expresarse como 0-80%, 0-50% y 0-20%, respectivamente, en peso de la composición detergente.

Las composiciones detergentes de esta invención de preferencia contienen el surfactante soluble en agua en una proporción al total de los materiales de refuerzo presentes que va desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:10 en peso, preferiblemente en el rango que se encuentra desde 3:1 hasta aproximadamente 1:3. Esto es sin tomar en consideración de si los materiales de refuerzo se agregan como estructurantes o como adyuvantes mezclados o si estos se agregan parcialmente en ambas formas.

Las composiciones de la presente invención también pueden contener ingredientes menores, los cuales son bien conocidos en las artes detergentes. Estos pueden agregarse a la suspen-

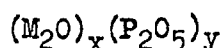
sión del mezclador de horquillas o mezclarse siguiendo al paso de secado. Los agentes de suspensión de suciedad se pueden agregar hasta en un volumen de 0,1 % hasta 10 % en peso tales como las sales solubles de agua de carboximetilcelulosa y carboxihidroxi-  
5 metilcelulosa y polietilen glicoles que tengan un peso molecular que va desde aproximadamente 400 hasta 10.000, siendo estos componentes comunes de las composiciones detergentes de la presente invención. Colorantes, pigmentos, abrillantadores ópticos y perfumes también se pueden agregar en cantidades que  
10 pueden variar según se desee.

Otros materiales tales como germicidas, enzimas, agentes anti-compactantes tales como el sulfosuccinato de sodio y el toluen sulfonato de sodio y el benzoato de sodio también se pueden agregar.

15 Los agentes de control de espumas son aditivos comunes a estas composiciones detergentes. Estos pueden ser materiales que refuercen la acción del espumamiento, tales como los óxidos de aminas, por ejemplo óxido de dimetilamina de coco; y amida, por ejemplo, dimetil amida y dietanol amidas que tengan de 10 a  
20 14 átomos de carbono en las cadenas alquilo. Si se deseara, alternativamente pueden estar presentes los supresores de espumas tales como los ácidos grasos superiores que se enseñan en la Patente de los Estados Unidos No. 2.954.347 publicada el 27 de septiembre de 1960 para St. John et al; ceras microcristalinas de  
25 alto punto de fusión tales como las que se enseñan en la solicitud de patente de los Estados Unidos pendiente simultaneamente con ésta USSN 539.756, inventada por Tate et al, del 9 de enero de 1975; y las mezclas de silicones/sílice según lo enseña la Patente Británica número 1.304.803 publicada el 30 de mayo de 1973  
30 para Bartalotta et al.

Son componentes adicionales deseables en la presente invención los aditivos que mantienen la blancura. En particular se puede mencionar a los fosfatos cristalinos en niveles que van desde el 0,1 % hasta el 4 % teniendo la fórmula

5



en donde M es un metal alcalino, preferiblemente sodio; y teniendo un valor que va desde 5 hasta 50, preferiblemente 7 hasta 25 teniendo una proporción y:x que va desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1,5 siendo dichos materiales útiles en la presente invención para mantener la blancura.

10

Los valores preferidos de y para la fórmula anterior son aquellos en donde se tiene 10, 14 y 21, y todavía con una mayor preferencia de 14 a 21 átomos de fósforo en el compuesto. Un rango de mayor preferencia del fosfato cristalino se encuentra entre aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 2,5 % en peso, todavía con una mayor preferencia desde aproximadamente 1,0 % hasta aproximadamente 2 % en peso del producto terminado. Alternativamente, la fórmula de los fosfatos cristalinos se puede expresar como  $M_{2y} + 2P_y O_{6y} + 1$  en donde M es un metal alcalino e y varía entre 7 hasta 12.

15

20

## II. PROCEDIMIENTO

Una parte esencial de esta invención es la preparación de la premezcla de silicato la cual se logra por medio de la acidificación de un silicato de metal alcalino acuoso con ácido, durante una agitación.

25

El silicato se calienta, preferiblemente a una temperatura que se encuentra entre 120 y 180°F (aproximadamente 49 y 82°C respectivamente), y el ácido se agrega lentamente durante la agitación. El tipo y grado de agitación no son críticos y

30

se puede proporcionar por cualquier medio cómodo tal como una turbina, una propela, o un mezclador de tornillo.

5 Siguiendo la adición del ácido, la premezcla de silicato se somete preferiblemente a un periodo de agitación. Se cree que los efectos del ácido son hasta un cierto grado reversibles y por medio de dicho periodo de agitación se pueden reducir los excesos localizados de ácido y minimisar la formación de piedras localizadas así como la insolubilidad. Sin embargo, un periodo excesivamente largo de agitación tiende a promover un equilibrio que tiende a anular los efectos del tratamiento del ácido. La longitud del período de agitación no es crítica y puede ser de varias horas en longitud a pesar de que se prefiere mantener dicho período de agitación en una duración desde 1 hasta aproximadamente 120 minutos y todavía con una mayor preferen-  
10 cia desde 5 hasta 30 minutos.

El orden en el cual la premezcla de silicato y los componentes remanentes de la mezcla del mezclador de horquillas se mezclan juntos, no es crítico y puede hacerse de cualquier manera cómoda. Por ejemplo, todos los otros componentes distintos del silicato de premezcla se pueden mezclar juntos en el mezclador de horquillas en la manera normal y la premezcla del silicato se puede agregar al final. O, la premezcla de silicato se puede agregar al mezclador de horquillas durante la preparación de la mezcla del mezclador de horquillas; en efecto, mientras los otros componentes están siendo agregados. Alternativa-  
20 mente, el silicato de premezcla se puede agregar al mezclador de horquillas inicialmente y luego, los otros componentes, se pueden agregar y mezclarse en el mezclador de horquillas posteriormente.

30 El tiempo de mezclado en el mezclador de horquillas,

después de la adición del silicato de premezcla, debería de mantenerse hasta una longitud razonable pero no es importante como el período de agitación del silicato de premezcla. Los tiempos usuales de mezclado en el mezclador de horquillas varían desde 0 hasta 30 minutos, y son familiares para aquellos artesanos diestros en los detergentes y, los tiempos mayores de 2 horas también son satisfactorios si el mezclador de horquillas y la mezcla permanecen calientes.

El mecanismo químico del silicato que se pretrató con el ácido no se entiende en una forma plena y no se intenta limitar con la teoría; sin embargo, se cree que el ácido remueve al sodio iónico de las moléculas de silicato. Si este se lleva hasta sus extremos, como en la preparación de una gel de sílice, el sodio puede removerse casi totalmente y la sílice resultante será casi totalmente insoluble en agua. Si esto sucede hasta un cierto grado, incluso en una base localizada en el proceso de la presente invención, se forman piedras insolubles indeseables en la mezcla del mezclador de horquillas. Estas piedras por lo tanto están relacionadas con el grado de agitación que se proporciona, con la mayor fuerza cortante y la recirculación total de la mezcla las cuales permiten una mayor adición de ácido sin que no ten efectos indeseables significativos. El efecto de agitación sobre el mezclado instantaneo es bien conocido para aquellos diestros en el arte. Es bien conocido, que dentro de ciertos límites, la acción detergente tiende a mejorarse según se incrementa el pH. Por lo tanto puede ser deseable el mantener el pH de la composición detergente terminada relativamente sin cambio, a pesar de que ciertas cantidades significantes de ácido hayan sido agregadas en el curso de la preparación de la premezcla de silicato. Este cambio de pH puede evitarse agregando un agente

caústico a la mezcla del mezclador de horquillas preferiblemente justamente antes de secarla en tal forma que se permita que solamente un tiempo muy pequeño afecte la reversión del silicato en la manera que se describió anteriormente.

5           La mezcla del mezclador de horquillas, preparada como se describió anteriormente, se seca hasta un contenido de humedad de aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 15 % en peso de la mezcla del mezclador de horquillas seca. Se prefiere secar hasta niveles de humedad que se encuentran en el rango de  
10           aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 10 % en peso de la mezcla del mezclador de horquillas seca y todavía con una mayor preferencia en rangos que se encuentran entre el 2 % y 5 %. Al interpretarse estas humedades, debería de retenerse el hecho de que el pirofosfato no liga grandes cantidades de agua una vez  
15           que ha sido secado como lo hace el hexahidrato cristalino de trifosfato de sodio.

          El límite práctico inferior de humedad está determinado por los factores económicos que afectan la operación del secado y que también eviten la descomposición química.

20           El límite máximo práctico de humedad para la presente invención es aquel que resulte en las propiedades físicas indeseables para el manejo y almacenamiento. Las composiciones que tienen hasta un 15 % de humedad muestran los beneficios de esta invención. Sin embargo, los niveles reducidos de humedad muestran todavía mayores beneficios. Por lo tanto es preferible man  
25           tener un nivel de humedad en la operación de secado que va desde el 10 % y abajo del 5 % es todavía el que tiene mayor preferencia.

30           El método preferido de secado de las composiciones de la presente invención es el secado por aspersion, especialmente

el que se describe en las patentes de los Estados Unidos Números 3.629.651 y 3.629.955 publicadas para Robert P. Davis et al en diciembre 28 de 1971, ambas siendo anexadas a ésta como referencia. Otros métodos de secado incluyen el secado en tambor, el  
5 secado por enfriamiento, el secado en horno y los métodos de aglomeración descritos en la Patente de los Estados Unidos número 2.895.916 publicada para Milenkevich et al el 21 de julio de 1959.

Una forma de producto preferida para las composiciones  
10 detergentes secas de esta invención es como los gránulos de detergentes preparados por el secado por aspersion. El procedimiento de secado por aspersion se puede llevar a cabo en torres de secado con flujo de contracorriente o de corriente en paralelo, siendo preferible las torres de contracorriente. En su aspecto  
15 más simple los productos de la presente invención se secan por aspersion bombeando la suspension la cual ha sido mezclada en el mezclador de horquillas hasta alimentarla en la torre de secado por aspersion en donde la suspension se alimenta a través de una serie de boquillas de atomizacion en una direccion opuesta al  
20 flujo de los gases de secado calientes. La temperatura de la mezcla de aire caliente debería de mantenerse en el rango desde aproximadamente 150°F (65,5°C) hasta aproximadamente 1.500°F (815,5°C), preferiblemente en el rango desde 200°F (93°C) hasta aproximadamente 1000°F (538°C), y todavía con una mayor preferen  
25 cia desde 220°F (105°C) hasta aproximadamente 700°F (371°C)

La temperatura que alcanzan los gránulos de la presente invención se encuentra dentro de los rangos de temperatura desde aproximadamente 120°F hasta aproximadamente 300°F (aproximadamente 49°C y 148,5°C respectivamente), preferible entre 140°F hasta aproximadamente 275°F (aproximadamente 60°C y 135°C res-

30

pectivamente), y todavía con una mayor preferencia entre 150° F hasta aproximadamente 250° F (aproximadamente 65,5°C y 121°C respectivamente).

5 Cuando se emplea un aparato de secado por aspersión de varios niveles tal como el que se describe en la patente de Davis et al, que aquí se ha incorporado previamente como referencia, el producto se seca por aspersión de una manera adecuada por medio del resto de las condiciones listadas ahí.

10 Los adyuvantes de mezcla que se van a agregar a la mezcla del mezclador de horquillas ya seca se pueden agregar cuando se desee, por medio de un procedimiento de mezclado en seco en una manera familiar a cualquiera diestro en el arte. A pesar de que la humedad de la composición detergente final se afecta debido al adyuvante que se agrega, es aún importante, 15 más que nada, la humedad de la mezcla del mezclador de horquillas ya seca antes de agregar el adyuvante.

Otra forma que puede tener el producto en la cual las composiciones detergentes secas de la presente invención se pueden utilizar es como una barra de lavandería. Los descubrimien- 20 tos de las barras detergentes de lavanderías se pueden encontrar en la Patente de los Estados Unidos No. 3.178.370 publicada el 13 de abril de 1965 y la Patente Británica No. 1.064.414 publicada el 5 de abril de 1967 ambas para Okenfuss y las cuales se incorporan aquí como referencia.

25

### III. EJEMPLOS

#### Ejemplo No. 1

Una premezcla de silicato se preparó agregando 20,6 gramos de ácido graso de cebo no endurecido y que tenía un peso molecular de aproximadamente 275 a 10.882 gramos de silicato lí- 30 quido que tenía una proporción molar de Na<sub>2</sub>O a SiO<sub>2</sub> de 0,31 y

que contenía 40 % de sólidos: 3315 gramos de  $\text{SiO}_2$  y 1037 gramos de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

5 El silicato se calentó hasta una temperatura de  $150^\circ\text{F}$  (aproximadamente  $65,5^\circ\text{C}$ ) y el ácido se agregó durante un período de 3 a 4 minutos usando para esto una propela que estaba provista ya para la agitación. Una vez que todo el ácido se agregó la premezcla de silicato se sometió a un periodo de agitación de 5 minutos.

10 Luego la premezcla se agregó a una mezcla del mezclador de horquilla que se había preparado previamente en forma parcial y que contenía alquil benzen sulfonato de sodio, toluen sulfonato de sodio, sulfato de sodio, ácido graso de cebo no saturado adicional, y  $\text{NaOH}$  libre en una proporción estequiométrica equivalente a la del ácido graso. El pirofosfato tetrasódico y el abrillantador óptico se agregaron después de haberse  
15 agregado el silicato tratado.

La mezcla del mezclador de horquillas tenía una humedad de aproximadamente 46 % y una temperatura de aproximadamente  $190^\circ\text{F}$  (aproximadamente  $87,5^\circ\text{C}$ ), se secó por aspersion en una torre piloto a escala para formar gránulos que tenían un contenido de humedad de 4,5 %. El secado por aspersion se inició inmediatamente después de que la mezcla del mezclador de horquillas se había completado y se terminó en aproximadamente 30 minutos.  
20

La composición de la composición detergente final se  
25 proporciona en detalle en la Tabla No. I.

Esta composición del ejemplo No. 1 se probó en comparaciones paralelas con otras 4 composiciones que no se encuentran dentro del alcance de esta invención; estas están designadas como las composiciones de referencia R1 hasta R3 respectivamente,  
30 y sus composiciones también se proporcionan con todo detalle en

la Tabla I.

Las composiciones de referencia R1 hasta R4 se fabricaron dentro del mismo equipo piloto a escala que se utilizara para la fabricación de la composición del ejemplo No. 1. Por supuesto, en estas composiciones de referencia no se utilizó la premezcla de silicato. En lo que respecta al procedimiento de mezclado en horquillas y a las condiciones de secado por aspersión en todas estas variables se trabajó en la misma forma que en la composición del ejemplo No. 1. La composición R4 era un producto comercial.

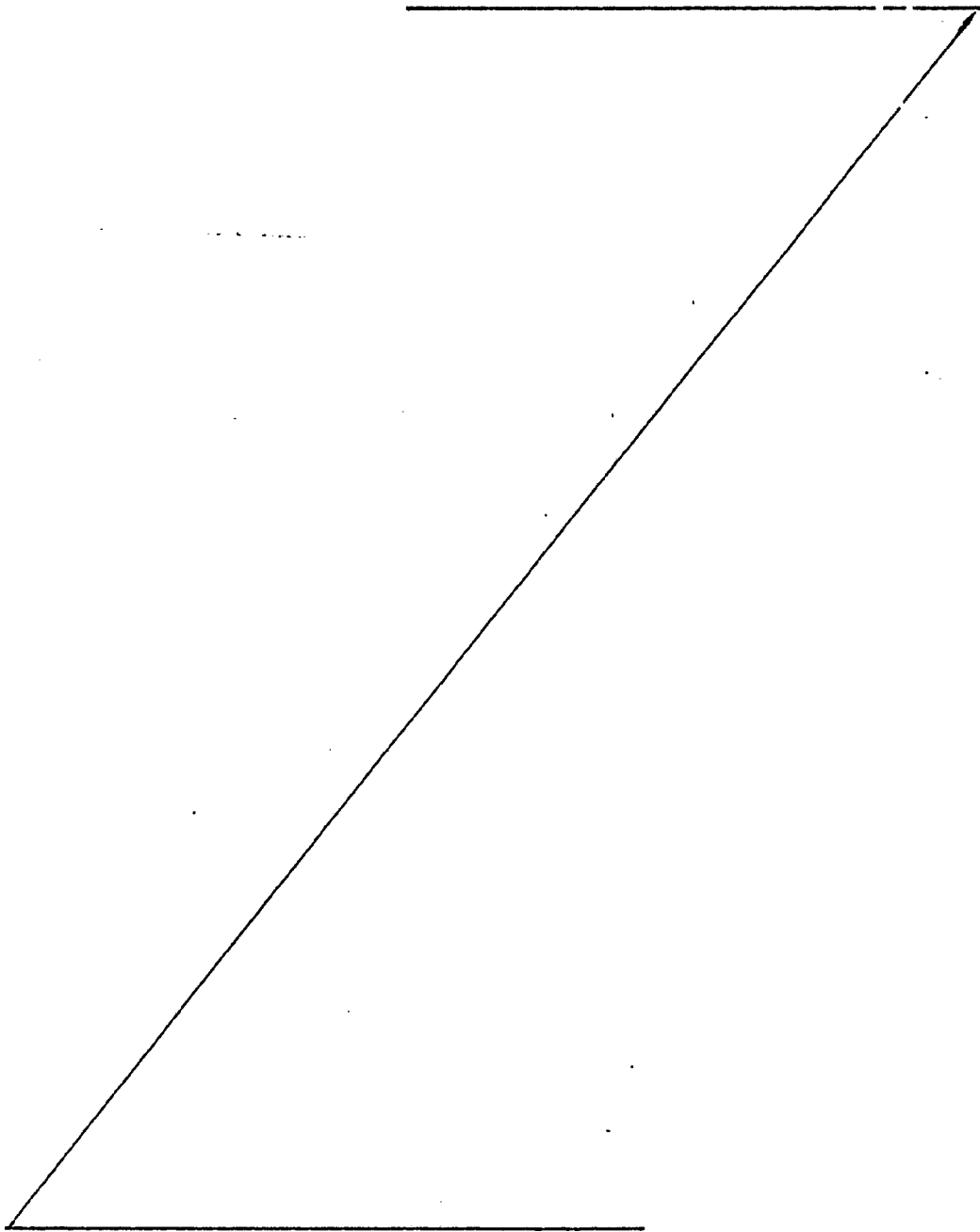
Una evaluación de comportamiento aplicada a este grupo de composiciones fué una prueba para remover una arcilla que se consideraba la suciedad en la prueba. Se sabe que la arcilla es muy sensitiva a los efectos de los iones libres multivalentes tales como  $Ca^{+}$  y  $Mg^{++}$  no secuenciados sino precipitados.

La arcilla del subsuelo llamada Ilita obtenida en el suroeste del estado de Ohio se aplicó a una tela de Dacron por medio de un procedimiento de almodilla y luego se secó en un horno. Se cortaron piezas de la tela sucia y fueron leídas antes y después de la operación de lavado, por medio de un medidor de diferencia de color Gardner XL-10 con una lectura en pantalla ultravioleta. Las diferencias en la blancura fueron determinadas por medio de la ecuación de Diehl

$$\Delta W_D = \Delta \left[ 100 - \sqrt{(100-L)^2 + 5,29 (a^2 + b^2)} \right]$$

Las piezas sucias se lavaron en un Tergitometer que operó a 80 ciclos por minuto durante 10 minutos a una temperatura de 70°F (aproximadamente 21°C), utilizando una proporción de agua a tela de 30:1 y un uso de composición detergente de 0,13 % en peso. La dureza se controló por medio de una solución

5 sintética que tenía una proporción de 3:1 a Ca:Mg. Se agregó PEG 6000 en la forma de una solución acuosa en una cantidad equivalente a 0,9 % PEG en una base de composición detergente. Inmediatamente después del lavado, las piezas se enjuagaron utilizando el mismo tipo de agua utilizada en el lavado y se secaron antes de hacer la medición final Gardner.



T A B L A I

Ejemplo No.	1	R1	R2	R3	R4
<u>COMPOSICION. etc.</u>					
Premezcla de Silicato					
p=moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,31	0,31	0,42	0,42	0,42
Sólidos de Silicato (% en peso)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,6	7,6	7,1	7,1	7,1
Tipo de ácido	graso	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,0014	-	-	-	-
Perfodo de agitación (min.)	5	-	-	-	-
Mezcla del mezclador de horquillas surfactantes (% en peso)	18 LAS	18 LAS	18 LAS	18 LAS	18 LAS
Estructurante (% en peso)	2 jabón	2 jabón	2 jabón	2 jabón	2 jabón
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	18,3 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,3 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Agua (% en peso, base de suspensión)	0,9	0,9	0,9	0,9	1,7
Adyuvante mezclado (% en peso)	50	50	50	50	47
Ingredientes menores (% en peso)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	0,6 abrillanador (0,9 PEG)	0,6 abrillanador (0,9 PEG)	0,6 abrillanador (0,9 PEG)	0,6 abrillanador (0,9 PEG)	0,6 abrillanador perf.
	4,5	5	8	8	11

Notas a la Tabla I se detallan en la Tabla X.

T A B L A I

<u>Ejemplo No.</u>	1	R1	1
<u>COMPOSICION, etc.</u>			
Premezcla de Silicato			
p=moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,31	0,31	0
Sólidos de Silicato (% en peso)	10,0	10,0	10
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,6	7,6	7
Tipo de ácido	graso	ninguno	ningu
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,0014	-	.
Período de agitación (min.)	5	-	.
Mezcla del mezclador de horquillas surfactantes (% en peso)	18 LAS 2 jabón	18 LAS 2 jabón	18 2
Estructurante (% en peso)	18,3 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,3 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17 bal.1
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	0,9	0,9	0,
Agua (% en peso, base de suspensión)	50	50	50
Adyuvante mezclado (% en peso)	ninguno	ninguno	nin.
Ingredientes menores (% en peso)	0,6 abrillan tador (0,9 PEG)	0,6 abri- llantador (0,9 PEG)	0,6 (0,9
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	4,5	5	8

Notas a la Tabla I se detallan en la Tabla X.

R2	R3	R4
0,42	0,42	0,42
10,0	10,0	10,0
7,1	7,1	7,1
ninguno	ninguno	ninguno
-	-	-
-	-	-
18 LAS	18 LAS	18 LAS
2 jabón	2 jabón	2 jabón
17 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,9	0,9	1,7
50	50	47
ninguno	ninguno	ninguno
0,6 abrillan- tador (0,9 PEG)	0,6 abrillan- tador (0,9 PEG)	0,6 abrillan- tador perf.
8	8	11

Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla II. En esta tabla se incluyen abreviadas las referencias a la composición.

T A B L A II

5 Comportamiento de Remoción de Arcilla ( $\Delta W_D$ )

Dureza (gr./gal.)	4,5	7,0	9,0
<u>Composición</u>	<u>_____</u>	<u>_____</u>	<u>_____</u>
10 Ejemplo 1: 18 % pirofosfato; silicato acidificado	22,4	18,5	15,8
R1: 18 % pirofosfato; no se hizo pretratamiento de silicato	-	16,3	14,4
R2: 17 % de trifosfato	20,8	16,1	14,8
15 R3: 25 % de trifosfato	21,7	16,9	15,3
R4: 35 % trifosfato; no se presentó polietilen glicol	22,2	20,7	16,7

20 Un ( $\Delta W_D$ ) de aproximadamente 1 unidad es significativo estadísticamente a un nivel de confianza de 90 %.

Es aparente que en esta prueba el desempeño del pirofosfato y del trifosfato es aproximadamente igual cuando se procesan y se formulan similarmente (17-18 %) (no se hace tratamiento especial). Sin embargo, la composición de la invención presente se distingue por ser mejor; es superior incluso a una fórmula de 25 % de trifosfato y casi alcanza a un producto comercial que incluye el 35 % de trifosfato el cual, sin embargo, no contiene polietilen glicol.

30 La composición del ejemplo No. 1, con tres composicio-

nes apropiadas de referencia, también se probó por medio de una prueba de una pieza facial. Las soluciones de lavado de 7 gr/gal de dureza (3/1  $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$ ), una temperatura de 70°F (aproximadamente 21°C), y 0,13 % en peso de composición detergente se prepararon en un Tergitometer. Se hicieron piezas de 65/35 poliéster/algodón de un material similar al de confección para camisas de aproximadamente doce y medio centímetros en cuadrado y se ensuciaron frotándolos sobre el área facial, se marcaron y se cortaron por la mitad. Cada mitad se lavó en una de las soluciones detergentes descritas anteriormente en un diseño robin circular que proporciona para todos los pares de productos que se van a comparar un número igual de veces. Piezas de tela de algodón que no estaban sucias se agregaron a la solución de lavado para ajustar una proporción de agua a tela de aproximadamente 30/1 en peso. Las piezas de prueba y las de algodón formando una sola carga se lavaron durante 10 minutos con una agitación de 80 ciclos por minuto, se enjuagaron, se secaron y se graduaron. Se hizo una graduación en panel poniendo una pieza con la otra mitad que no se había ensuciado; y se examinaron visualmente; y se les asignó un número de grado que iba desde 0 para una pieza sucia que no se había lavado hasta 10 para una pieza que no se había ensuciado en nada.

En la Tabla III se proporcionan las calificaciones para todas las piezas que entraron en la prueba. La composición de la presente invención limpió significativamente mejor que cualquiera de las composiciones correspondientes que no tenían la acidificación de silicato o una fórmula similar que contuviera trifosfato en lugar de pirofosfato; la composición de la presente invención limpió tan bien como la composición de un alto contenido de trifosfato.

T A B L A III

Limpieza de Piezas en Prueba Facial

<u>Composición</u>	<u>Unidades de Calificación del Panel</u>
Ejemplo 1: 18% pirofosfato, silicato acidificado	8
R1: 18% pirofosfato, no se trató el silicato	5
R2: 17% de trifosfato	4
R3: 25% de trifosfato	8

10 Ejemplo 2

Otra composición detergente se preparó en una manera similar a la del ejemplo 1 con las siguientes excepciones: Se utilizaron 15 gramos de ácido graso y 7500 de silicato líquido (de los mismos tipos que en el Ejemplo No. 1).

15 El período de agitación siguió a la adición de ácido y fué de 10 minutos.

La mezcla del mezclador de horquilla parcial a la cual se le agregó la premezcla de silicato contenía 10 % de pirofosfato de sodio, en efecto, 2,3 % en una base de composición detergente final.

No se agregó NaOH libre al mezclador de horquillas.

La carboximetilcelulosa se agregó al mezclador de horquillas después de que se agregó la premezcla de silicato.

25 Los porcentajes de los componentes fueron algo diferentes como se puede ver en la Tabla IV.

La humedad después del secado fué del 4 %.

Ejemplo 3

Se preparó una composición detergente en una manera similar a la del Ejemplo 2 con las siguientes excepciones:

30 Se agregaron 50 gramos de pirofosfato tetrasódico rápido

damente a una premezcla de silicato, después de la adición de ácido graso durante un período de 3 a 4 minutos.

La humedad de la composición detergente terminada fué de 0,5 %.

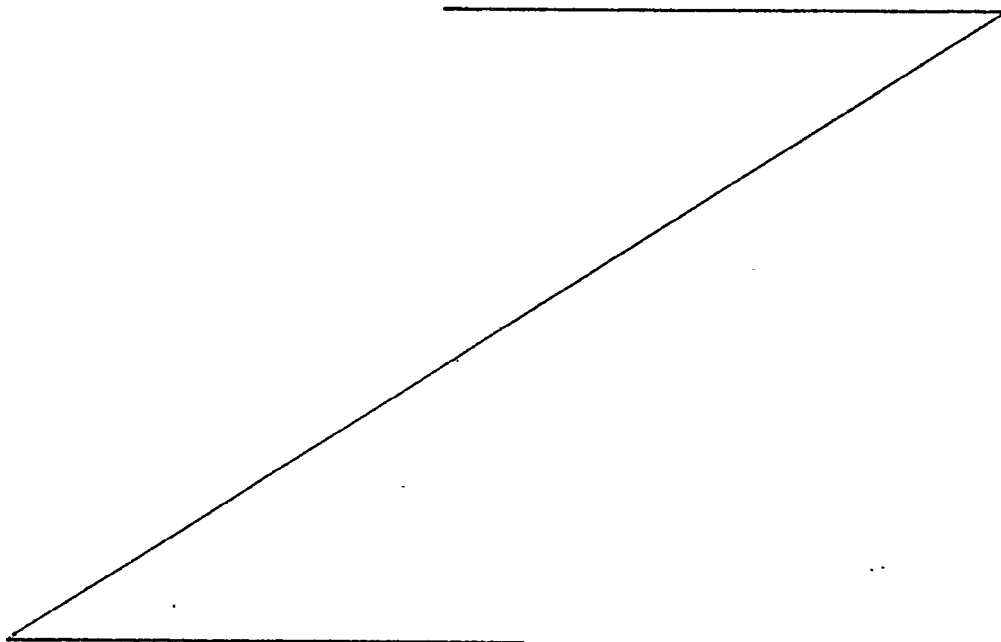
5 Ejemplo 4

Una composición detergente se preparó de una manera similar a la del Ejemplo 3 excepto que la humedad de la composición detergente terminada fué de aproximadamente 5 %. Su desarrollo de limpieza fué similarmente bueno al de la composición del Ejemplo 3.

10

Las composiciones de los Ejemplos 3 y 4 proporcionadas en la Tabla IV se probaron en una comparación paralela con las composiciones de referencia R4 y R5 como se muestra en la Tabla IV, utilizando procedimientos idénticos a los que ya se describieron para el Ejemplo 1 excepto en lo que respecta a diferencias en las telas y en la dureza del agua. El desempeño en la remoción de la suciedad de arcilla para estas composiciones se muestra en la Tabla V.

15



T A B L A IV

EJEMPLO No.	2	3	R5	4	5
COMPOSICION. etc.					
Premezcla de Silicato					
p-moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
Sólidos de Silicato (% en peso)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Tipo de ácido	graso	graso <sup>#</sup>	ninguno	graso <sup>#</sup>	graso <sup>#</sup>
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,0014	0,0014	-	0,0014	0,0027
Período de agitación (min.)	10	5-10	-	5-10	5-10
Mezcla de mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	18 IAS	18 IAS	18 IAS	18 IAS	18 IAS
Estructura (% en peso)	3 jabón	3 jabón	3 jabón	3 jabón	3 jabón
	23 piro	23 piro	23 piro	23 piro	23 piro
	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Agua (% en peso, base de suspensión)	0,7 CMC	0,7 CMC	0,7 CMC	0,7 CMC	0,7 CMC
Adyuvante mezclado (% en peso)	0,6 abrillantador	0,6 abrillantador	0,6 abrill.	0,6 abrill.	0,6 abrill.
Ingredientes menores (% en peso)	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	4,0	0,5	5	5	5

Notas de la Tabla IV se detallan en la Tabla X.

T A B L A IV

<u>EJEMPLO No.</u>	2	3	
<u>COMPOSICION. etc.</u>			
Premezcla de Silicato			
p=moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,31	0,31	
Sólidos de Silicato (% en peso)	10,0	10,0	
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,6	7,6	
Tipo de ácido	graso	graso <sup>#</sup>	
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,0014	0,0014	
Período de agitación (min.)	10	5-10	
Mezcla de mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	18 LAS	18 LAS	
	3 jabón	3 jabón	
Estructura (% en peso)	23 piro	23 piro	
	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ba
Toluen sulfonato de Na (% en peso)			
Agua (% en peso, base de suspensión)			
Adyuvante mezclado (% en peso)	ninguno	ninguno	1
Ingredientes menores (% en peso)	0,7 CMC	0,7 CMC	0
	0,6 abrillan tador	0,6 abrillar tador	0
	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)	(0
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	4,0	0,5	

Notas de la Tabla IV se detallan en la Tabla X.

R5	4	5
0,31	0,31	0,31
10,0	10,0	10,0
7,6	7,6	7,6
ninguno	graso <sup>#</sup>	graso <sup>#</sup>
-	0,0014	0,0027
-	5-10	5-10
18 LAS	18 LAS	18 LAS
3 jabón	3 jabón	3 jabón
23 piro	23 piro	23 piro
bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ninguno	ninguno	ninguno
0,7 CMC	0,7 CMC	0,7 CMC
0,6 abrill.	0,6 abrill.	0,6 abrill.
(0,9 PEG)	(0,9 PEG)	(0,9 PEG)
5	5	5

Estos resultados de prueba muestran, para las composiciones de esta invención, una ventaja para una composición con una humedad del 0,5 % en comparación con una composición de una humedad del 5,0 % que en lo demás es similar a la primera. Ambas composiciones de la invención son superiores a la composición comparable hecha sin la acidificación y alcanzan el desarrollo del producto comercial.

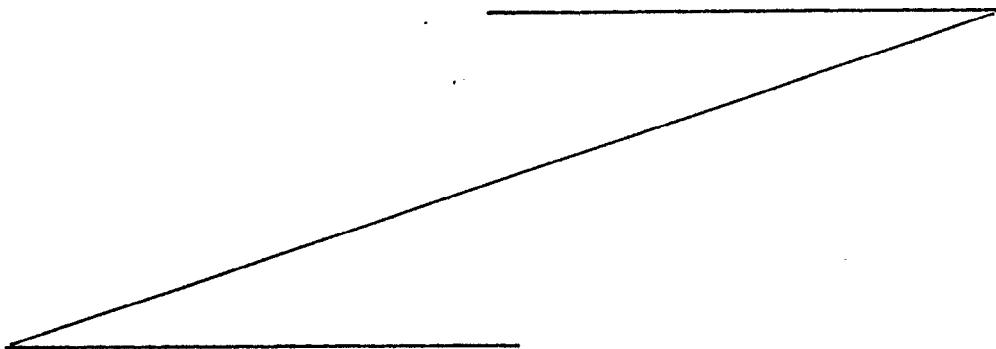
Ejemplo 5

Una composición detergente se preparó de una manera similar a la del Ejemplo 2, excepto que se agregaron 30 grados de ácido graso y 75 gramos de pirofosfato a 7855 gramos de solución de silicato. (Los tipos de ácido graso, pirofosfato y silicato fueron los mismos que los que se emplearon en el Ejemplo 2). El desempeño de limpieza de esta composición fué sustancialmente similar al de la composición del Ejemplo 2.

Las composiciones de los Ejemplos 4 y 5 se muestran en todo detalle en la Tabla IV.

Ejemplo 6

Se preparó una composición detergente de una manera similar a la del Ejemplo 2 excepto que se agregaron 16 gramos de ácido graso de cebo no endurecido y 60 gramos de pirofosfato a 6538 gramos de silicato líquido teniendo una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,417 y un contenido de sólidos del 47 %.



T A B L A V

Comportamiento de Remoción de Arcilla ( $\Delta W_D$ )

5	2:1 Ca <sup>++</sup> /Mg <sup>++</sup> Dureza (gr/gal.) <u>Composición</u>	<u>Tela de Algodón</u>		<u>Tela de Daerón</u>	
		<u>6,0</u>	<u>8,0</u>	<u>6,0</u>	<u>8,0</u>
	Ejemplo 4: pirofosfato 23%, silicato acidificado, humedad 5%	10,2	11,8	16,4	15,5
	Ejemplo 3: pirofosfato 23%, silicato acidificado, humedad 0,5%	10,5	-	18,3	-
10	RC-5: pirofosfato 23%, no hubo pretratamiento de sili- cato	10,0	8,1	11,8	11,6
	RC-4: trifosfato 35%, no hu- bo polietilen glicol	12,1	10,4	18,0	16,6

15 El desempeño de la limpieza de esta composición fué similar al de la composición del Ejemplo 2.

Ejemplo 7

20 Una composición detergente se preparó de una manera si-  
milar a la del Ejemplo 6, excepto que se agregaron 40 gramos de  
ácido graso y 680 gramos de pirofosfato a una solución de silica  
to que tenía una proporción molar de 0,417 como la del ejemplo  
anterior. Su desempeño fué sustancialmente similar al del Ejem-  
plo 6.

Las composiciones de los Ejemplos 6 y 7 se muestran en  
la Tabla VI con detalle.

25 Ejemplo 8

Una premezcla de silicato se preparó agregando 5,2 gra-  
mos de ácido clorhídrico al 3,7 % a 100 gramos de silicato líqui-  
do que tenía una proporción molar de Na<sub>2</sub>O a SiO<sub>2</sub> de 0,31.

30 El silicato se calentó hasta aproximadamente 170°F  
(aproximadamente 76,5°C) y el ácido se agregó durante un periodo

de un minuto utilizando una propela para proporcionar la agitación a la mezcla. Después de que todo el ácido se había agregado la premezcla de silicato se sometió a un período de agitación de unos 15 minutos.

5 La premezcla luego se agregó a una mezcla de el mezclador de horquillas parcial preparada previamente que contenía alquil benzen sulfonato de sodio, toluen sulfonato de sodio, sulfato de sodio, abrillantador óptico y carboximetil celulosa; después se agregó el pirofosfato tetrasódico.

10 La mezcla del mezclador de horquillas se secó por aspersión en una torre piloto a escala para formar gránulos que tenían un contenido de humedad del 7 %. La composición de la composición detergente final se proporciona con todo detalle en la Tabla VI.

15 La composición del Ejemplo 8 se probó para determinar su remoción de suciedad de arcilla en una comparación en paralelo con un producto comercial que no está dentro del alcance de esta invención designado como R6 y que tenía la fórmula que se detalla en la Tabla VI.

20 Se aplicó arcilla del subsuelo del tipo Ilita por medio de un procedimiento de almoadillas y seguido de un secado en horno a telas de algodón y de 40/60 algodón/poliéster. Se cortaron piezas de la tela sucia y se leyeron antes y después de lavado, en un medidor de diferencia de color Gardner XL-10  
25 con una pantalla de ultravioleta. Las diferencias en blancura se determinaron por la ecuación Hunter.

$$\Delta W_H = \frac{7L^2 - 40 Lb}{700}$$

30 Las piezas sucias se lavaron en un Tergitometer que operó a 80 ciclos por minuto durante 10 minutos a una temperatu

T A B L A VI

EJEMPLO NO.	6	7	8	R6	9
COMPOSICION, etc.					
Premezcla de Silicato					
p-moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,42	0,42	0,31	0,50	0,31
Sólidos de silicato (% en peso)	10,0	10,0	10,0	8,0	10,0
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,0	7,0	7,6	4,0	7,6
Tipo de ácido	graso*	graso*	HCl	ninguno	HCl
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,00076	0,0019	0,0111	-	0,024
Periodo de Agitación (min.)	5-10	5-10	5	-	5
Mezcla del mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	18 LAS 3 jabón	18 LAS 3 jabón	26,2 ABS	26,2 ABS	26,2 ABS
Estructurante (% en peso)	23 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,2 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,5 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,2 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Toluen sulfonato de NA (% en peso)	0,9	0,9	2,6	2,6	2,6
Agua (% en peso, base de suspensión)	50	50	35	35	35
Adyuvante mezclado (% en peso)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Ingredientes menores (% en peso)	0,7 CMC 0,6 abrill. (0,9 PEG)	0,7 CMC 0,6 abrill. (0,9 PEH)	0,7 CMC 0,2 abrill.	0,7 CMC 0,2 abrill. perf.	0,7 CMC 0,2 abrill.
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	5	5	7	14	13

Notas a la Tabla VI se detallan en la Tabla X.

T A B L A VI

<u>EJEMPLO NO.</u>	6	7	
<u>COMPOSICION, etc.</u>			
Premezcla de Silicato			
p=moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,42	0,42	0
Sólidos de silicato (% en peso)	10,0	10,0	10
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	7,0	7,0	7
Tipo de ácido	graso <sup>#</sup>	graso <sup>#</sup>	HC
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,00076	0,0019	0,
Periodo de Agitación (min.)	5-10	5-10	
Mezcla del mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	18 LAS 3 jabón	18 LAS 3 jabón	26,
Estructurante (% en peso)	23 piro bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23 piro bal.Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16, bal
Toluen sulfonato de NA (% en peso)	0,9	0,9	2
Agua (% en peso, base de suspensión)	50	50	35
Adyuvante mezclado (% en peso)	ninguno	ninguno	ni:
Ingredientes menores (% en peso)	0,7 CMC 0,6 abrill. (0,9 PEG)	0,7 CMC 0,6 abrill. (0,9 PEH)	0,7 0,2
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	5	5	

Notas a la Tabla VI se detallan en la Tabla X.

8	R6	9
0,31	0,50	0,31
10,0	8,0	10,0
7,6	4,0	7,6
HCl	ninguno	HCl
0,0111	-	0,024
5	-	5
26,2 ABS	26,2 ABS	26,2 ABS
16,2 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,5 STP bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,2 piro bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2,6	2,6	2,6
35	35	35
ninguno	ninguno	ninguno
0,7 CMC	0,7 CMC	0,7 CMC
0,2 abrill.	0,2 abrill. perf.	0,2 abrill.
7	14	13

ra de 85°F (aproximadamente 29,5°C), utilizando una proporción de agua a tela de 30:1 y una dosificación de composición detergente del 0,5 % en peso. La dureza se controló por medio de una solución sintética que tenía una proporción de 3:1 de Ca<sup>++</sup>: Mg<sup>++</sup>. Seguido al lavado las piezas de tela se enjuagaron utilizando agua de una dureza media y se secaron antes de hacer la medición final Gardner.

Los datos de remoción de suciedad de arcilla para las composiciones del Ejemplo 8, relativos al estándar comercial R6, se proporcionan en la Tabla VII.

T A B L A VII

Desarrollo de Remoción de Arcilla  
Relativo  $\Delta(\Delta W_H)$

Ejemplo 8 (16,2 % de pirofosfato y silicato tratado) comparado con el producto comercial R6 (32,5 % trifosfato)

Dureza (gramos/galón)	Tela	
	algodón	algodón/poliéster
22	-1	-5
25	+3	-4
27	+1	-3
30	+1	-1

Cuatro unidades  $\Delta(\Delta W_H)$  son una diferencia significativa con una confianza del 90 %. La composición de la invención fué solamente ligeramente inferior y únicamente bajo ciertas condiciones de prueba a la composición de referencia que contenía el doble de fosfato. La composición de la invención se desempeñó relativamente mejor en comparación con la composición de referencia ya que la dureza del agua se incrementó más

allá de 22 gr/gal, que es donde la composición proporciona el refuerzo en una proporción de 1:1 a la dureza presente para la concentración de lavado utilizada en la prueba. Esto es sorprendente y no se esperaba así ya que las composiciones detergentes ordinariamente muestran una declinación rápida en la capacidad para remover la suciedad de arcilla cuando la proporción de refuerzo/dureza disminuye por debajo de 1:1, en efecto, cuando ya no están "reforzadas". (La composición de referencia, que contenía más fosfato, no llegó a perder su refuerzo para ninguna de las durezas del agua de esta prueba).

#### Ejemplo 9

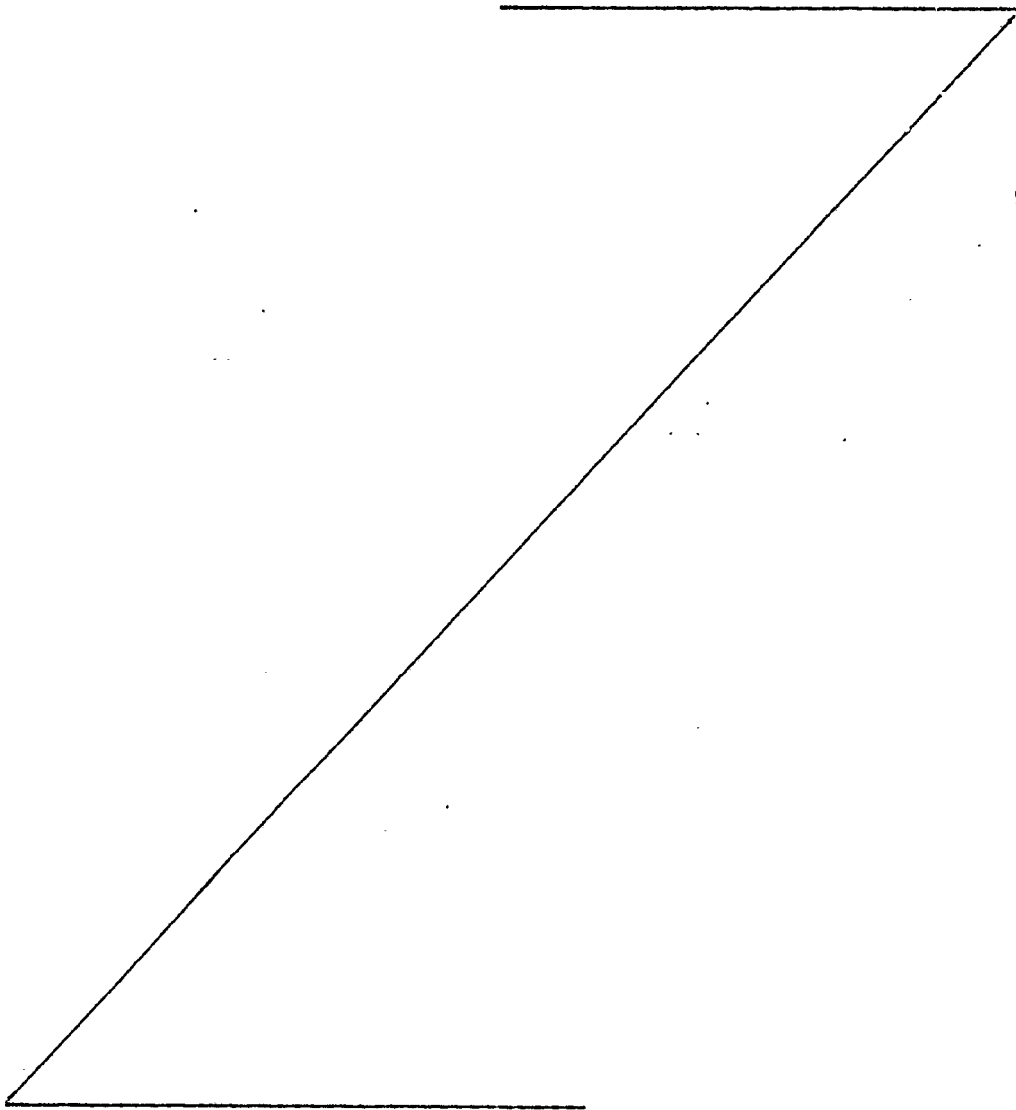
Se preparó una composición como la del Ejemplo 8 excepto que se utilizaron 0,024 equivalentes de HCl para acidificar el silicato en lugar de los 0,0111 equivalentes utilizados para el ejemplo 8 (ver la Tabla VI) y se secó a una humedad de 13 % en lugar de 7 %. Se formaron piedras en la premezcla de silicato hasta tal punto mayor que el que se obtuvo para la composición del Ejemplo 8, pero, disminuyeron algo una vez que se efectuó la agitación (5 minutos) y no interfirieron seriamente con el secado por aspersion incluso en una torre piloto a escala. En pruebas similares a las que se hicieron con la composición del Ejemplo 8, se pudo determinar que el desempeño de limpieza era similarmente bueno.

#### Ejemplos 10 a 18

Estos ejemplos están dentro del alcance de la presente invención y se prepararon de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por las variaciones que se describen en las Tablas VIII y IX. Estas composiciones detergentes tienen un desempeño de limpieza sustancialmente bueno como el del Ejemplo 1.

Ejemplo 19

5 Se preparó una composición detergente de una manera similar a la del Ejemplo 2 excepto que se reemplazó el 1 % en peso del pirofosfato tetrasódico en la composición detergente final por una cantidad similar de fosfato cristalino, Glass H, comercialmente disponible de la FMC Corporation y el cual es una sal de sodio que contiene 21 átomos de fósforo por molécula. El desempeño de limpieza de esta composición es bueno y su blancura en lo que respecta al desempeño blancura es excelente.



T A B L A VIII

EJEMPLO No.	10	11	12	13	14
<u>COMPOSICION. etc.</u>					
Premezcla de Silicato	0,43	0,33	0,26	0,50	0,27
p=moles/SiO <sub>2</sub>	18,8	13,4	10,2	15,2	20,5
Sólidos de Silicato (% en peso)	13,0	10,0	8,0	10,0	16,0
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	AB sulfónico	HCl	graso	piroácido	graso
Tipo de Acido	0,006	0,15	0,03	0,01	0,0006
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	5	30	10	4	2
Período de agitación (min.)	25 LAS	4 ABS	13 AS	50 ABS	20 IAS
Mezcla de mezclador de horquillas sur- factante (% en peso)	5 piro	58 piro	2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 piro	bal. piro
Estructurante (% en peso)	4 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal. CaCO <sub>3</sub>	2 nat. arcilla	2 sin. arcilla	
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	1	2	0	1	3
Agua (% en peso, base de suspensión)	40	55	35		
Adyuvante mezclado (% en peso)	bal, piro	ninguno	bal, piro	bal. Na <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	ninguno
Ingredientes menores (% en peso)					
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	12	5	15	0,5	1

Notas a la Tabla VIII se detallan en la Tabla X.

T A B L A VIII

<u>EJEMPLO No.</u>	10	11	12
<u>COMPOSICION, etc.</u>			
Premezcla de Silicato			
p=moles/moles SiO <sub>2</sub>	0,43	0,33	0,2
Sólidos de Silicato (% en peso)	18,8	13,4	10,2
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	13,0	10,0	8,0
Tipo de Acido	AB sulfónico	HCl	gras
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,006	0,15	0,0
Período de agitación (min.)	5	30	10
Mezcla de mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	25 IAS	4 ABS	13 A
Estructurante (% en peso)	5 piro	58 piro	2 N
	4 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bal. CaCO <sub>3</sub>	2 n
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	1	2	0
Agua (% en peso, base de suspensión)	40	55	35
Adyuvante mezclado (% en peso)	bal,piro	ninguno	bal.
Ingredientes menores (% en peso)			
Humedad (% en peso; secada en la base C.M.)	12	5	15

Notas a la Tabla VIII se detallan en la Tabla X.

12	13	14
0,26	0,50	0,27
10,2	15,2	20,5
8,0	10,0	16,0
graso	piroácido	graso
0,03	0,01	0,0006
10	4	2
13 AS	50 ABS	20 LAS
2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 piro	bal. piro
2 nat.arcilla	2 sin.arcilla	
0	1	3
35		
bal.piro	bal.Na <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	ninguno
15	0,5	1

T A B L A IX

EJEMPLO No.	15	16	17	
<p><u>COMPOSICION, etc.</u></p> <p>Premezcla de Silicato</p> <p>p=moles Na<sub>2</sub>O/moles SiO<sub>2</sub></p> <p>Sólidos de Silicato (% en peso)</p> <p>SiO<sub>2</sub> (% en peso)</p> <p>Tipo de ácido</p> <p>Acido equivalente/moles SiO<sub>2</sub></p> <p>Período de agitación (min.)</p> <p>Mezcla del mezclador de horquillas surfactante (% en peso)</p> <p>Estructurante (% en peso)</p> <p>Toluen sulfonato de Na (% en peso)</p> <p>Agua (% en peso, base de suspensión)</p> <p>Adyuvante mezclado (% en peso)</p> <p>Ingredientes menores (% en peso)</p> <p>Humedad (% en peso; secado en la base C.M.)</p>	<p>0,30</p> <p>3,9</p> <p>3,0</p> <p>HCl</p> <p>0,003</p> <p>15</p> <p>4 IAS</p> <p>4 ABS</p> <p>30 piro</p> <p>9 STP</p> <p>0</p> <p>bal. CaCO<sub>3</sub></p> <p>8 perborato</p> <p>10</p>	<p>0,31</p> <p>2,6</p> <p>2,0</p> <p>piroácido</p> <p>0,0008</p> <p>25</p> <p>35 ABS</p> <p>30 piro</p> <p>4</p> <p>5 piro</p> <p>bal.sin.alsil</p> <p>2</p>	<p>0,28</p> <p>2,1</p> <p>1,6</p> <p>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p> <p>0,4</p> <p>1</p> <p>40 IAS</p> <p>7 piro</p> <p>10 amor.alsil.</p> <p>2</p> <p>20 amor.alsil</p> <p>bal. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p> <p>1</p>	<p>0,25</p> <p>6,3</p> <p>5,0</p> <p>AB sulfónico</p> <p>0,0012</p> <p>10</p> <p>18 IAS</p> <p>bal. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></p> <p>2</p> <p>6 piro</p> <p>3</p>

Notas a la Tabla IX se detallan en la Tabla X.

T A B L A IX

<u>EJEMPLO No.</u>	15	
<u>COMPOSICION, etc.</u>		
Premezcla de Silicato		
p=moles Na <sub>2</sub> O/moles SiO <sub>2</sub>	0,30	0,
Sólidos de Silicato (% en peso)	3,9	2,
SiO <sub>2</sub> (% en peso)	3,0	2,
Tipo de ácido	HCl	piro
Acido equivalente/moles SiO <sub>2</sub>	0,003	0,
Período de agitación (min.)	15	25
Mezcla del mezclador de horquillas surfactante (% en peso)	4 LAS 4 AES	35
Estructurante (% en peso)	30 piro 9 STP	30
Toluen sulfonato de Na (% en peso)	0	4
Agua (% en peso, base de suspensión)		
Adyuvante mezclado (% en peso)	bal. CaCO <sub>3</sub> 8 perborato	5 bal.s
Ingredientes menores (% en peso)		
Humedad (% en peso; secado en la base C.M.)	10	2

Notas a la Tabla IX se detallan en la Tabla X.

16	17	
0,31	0,28	0,25
2,6	2,1	6,3
2,0	1,6	5,0
piroácido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AB sulfónico
0,0008	0,4	0,0012
25	1	10
35 ABS	40 LAS	18 LAS
30 piro	7 piro	bal. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	10 amor.alsil.	
4	2	2
5 piro	20 amor.alsil	6 piro
bal.sin.alsil	bal. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
2	1	3

T A B L A X

Notas a las Tablas I, IV, VI, VIII y IX

Definiendo las abreviaciones utilizadas en las Tablas.

5 A menos que se especifique de otra manera, el % en peso de todos los componentes está dado en base a la composición detergente terminada.

R - Una composición de referencia que no se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

Graso- Acido graso de cebo no endurecido.

10 AB sul  
fónico-La forma del ácido del ABS definido anteriormente.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  también se agregó a la premezcla de silicato.

15 ABS - Alquil benzen sulfonato que tiene una cadena alquilo ramificada con un promedio de 12 átomos de carbono como longitud.

IAS - Alquil benzen sulfonato que tiene una cadena alquilo recta con un promedio de 11,8 átomos de carbono en longitud.

AS - Alquil sulfato que tiene una cadena alquilo recta derivada del cebo.

20 AEB - Alquil éter sulfato, el producto de condensación sulfatado de un alcohol que tiene una cadena alquilo recta con un promedio de 14 átomos de carbono en longitud con óxido de etileno en la proporción de 3 moles por mol de alcohol.

25 jabón- Jabón de soda de cebo no endurecido.

piro - Pirofosfato de sodio  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

piro ácido - Pirofosfato ácido de sodio  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

STP - Trifosfato de sodio  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

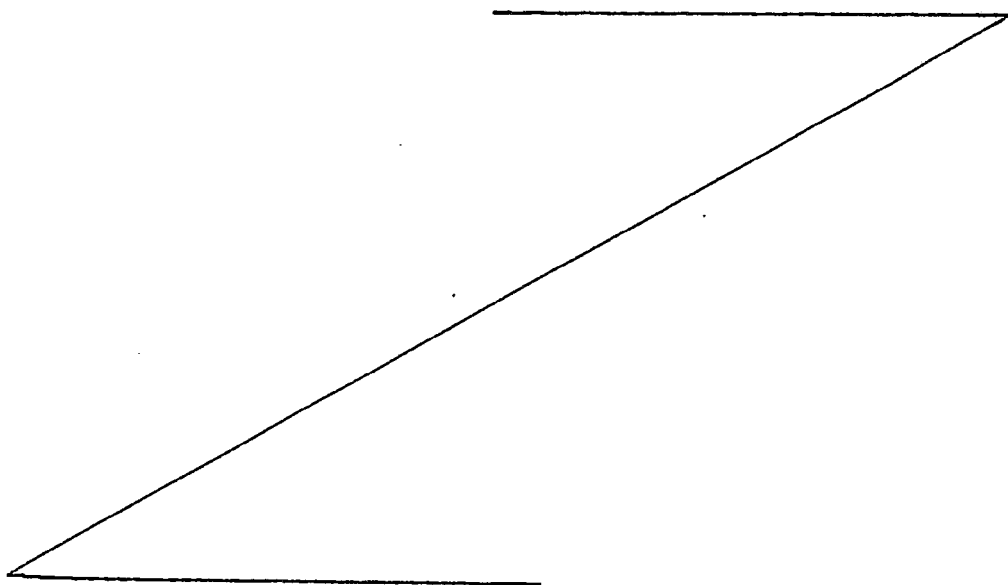
amor.alsil - Aluminosilicato amorfo  $\text{Na}_x(\text{xAlO}_2 \cdot \text{ySiO}_2)$ .

30 sin.alsil - Aluminosilicato sintético  $\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_z \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot \text{xH}_2\text{O}$ .

TABLA X (Continuación)

	perborato	Perborato de sodio.
	abrillantador	- Abrillantador óptico.
	CMC	- Carboxi metil celulosa.
5	perf.	- Perfume.
	(PEG)	- Polietilen glicol que tiene un peso molecular de 5000. Por razones experimentales, éste no se mezcló a los gránulos detergentes secos en la manera acostumbrada pero se agregó junto con las composiciones libres de PEG a las soluciones de evaluación de desarrollo.
10	Humedad	- % en peso en base a la mezcla del mezclador de horquillas.

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.



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar composiciones deter-  
gentes, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) acidi-  
ficar un silicato de metal alcalino acuoso con ácido, con agita-  
ción, para formar una premezcla de silicato; teniendo dicho si-  
licato de metal alcalino la fórmula  $p M_2O.SiO_2$ , en donde M es  
un metal alcalino y p, que es la relación de (moles  $M_2O$ ) a (mo-  
les  $SiO_2$ ), es de 0,25 a 0,50 aproximadamente; siendo la cantidad  
de ácido, expresado como una relación de (equivalentes de ácido)  
a (moles de  $SiO_2$  en el silicato), está comprendida entre 0,0005  
y 0,4 aproximadamente; (b) mezclar dicha premezcla de silicato  
con una lechada acuosa compuesta de surfactante, agua, y al me-  
nos un estructurante, es decir un compuesto formador de estruc-  
turas, para formar una mezcla de sustentación; siendo el surfac-  
tante de tipo aniónico, no iónico, semipolar, zwitteriónico, an-  
folítico o mezclas de los mismos; (c) secar dicha mezcla de sus-  
tentación hasta un contenido en humedad de 0,5 a 15 % en peso  
aproximadamente de la mezcla de sustentación seca; y (d) añadir  
adyuvante mezclado a dicha mezcla de sustentación seca, para  
formar la citada composición detergente; añadiéndose como estruc-  
turante o como adyuvante mezclado, o como ambos, un pirofosfato  
de metal alcalino de fórmula  $M_xH_yP_2O_7$ , en donde M es un metal al-  
calino y x e y son enteros cuya suma es 4; y siendo los porcen-  
tajes de los componentes en peso, expresados en relación a la  
composición detergente final, los siguientes:  $SiO_2$  en el silica-  
to, de 1,5 a 16 % aproximadamente; surfactante, de 4 a 50 % apro-  
ximadamente; estructurante, de 4 a 90 % aproximadamente; pirofos-  
fato de metal alcalino, de 5 a 60 % aproximadamente; y adyuvante  
mezclado, de 0 a 80 % aproximadamente.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

30

rizado porque la premezcla de silicato se somete a un periodo de agitación de 1 a 120 minutos aproximadamente después de completarse la adición de ácido y antes de mezclarla con la lechada acuosa.

5           3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de sustentación se seca hasta un contenido en humedad de 1 a 10 % en peso aproximadamente de la mezcla de sustentación seca.

10           4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso de secado es por aspersión.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el secado por aspersión se efectúa en un proceso de torre de niveles múltiples.

15           6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de sustentación se seca hasta un contenido en humedad de 2 a 5 % en peso de la mezcla de sustentación seca, por el procedimiento de secado por aspersión.

20           7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho estructurante se elige del grupo consistente en carbonato cálcico; arcillas naturales y sintéticas; nitrilotriacetatos; aluminosilicatos; y pirofosfatos, trifosfatos, fosfatos vítreos, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, cloruros, boratos, perboratos, sulfatos, bisulfatos y aluminatos de metales alcalinos y sus mezclas.

25           8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el surfactante se elige del grupo consistente en sales de metal alcalino y amónicas de ácidos grasos, alquilbenzenosulfonato, alquilsulfato, alquilétersulfato y sus mezclas.

30           9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el silicato de metal alcalino es silicato sódico



y el pirofosfato de metal alcalino es pirofosfato sódico.

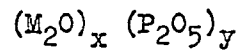
10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es un surfactante-ácido, pirofosfato ácido o un ácido mineral.

5 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como estructurante o adyuvante mezclado se emplea de 1 a 40 % aproximadamente, sobre una base de composición detergente, de un compuesto hidratado, amorfo, insoluble en agua, de fórmula  $Na_x(xAlO_2.ySiO_2)$ , en donde x es un número de 1 a 1,2 e y es 1, teniendo dicho compuesto amorfo una capacidad de intercambio de iones magnesio, sobre una base anhidra, de 50 equivalentes-mg de dureza  $CaCO_3$ /gramo a 150 equivalentes-mg de dureza  $CaCO_3$ /gramo, aproximadamente.

10 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como estructurante o adyuvante mezclado se emplea de 1 a 40 % aproximadamente, sobre una base de composición detergente, de un material intercambiador de iones a base de aluminosilicato sintético, cristalino, insoluble en agua, de fórmula  $Na_z/(AlO_2)_z.(SiO_2)_y/xH_2O$ , en donde z e y son enteros de al menos 6; la relación molar de z a y es de 1 a 0,5 aproximadamente; y x es un entero de 15 a 264 aproximadamente; teniendo dicho material de intercambio iónico de aluminosilicato, un diámetro de tamaño de partícula de 0,1 a 100 micras aproximadamente, una capacidad de intercambio de iones calcio, sobre una base anhidra, de al menos 200 equivalentes-miligramo de dureza  $CaCO_3$ /gramo, y una velocidad de intercambio de iones calcio, sobre una base anhidra, de al menos 34 gramos/m3/minuto/gramo.

15 20 25 30 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora adicionalmente de 0,1 a 4 % en peso aproximadamente de un fosfato vítreo de fórmula:





en la que y es de 5 a 50 aproximadamente y la relación y:x es de 1:1 a 1:15 aproximadamente y M es un metal alcalino.

5

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el fosfato vítreo tiene 14 ó 21 átomos de fósforo.

10

15ª.- Procedimiento para preparar composiciones de detergentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 58 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

16 NOVI 1977

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

J. M. ROMEZ AGECA Y PONZO

Ex. P. Firmado: L. Sola Fernández

