

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		20-2-76

PATENTE DE INVENCION

16 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
17 NUMERO		
551.475	20 de febrero de 1.975	Norteamérica
551.476	20 de febrero de 1.975	"
587.451	16 de junio de 1.975	"
631.026	11 de noviembre de 1.975	"

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

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar composiciones detergentes granuladas.

71 SOLICITANTE (S) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY., entidad norteamericana.

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

72 INVENTORES (S) Edward Francis, Craig Ronal Carson, Michael Lance McKay,
William Royal Ashcraft.

73 TITULAR (S)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.

**POOR
QUALITY**

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones detergentes a base de mezclas de sales aditivas de ortofosfato y pirofosfato y bajos niveles de fosfatos vítreos.

5 El empleo de fosfatos vítreos con otros aditivos de tipo fosfato en las composiciones detergentes, ya es conocido en la técnica. Por ejemplo, las composiciones para lavavajillas mecánicos, incorporando hexametáfosfato sódico, se describen en la Patente USA No. 3.579.455 de Philip M. Sabatelli et al, concedida el 18 de mayo de 1.971. Igualmente, los fosfatos vítreos se conocen desde hace años como adyuvantes en composiciones de jabón y detergentes. Se han descrito en la Patente USA No. 1.956.515 de Ralph E. Hall, Abril 1934, (la cual se incorpora aquí con fines de referencia) y Patente USA 10 No. 2.568.110 de Irving Beiley et al, 18 de Septiembre de 1951) incorporada aquí con fines de referencia) y en General and Inorganic Chemistry, J. R. Partington, 4ª Edición, MacMillan, 15 1967 (incorporado aquí con fines de referencia). Sin embargo, la técnica anterior no parece haber reconocido el beneficio que puede obtenerse mediante el empleo de pequeñas cantidades de fosfatos vítreos en combinación con ciertos niveles de aditivos convencionales tipo fosfato, que son insuficientes para proporcionar una detergencia óptima para los niveles de dureza mineral encontrados en las operaciones de lavado normales. Sin embargo, los fosfatos vítreos tienen la propiedad indeseable de hidrolizarse en solución acuosa a fosfatos inferiores 20 menos deseables y a veces objeccionables, con la correspondiente pérdida de sus propiedades útiles. De este modo, la incorporación de fosfatos vítreos en las composiciones detergentes sin hidrólisis ha encontrado dificultades. Por ejemplo, la Pa- 25 30

tente USA No. 2.568.110 de Irving Beiley et al, 18 septiembre de 1.951, intenta resolver este problema mezclando una solución acuosa concentrada que contiene de 20 a 65 % de fosfato vítreo con una sal sustancialmente hidratable. Este avance, típico en la técnica anterior, compensa la descomposición o hidrólisis por adición de más fosfatos vítreos a la composición. Empleos específicos de los fosfatos vítreos de esta invención, se encuentran también en la Patente USA No. 3.896.056 concedida el 22 de julio de 1.975 a Benjamin y Connor, y en la solicitud copendiente de Francis, Crason y McKay, Nº de Serie 587.451, presentada el 16 de junio de 1.975, incorporándose ambas con fines de referencia en esta invención.

La detergencia constituye un fenómeno complejo que se cree implica muchos factores tales como capacidad de limpieza, es decir la capacidad para eliminar suciedad de un género, y mantenimiento de blancura, es decir la capacidad de la solución detergente para evitar que la suciedad suspendida se deposite en el género. En los sistemas detergentes cargados, se cree que los aditivos detergentes influyen beneficiosamente factores tales como estabilización de suciedad sólida suspendida, emulsificación de suciedad, actividad superficial de la solución detergente acuosa, solubilización de materiales insolubles en agua, características de espumado o productoras de espuma de la solución de lavado, peptización de aglomerados de suciedad, neutralización de suciedades ácidas, y similares, además del secuestro de constituyentes minerales presentes en la solución de lavado. La acción de los distintos aditivos detergentes varía y no se ha encontrado ninguna base general tanto en propiedades físicas como en estructura química, sobre la cual se pueda producir con anterior-

ridad el excelente comportamiento de materiales químicos o mezclas de los mismos como aditivos detergentes.

5 Varias sales inorgánicas, tales como carbonatos, bicarbonatos, boratos, fosfatos y silicatos de metales alcali-
nos, se sabe que exhiben efectos de aditivos detergentes. Los
mejores de estos aditivos detergentes inorgánicos son los
10 polifosfatos solubles en agua y, en particular, los pirofos-
fatos y tripolifosfatos solubles en agua. De estos, el tripolifosfato sódico (STP) es el aditivo detergente más general-
mente usado en las composiciones detergentes sólidas. Sin em-
bargo, el STP se invierte o hidroliza durante las etapas de
trituración y secado por aspersion de la fabricación de pro-
ductos detergentes, formando algo de pirofosfato y de ortofos-
fato, este último siendo un aditivo menos eficaz y teniendo,
15 entre otras desventajas, un efecto perjudicial sobre la sua-
vidad de los géneros a lavar. En las composiciones detergentes
sólidas totalmente cargadas, la hidrólisis de parte del STP
está compensada por la elevación del nivel de STP en el pro-
ducto. Sin embargo, a constituido una tendencia reciente de
20 los aditivos detergentes de fosfato el reducirlos o eliminar-
los de las composiciones detergentes a causa de la capacidad
de estos materiales para actuar como nutriente en la creación
de un crecimiento indeseable de algas en rios y lagos. En adi-
ción, un inconveniente significativo en la eliminación o re-
25 ducción de los aditivos tripolifosfatos de los productos de-
tergentes, es, como anteriormente se ha aludido, una disminu-
ción correspondiente en el mantenimiento de la blancura.

Los pirofosfatos solubles en agua son también
unos aditivos detergentes eficaces cuando se utilizan solos o
30 con los tripolifosfatos. Los productos de pirofosfato en los

5 cuales no está presente tripolifosfato, contienen pequeños
niveles de ortofosfato, los cuales están presentes como impu-
rezas en el pirofosfato tal y como se obtiene del fabricante.
Los productos puros de pirofosfato contienen normalmente de
10 0,5 a 5 % aproximadamente de ortofosfato en peso del pirofos-
fato. El término productos "puros" de pirofosfato indica que
la formulación de producto contiene pirofosfato como única
especie de fosfato, pero que, a escala comercial, contienen
15 otras especies de fosfato. Los productos cargados con pirofos-
fato "puro" son particularmente sensibles a los problemas del
mantenimiento de la blancura a causa de la falta de tripoli-
fosfatos que proporcionan un ligero beneficio en el manteni-
miento de la blancura.

15 La redeposición de suciedad particulada es más
evidente en las soluciones de lavado que contienen aditivos
de fosfato cuando la relación molar de aditivo a dureza mine-
ral se encuentra en una gama ligeramente inferior a 1:1. La
redeposición es particularmente severa cuando están presentes
mezclas de pirofosfatos y ortofosfatos, presentándose normal-
20 mente dichas mezclas como resultado de la inversión de tripoli-
fosfato sódico durante el triturado y secado por aspersion
de las composiciones detergentes. Este problema particular de
redeposición se denomina de aquí en adelante como "piro-inmer-
sión" a causa de la disminución del comportamiento del mante-
25 nimiento de blancura que se observa si el lavado de los géne-
ros se efectúa bajo estas condiciones.

30 Igualmente, se ha observado en los productos
detergentes que contienen tripolifosfatos que se han invertido,
así como en productos que contienen pirofosfatos, ortofosfa-
tos o mezclas de los mismos, que puede presentarse la deposi-

ción sobre las superficies expuestas de la máquina de lavado. Estos depósitos están constituidos principalmente por sales de calcio de ortofosfato y pirofosfato. Esta deposición tiene una tendencia marcada a presentarse cuando están presentes en la composición que contiene dichos aditivos detergentes, surfactantes aniónicos tales como alquilétersulfatos, alquilbencenosulfonatos o sulfatos de alcohol de sebo. La deposición de tales sales insolubles es en cierto grado auto-limitativa ya que las incrustaciones se escamarán, pero sin embargo las sales precipitadas pueden afectar la preferencia del consumidor hacia el producto.

En consecuencia, un objeto principal de la invención es la obtención de un rendimiento detergente satisfactorio con composiciones en las cuales el nivel de aditivos detergentes fosfatos es inferior al necesario para secuestrar la totalidad de la dureza mineral presente bajo las condiciones normales de utilización.

Otro objeto de la invención es proporcionar una mezcla aditiva detergente óptima que tiene propiedades de carga detergente sustancialmente superiores a las de las contribuciones de aditivos de los componentes de las mismas.

Otro objeto más de la invención consiste en proporcionar composiciones detergentes que son eficaces en las soluciones de agua en una amplia gama de concentraciones, en tanto en cuanto las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el lavado de uso doméstico varían muy ampliamente.

Otro objeto más de esta invención consiste en proporcionar una composición detergente que resulta eficaz en el mantenimiento de la blancura de los géneros.

Otro objeto más de esta invención consiste en

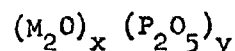
proporcionar una composición detergente que disminuye la tendencia de los aditivos detergentes de fosfato o precipitarse sobre las superficies de las máquinas.

5

En toda esta memoria y reivindicaciones, los porcentajes y relaciones son en peso y las temperaturas se ofrecen en grados centígrados, a menos que se especifique lo contrario.

10

Según la invención, se logra una acción de carga detergente óptima mediante una composición detergente que comprende (a) de 0,1 a 4 % aproximadamente de un fosfato vítreo de fórmula general:



15

en la que M es un metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio; y tiene un valor de 5 a 50 aproximadamente; y la relación y:x es de 1:1 a 1:1,5 aproximadamente; (b) de 5 a 35 % aproximadamente de una mezcla de sales aditivas detergentes pirofosfato y ortofosfato que tienen una relación del orden de 1:1 a 200:1 aproximadamente; (c) de 0 a 30 % aproximadamente de una sal aditiva detergente de tripolifosfato, con preferencia tripolifosfato sódico; (d) de 3 a 30 % aproximadamente de un agente de superficie activa, orgánico, soluble en agua, elegido del grupo consistente en surfactantes aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfóliticos; y (e) de 0 a 60% aproximadamente de un aditivo detergente elegido del grupo

20

25

consistente en sales solubles en agua de carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, nitrilotriacetatos, silicatos y fosfatos orgánicos; siendo la cantidad total de dichas sales aditivas detergentes de fosfatos de 5 a 35 % en peso aproximadamente de la composición detergente.

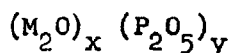
Como anteriormente se ha indicado, es sabido que en presencia de agua, los fosfatos vítreos se hidrolizarán para producir especies menos deseables. En una práctica preferida de esta invención, el fosfato vítreo se protege de los efectos perjudiciales de la humedad, proporcionándose con un revestimiento protector de un material orgánico, normalmente sólido, que tiene un punto de fusión entre 37 y 93°C. El revestimiento protector y el fosfato vítreo se combinan entre sí antes de la adición a la composición detergente, en la forma descrita más adelante, de modo que el aditivo comprende de 1 a 90 %, con preferencia de 1 a 75 %, más preferiblemente de 1 a 60 % en peso del fosfato vítreo, y 10 a 99 %, con preferencia 40 a 99 % en peso del revestimiento protector orgánico, normalmente sólido. Dicho producto aditivo se puede añadir a varios productos detergentes. El empleo de este producto aditivo proporciona un detergente granulado que comprende de 1 a 15 partes en peso de un aditivo detergente constituido por 1 a 90 %, con preferencia 1 a 75 %, más preferiblemente 1 a 60 % en peso de un fosfato vítreo que tiene la fórmula general $M_{2y+2}P_{2y}O_{6y+1}$ en donde M es un metal alcalino e y se define como anteriormente, y 10 a 99 %, con preferencia 40 a 99 % en peso de un agente protector que consiste en un material orgánico sólido con un punto de fusión entre 37 y 93°C; y 85 a 99 partes en peso de gránulos detergentes que comprenden 2 a 35 % en peso de un agente de superficie activa elegido entre surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóliticos y zwitteriónicos, y 10 a 65 % en peso de una sal aditiva detergente.

El dibujo adjunto constituye un trazado de los resultados del mantenimiento de blancura para géneros de

toalla de algodón lavados con dos composiciones (una de ellas
conteniendo un fosfato vítreo) en función del nivel de dureza
mineral de la solución de lavado. Los resultados del manteni-
5 miento de blancura se expresan como unidades de blancura Hunter
y la dureza (3/1 Ca/Mg) se ofrece en granos/m³ como CaCO₃. Se
ofrece también el trazado correspondiente de la relación molar
de aditivo detergente a dureza. La fórmula base representada
en el dibujo es la descrita en la página 25.

10 Las composiciones detergentes de esta inven-
ción consisten esencialmente en un fosfato vítreo polimérico,
una mezcla aditiva detergente de ortofosfato-pirofosfato y un
surfactante orgánico soluble en agua.

15 No todos los fosfatos vítreos conocidos son de
utilidad para los fines de esta invención. Se ha encontrado
que cuando la molécula de fosfato contiene menos de unos 10
átomos de fósforo, los beneficios obtenidos son demasiado pe-
queños para poderse considerar. De este modo, los fosfatos ví-
treatos útiles en esta invención tienen la fórmula general:



20 en la que M es un metal alcalino, y tiene un valor de 5 a 50,
con preferencia 7 a 12, y la relación y:x es de 1:1 a 1:1,5
aproximadamente.

25 Con preferencia, los fosfatos vítreos tienen la
fórmula general $M_{2y+2} P_{2y} O_{6y+1}$ en la que y se define como an-
teriormente, más preferiblemente aquellos valores en donde
existen 14 y 21 átomos de fósforo en la molécula.

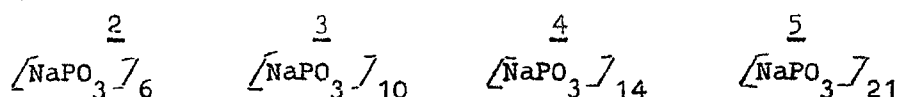
El siguiente experimento ilustra la eficacia de
diversos fosfatos vítreos para los fines de esta invención.

Se preparan cinco productos detergentes que tienen las siguientes composiciones:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Surfactante aniónico*	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
5 Tripolifosfato sódico	25,6	25,2	24,8	24,6	24,4
Silicato sódico (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,4:1)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Sulfato sódico	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
Misceláneos	1,4	1,8	2,0	2,4	2,6
10 Humedad	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* que comprende 7% C_{11,8} alquil(lineal) bencenosulfonato y
 5,5% C₁₂-C₁₆ alquiltrietoxietersulfato
 5,5% C₁₆-C₁₈ alquilsulfato.

15 Se añade 1 % de un fosfato vítreo polimérico a cada uno de los productos 2-5 inclusive, como sigue:



20 Cada producto se emplea entonces en agua a 37°C de 68,44, 94,10 y 119 g/m³ de dureza mineral (Ca:Mg = 3:1), para proporcionar un lavado de 10 minutos a tres géneros de toalla de algodón limpios. En cada lavado se incluyen tres muestras de muselina de algodón ensuciadas con arcilla, al objeto de ensayar la capacidad de los diversos productos para
 25 inhibir la deposición de arcilla de la solución sobre los géneros de toalla limpios. Después del lavado, los géneros de toalla originalmente limpios se escurren para eliminar el exceso de humedad, se secan en un secador de aire eléctricamente

5 calentado y a continuación se utiliza un diferenciómetro de color Hunter para medir su blancura. La blancura se calcula a partir de una composición de las lecturas "L", "a", "b" que proporcionan un valor de blancura Hunter. Los valores se muestran a continuación, correspondiendo los números de identificación a los productos previamente ensayados:

Dureza del agua <u>g/m³</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>LSD</u>
68,44	111,6	109,8	108,6	109,1	109,1	2,0
94,10	79,8	86,5	103,5	103,3	105,4	4,2
10 119,00	89,3	91,7	94,6	103,9	101,3	3,2

15 Puede observarse que en agua de 68,44 g/m³ de dureza mineral, en donde las composiciones están totalmente cargadas, existe poca o ninguna diferencia entre cualquiera de las composiciones. Sin embargo, para un agua de lavado de 94,10 g/m³ de dureza e incluso en un agua de lavado de 119 g/m³ de dureza, el rendimiento en mantenimiento de blancura de las composiciones sin fosfato vítreo es significativamente inferior. De hecho, para un agua de 119 g/m³ de dureza, solamente se obtiene un buen rendimiento con polímeros de fosfatos vítreos que contienen 14 átomos de fósforo o más. Las posteriores investigaciones han demostrado que se presenta realmente un punto de discontinuidad del rendimiento con polímeros de aproximadamente 10 átomos de fósforo en agua de 119 g de dureza mineral por metro cúbico.

25 La diferencia en el mantenimiento de blancura se realiza cuando las muestras inicialmente limpias se lavan varias veces en presencia de muestras sucias. Por lo tanto, mientras que una muestra limpia de ensayo nunca llegue a entrar en contacto con la suciedad exterior a la solución de lavado, el contacto de la solución de lavado durante varios

30

ciclos acumula la suciedad sobre el género disminuyendo así el mantenimiento de la blancura.

5 Los fosfatos vítreos son disponibles en el comercio en forma de polvo fino, gránulos finos, placas y gránulos bastos. Por ejemplo, Hexaphos[®] y Glass H[®] son marcas de cristales de fosfato fabricados por FMC Corporation en New York City, New York. Estos fosfatos vítreos tienen aproximadamente 13 y 21 átomos de fósforo respectivamente. Glass H[®] es el fosfato vítreo preferido. Los polifosfatos que tienen
10 las fórmulas empíricas $\text{Na}_{16}\text{P}_{14}\text{O}_{43}$ y $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ son vendidos por Hooker Chemical Corporation, Niagara Falls, New York. El nivel de fosfatos vítreos que se ha encontrado es útil en las composiciones de esta invención, es del orden de 0,1 a 4% en peso aproximadamente de la composición, con preferencia de
15 0,5 a 2,5 % aproximadamente y más preferiblemente de 1 a 2 % en peso aproximadamente.

El producto aditivo detergente indicado anteriormente como utilizado en una práctica preferida de la presente invención, comprende también un material orgánico normalmente
20 sólido, usado como agente protector. En este contexto, el término "normalmente sólido" significa que es sólido a temperatura ambiente normal, es decir por debajo de unos 32°C. Los materiales orgánicos normalmente sólidos de esta invención funden o reblandecen suficientemente para hacerse fluidos a
25 una temperatura entre 37 y 93°C aproximadamente, con preferencia entre 43 y 79°C y más preferiblemente entre 49 y 65,5°C. En el contexto de esta invención, resulta útil una amplia variedad de materiales que satisfacen los anteriores criterios y que son compatibles con los fosfatos vítreos de la invención.
30 Los materiales preferidos son aquellos que tienen una

solubilidad apreciable en agua, particularmente los materiales surfactantes no iónicos.

Ejemplos específicos de dichos materiales protectores orgánicos, sólidos, adecuados para usarse en esta invención, son:

5

10

15

20

25

30

(1) Los productos de condensación de 1 mol de un ácido carboxílico saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, que tiene de 10 a 18 átomos de carbono aproximadamente, con 20 a 50 moles aproximadamente de óxido de etileno, que licuan a temperaturas entre 43 y 93°C aproximadamente y son sólidos a temperaturas por debajo de unos 37°C. La mitad ácida puede consistir en mezclas de ácidos de la gama de átomos de carbono anteriormente indicada o puede consistir en un ácido que tiene un número específico de átomos de carbono dentro de esta gama. El producto de condensación de 1 mol de ácido graso de coco que tiene la siguiente distribución de longitud de cadena de carbonos: 2% C₁₀, 66% C₁₂, 23% C₁₄, y 9% C₁₆, con 35 moles de óxido de etileno, constituye un ejemplo específico de un surfactante no iónico que contiene una mezcla de mitades de ácido de grueso de diferente longitud de cadena. Otros ejemplos específicos de no iónicos de este tipo son: los productos de condensación de 1 mol de ácido palmítico con 40 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de 1 mol de ácido mirístico con 35 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de 1 mol de ácido oléico con 45 moles de óxido de etileno; y el producto de condensación de 1 mol de ácido esteárico con 30 moles de óxido de etileno.

(2) Los productos de condensación de 1 mol de un alcohol saturado o insaturado, de cadena recta o ramifica-

da, con 10 a 24 átomos de carbono aproximadamente, con 9 a 50 moles aproximadamente de óxido de etileno, que licuan entre 43 y 93°C aproximadamente y son sólidos a temperaturas por debajo de unos 43°C. La mitad alcohólica puede consistir en mezclas de alcoholes de la gama de átomos de carbono anteriormente indicada, o puede consistir en un alcohol que tiene un número específico de átomos de carbono dentro de dicha gama.

El producto de condensación de 1 mol de alcohol de coco que tiene la distribución de longitud de cadena aproximada siguiente 2% C₁₀, 66% C₁₂, 23% C₁₄ y 9% C₁₆, con 45 moles de óxido de etileno (CNAE₄₅), constituye un ejemplo específico y altamente preferido de un material no iónico que contiene una mezcla de mitades alcohólicas de distinta longitud de cadena. Otros ejemplos específicos de no iónicos de este tipo, son los productos de condensación de 1 mol de alcohol de sebo con 20 moles de óxido de etileno; los productos de condensación de 1 mol de alcohol laurílico con 35 moles de óxido de etileno; los productos de condensación de 1 mol de alcohol miristílico con 30 moles de óxido de etileno; y los productos de condensación de 1 mol de alcohol oleílico con 40 moles de óxido de etileno.

(3) Dos ejemplos específicos de agentes de superficie activa no iónicos, adecuados para usarse en esta invención y no clasificados específicamente en la misma, son los ésteres de polioxietilenglicerido que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 18,1 y derivados de polioxietilanolina que tiene un HLB de 17:0. Ambos materiales no iónicos son fabricados por Atlas Chemical Industries, Inc., siendo el nombre registrado del primero G-1300 y del segundo G-1795.

(4) Amidas que tienen un punto de fusión entre

37 y 93°C, resultan también adecuadas para usarse en esta invención. Ejemplos específicos son propilamida, N-metilamidas que tienen una longitud de cadena acilo de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente, pentilamilida y anilidas que tienen una longitud de cadena carbonada de 7 a 12 átomos de carbono aproximadamente, oleamida, amidas de ácido ricinoléico, N-isobutilamidas de ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico y ácido láurico, N-(2-hidroxietil)amidas que tienen una longitud de cadena carbonada de 6 a 10 átomos de carbono aproximadamente, N-ciclopentillauramida y N-ciclopentilestearamida.

(5) Los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 1.400 a 30.000 aproximadamente. Por ejemplo, Dow Chemical Company, fabrica estos materiales no iónicos en pesos moleculares de 20.000, 9.500, 7.400, 4.500, 3.400 y 1.450. Todos estos productos no iónicos son sólidos de tipo céreo que funden entre 37 y 93°C.

(6) Los productos de condensación de 1 mol de alquilfenol en donde la cadena alquilo contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente con 25 a 50 moles aproximadamente de óxido de etileno. Ejemplos específicos de estos no iónicos son los productos de condensación de 1 mol de decilfenol con 40 moles de óxido de etileno; los productos de condensación de 1 mol de dodecilfenol con 35 moles de óxido de etileno; los productos de condensación de 1 mol de tetradecilfenol con 35 moles de óxido de etileno; los productos de condensación de 1 mol de hexadecilfenol con 30 moles de óxido de etileno.

(7) Acidos grasos que contienen de 12 a 30 átomos de carbono aproximadamente y que funden entre 37 y 93°C.

Ejemplos específicos de estos no iónicos son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido de sebo o mezclas de ácido de sebo y ácido de coco, ácido araquídico, ácido behénico y ácido ligocérico. Los ácidos grasos son no iónicos cuando se utilizan como agente de coagulación. Cuando los gránulos acabados se utilizan en soluciones alcalinas, sin embargo, los ácidos grasos se saponifican a jabón, un agente de superficie activa aniónico. Para utilizarse en esta invención se prefieren los ácidos grasos que tienen de 12 a 18 átomos de carbono.

(8) Alcoholes grasos que contienen de 16 a 30 átomos de carbono y que funden entre 37 y 93°C. Ejemplos específicos de estos materiales no iónicos son 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, 3-docosanol, 1-tetracosanol y 1-octacosanol.

(9) Los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por el producto de condensación de óxido de propileno con propilenglicol. La porción hidrófoba de estos compuestos tiene un peso molecular aproximado de 950 a 4.000 y naturalmente exhibe insolubilidad en agua. La adición de mitades polioxietileno a esta porción hidrófoba tiende a aumentar la solubilidad en agua de la molécula en total, y el carácter líquido del producto se retiene hasta el punto en donde el contenido en polietileno es del 50 % aproximadamente del peso total del producto de condensación. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen ciertos surfactantes Pluronic[®] disponibles en el comercio que se definen en "The Wonderful World of Pluronic Polyols[®]", 1971 BASF Wyandotte Corporation (incorporado aquí con fines de referencia).

También se pueden emplear otros materiales orgánicos normalmente sólidos, distintos a los indicados anteriormente, como agentes protectores, a condición de que sean compatibles con el fosfato vítreo y sean de naturaleza suficiente para proteger al fosfato vítreo de la descomposición. Los materiales orgánicos preferidos tienen una baja higroscopicidad, por ejemplo polietilenglicoles de peso molecular 4.000 a 6.000 como los que se indican en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, volumen 10, página 652, (incorporado aquí con fines de referencia) y que tienen una higroscopicidad comparativa de 1, con respecto a 100 para el glicerol. Esta medida se determina convenientemente por medio de un hidrómetro de cabello tal y como se describe en Ibid, volumen 2, páginas 692 y 693, incorporado también aquí con fines de referencia.

Los aditivos de fosfato vítreo protegidos se producen mediante un proceso que comprende las etapas de (a) calentar un material no iónico normalmente sólido a una temperatura suficiente para fundir el material; (b) mezclar con el material fundido un fosfato vítreo y formar así una suspensión del fosfato en la fusión; y (c) enfriar la suspensión para formar un material sólido. El material sólido puede tener varias formas, por ejemplo escamas, píldoras o un revestimiento parcial sobre otros particulados detergentes.

El fosfato vítreo y el material orgánico normalmente sólido se preparan en una suspensión o lechada mediante calentamiento del material normalmente sólido a una temperatura suficiente para fundirlo y mezclando entonces en el mismo el material de fosfato vítreo. La lechada deberá ser sustancialmente anhidra, es decir deberá contener menos de 0,1 % en peso de agua. Las cantidades de agua superiores a dicha canti-

dad dan lugar a problemas en la manipulación de la lechada teniendo en cuenta la absorción de agua por el fosfato vítreo. La concentración de fosfato vítreo de la lechada y producto preparado a partir de la misma, puede variar en una amplia
5 gama. Se ha encontrado adecuada para esta invención una gama de 1 a 60 %, con preferencia 10 a 60 % y más preferiblemente 35 a 55 % con respecto al peso total de lechada de fosfato vítreo dispersado dentro de la lechada.

Una vez que se han mezclado totalmente el fosfato vítreo y el material fundido, la lechada se enfría entonces y se manipula para formar un material sólido, por ejemplo mediante prensado como se indica en la Patente USA No. 3.749.671 concedida el 31 de julio de 1.973 a Burton H. Gedge, incorporada aquí con fines de referencia. Alternativamente, el
10 material solidificado se puede conformar en partículas mediante moltura o escamado utilizando técnicas convencionales.

Los fosfatos vítreos protegidos así obtenidos se pueden añadir a una amplia variedad de formulaciones de lavado. Por ejemplo, se pueden incorporar en un producto de prelavado, un detergente de lavandería o un producto para lavavajillas automático, siendo de 0,1 a 10 % el nivel de
15 fosfato vítreo en esta amplia gama de productos.

El aditivo detergente de fosfato vítreo protegido de esta invención, se incorpora preferiblemente en formulaciones detergentes pulverizando la lechada de fosfato vítreo y material fundido directamente sobre gránulos detergentes, en un tambor rotativo, granulador de caldera, lecho fluidificado o similar. Con preferencia se utiliza un sistema de toberas de dos flúidos con aire caliente como agente de atomización, para pulverizar la lechada sobre los gránulos detergentes
20
25
30

tes. Otro método de pulverización consiste en una simple atomización a presión.

5 Los aditivos detergentes de pirofosfato útiles en la invención tienen la fórmula $M_4P_2O_7$ en donde M puede ser hidrógeno, metal alcalino, amonio o amonio sustituido, siendo distintos a hidrógeno por lo menos 1 y con preferencia por lo menos 3 de los grupos M. El sodio y el potasio son las especies catiónicas preferidas, en especial el sodio.

10 Los aditivos detergentes de ortofosfato útiles en la invención tienen la fórmula M_3PO_4 en donde M se define como anteriormente y en donde al menos uno y con preferencia al menos dos de los grupos M son distintos a hidrógeno. La relación ortofosfato:pirofosfato en la combinación, puede variar entre 1:1 y 1:200, con preferencia entre 1:1 y 1:25 y
15 más preferiblemente entre 1:3 y 1:10 en peso.

Una fuente preferida de la combinación aditiva de pirofosfato-ortofosfato, es tripolifosfato que se invierte parcialmente a mezclas de piro- y ortofosfato durante el procesado. En adición, el tripolifosfato de metal alcalino (con
20 preferencia sodio), amonio y alcanolamonio, puede constituir un aditivo fosfato suplementario en una cantidad no superior al 30 %, con preferencia 5 a 25 % aproximadamente en peso de la composición. Sin embargo, el porcentaje total de especies fosfatos en la composición no deberá superar el 35 % en peso.

25 Las composiciones detergentes de esta invención contienen de 5 a 35 %, con preferencia de 15 a 28 %, más preferiblemente de 22 a 28 % en peso de la composición de la sal aditiva detergente fosfato. Se pueden usar mezclas de fosfatos a condición de que el nivel total de fosfato no supere el 35 %
30 en peso de la composición. Las composiciones detergentes en

las cuales el único aditivo es un fosfato, a un nivel inferior al 10 %, son normalmente insatisfactorias a causa del pobre rendimiento de limpieza obtenido con las mismas. Una composición detergente que contiene menos de 20 % de fosfato se considera de pequeña carga bajo las condiciones normales de utilización, ya que dicho nivel proporciona una relación de aditivo a iones minerales de dureza inferior a 1. El efecto de esta deficiencia se ilustra en el dibujo en donde la curva de fondo que representa la situación de baja carga ilustra la denominada "piro-inmersión" en el mantenimiento del blanqueo. Desde luego, si se añaden cantidades sustancialmente más grandes de la composición detergente al agua de lavado, podría obtenerse una relación de aditivo detergente a ión mineral de dureza superior a 1. El comportamiento de una composición similar formulada de acuerdo con la invención, de manera que se incorpore 1 % de Glass H, viene representado por la curva superior del dibujo. Puede observarse que las últimas composiciones son eficaces bajo condiciones tales que la relación de aditivo o carga detergente a dureza es inferior a 1.

Una mezcla de sales aditivas detergentes pirofosfato y ortofosfato son componentes esenciales de la presente invención. El término esencial indica que el ortofosfato está presente como un componente, procedente de la inversión o de la contaminación del suministro.

Se pueden incluir otros aditivos inorgánicos, así como orgánicos, en las composiciones detergentes de esta invención. Ejemplos adecuados de aditivos detergentes incluyen polifosfatos de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los polifosfonatos incluyen las sales de sodio y potasio de ácido etilen difosfónico, las sales de sodio y potasio de

ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico y las sales de sodio y potasio de ácido etano-1,1,2-trifosfónico. Otros ejemplos incluyen las sales solubles en agua (de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido, por ejemplo mono-, di- y trietanolamonio de ácido etano-2-carboxi-1,1-difosfónico, ácido hidroximetano-difosfónico, 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.

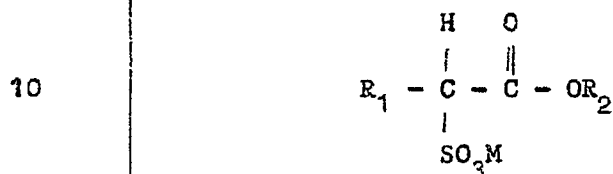
El tercer componente esencial de las composiciones de la presente invención es un surfactante orgánico que puede ser de carácter aniónico, no iónico, anfótero o zwitterionico. Surfactantes de este tipo se describen en la Patente USA No. 3.579.454 concedida a Everett J. Collier el 18 de mayo de 1.971, en la columna 11, línea 57 a columna 13, línea 64, y cuya descripción se incorpora aquí específicamente con fines de referencia.

Surfactantes preferidos de los ejemplos anteriormente descritos, son aquellos que resultan insensibles a los iones minerales de dureza. Tal y como aquí se emplea el término "insensible a los iones minerales de dureza" indica que la detergencia del detergente no es aceptada prácticamente por la presencia de iones minerales de dureza, especialmente calcio y magnesio. Se puede emplear un simple ensayo para determinar si un detergente es insensible o no a los iones minerales de dureza. Se añade un detergente en cantidad estequiométrica (basado en los iones minerales de dureza) a agua que tiene una dureza equivalente a 1 mol por litro, expresada como CaCe_3 . Si no se forma un precipitado visible a simple vista, el detergente se considera como insensible a los iones minera-

les de dureza.

Ejemplos de detergentes insensibles a los iones minerales de dureza, se indican en los párrafos inmediatamente siguientes.

5 Detergentes orgánicos aniónicos útiles en esta invención, incluyen sales de metales alcalino, amonio y amonio sustituido de ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados, en los cuales los ésteres contienen de 15 a 25 átomos de carbono. Estos detergentes tienen la siguiente estructura:



en la que R₁ es alquilo o alquenido de 6 a 20 átomos de carbono (adición a los dos átomos de carbono de la estructura anterior); R₂ es alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; y M es un catión formador de sales. El catión formador de sales es un catión solubilizante en agua y puede ser, por ejemplo, un metal alcalino, amonio o amonio sustituido. Ejemplos específicos de cationes amonio sustituido incluyen cationes metil-, dimetil- y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario tales como tetrametilamonio y dimetilpiperidinio y los derivados de alquilaminas tales como etilamina, dietilamina, tri-
 15 etilamina, mezclas de los anteriores y similares.

Ejemplos específicos de esta clase de compuestos incluyen las sales de sodio y potasio de ésteres en donde R₂ se elige entre grupos metilo, etílico, propilo, butilo, laxi-
 20 lo y octilo y el grupo ácido graso (R₁ más los dos átomos de carbono de la estructura anterior) se elige entre ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoílico, oléico

linoléico y mezclas de los materiales. Un material éster pre-
ferido es la sal sódica del éster metílico de ácido graso de
sebo alfa-sulfonado, indicando el término sebo una distribu-
ción de cadena carbonada aproximada de C₁₄ - 2,5 %, C₁₆ - 28 %,
5 C₁₈ - 23 %, palmitoléico - 2 %, oléico - 41,5 %, y linoléico -
3 %, en donde los tres primeros ácidos grasos indicados son
saturados.

Otros ejemplos de sales adecuadas de ésteres
grasos alfa-sulfonados útiles en esta invención, incluyen las
10 sales de amonio y tetrametilamonio de los ésteres de hexilo,
octilo, etilo y butilo de ácido tridecanóico alfa-sulfonado;
las sales de potasio y sodio de los ésteres de etilo, butilo,
hexilo, octilo y decilo de ácido pentadecanóico alfa-sulfona-
do; y las sales de sodio y potasio de ésteres de butilo, hexi-
15 lo, octilo y decilo de ácido heptadecanóico alfa-sulfonado;
y las sales de litio y amonio de ésteres de butilo, hexilo,
octilo y decilo de ácido nonadecanóico alfa-sulfonado.

Las sales de ésteres de ácidos grasos alfa-sul-
fonados de la presente invención son compuestos conocidos y
20 se describen en la Patente USA No. 3.223.645.

Otra clase de detergentes orgánicos aniónicos
adecuados, útiles en esta invención, incluyen las sales de
ácidos 2-aciloxi-alcano-1-sulfónicos. Estas sales tienen la
fórmula



en la que R₁ es alquilo de 9 a 23 átomos de carbono (adicción
a los dos átomos de carbono de la estructura) R₂ es alquilo

de 1 a 8 átomos de carbono; y M es un catión formador de sales como anteriormente se ha descrito.

Ejemplos específicos de 2-aciloxi-alcano-1-sulfonatos utilizados en esta invención para proporcionar excelentes niveles de limpieza bajo las condiciones de lavado de uso doméstico, incluyen la sal sódica de ácido 2-acetoxi-tridecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-propioniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal de litio de ácido 2-butaniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-pentaniloxi-pentadecano-1-sulfónico, la sal amónica de ácido 2-hexaniloxi-hexadecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-heptadecano-1-sulfónico, la sal de dimetilamonio de ácido 2-heptaniloxi-tridecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-octaniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal de dimetilpiperidinio de ácido 2-nonaniloxi-tetradecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-heptadecano-1-sulfónico, la sal de litio de ácido 2-acetoxi-octadecano-1-sulfónico, la sal de dimetilamina de ácido 2-acetoxiheptadecano-1-sulfónico, la sal potásica de ácido 2-acetoxi-nonadecano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-acetoxi-uncosano-1-sulfónico, la sal sódica de ácido 2-propioniloxi-docosano-1-sulfónico y los isómeros de los anteriores.

Sales 2-aciloxi-alcano-1-sulfonatos preferidas son las sales de metal alcalino de ácidos 2-acetoxi-alcano-1-sulfónicos correspondientes a la fórmula anterior, en la que R_1 es un grupo alquilo de 14 a 18 átomos de carbono.

Ejemplos típicos de los 2-acetoxi-alcano-sulfonatos antes descritos, se ilustran en la Patente belga 650.323 la cual describe la preparación de ciertos ácidos 2-aciloxi-alcano-sulfónicos. Similarmenete, las patentes USA

Nos. 2.094.451 y 2.086.215 describen ciertas sales de ácidos 2-acetoxi-alcano-sulfónicos.

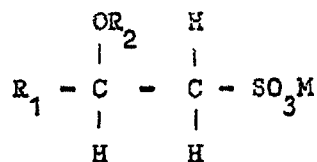
Otros detergentes aniónicos sintéticos útiles en esta invención son los alquilétersulfatos. Estos materiales tienen la fórmula $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$ en la que R es alquilo o alqueno de 10 a 20 átomos de carbono, x es de 1 a 30 y M es un catión formador de sales como anteriormente se ha definido. Estos alquilétersulfatos, que son compuestos conocidos y que se describen en la Patente USA No. 3.332.876, son productos de condensación de óxido de etileno y alcoholes monohídricos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono, con preferencia 14 a 18 átomos de carbono. Los alcoholes se pueden derivar de grasas naturales, tales como sebo o coco, o pueden ser sintéticos. Se prefieren el alcohol laurílico y los alcoholes de cadena recta derivados de sebo. Dichos alcoholes se hacen reaccionar con 1 a 30, preferiblemente 3 a 6 proporciones molares de óxido de etileno, y la mezcla resultante de especies moleculares que tienen una media de 3 a 6 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, se sulfata y neutraliza.

Ejemplos específicos de alquilétersulfatos de la presente invención son coco-alquil-etilenglicol-étersulfato de sodio, sebo-alquil-trietilenglicol-étersulfato de sodio, sebo-alquil-trietilenglicol-étersulfato de litio, sebo-alquil-hexaoxietilensulfato de sodio y tetradeciloxietilensulfato de amonio.

En especial se prefieren, debido a sus excelentes propiedades de limpieza y fácil disponibilidad, los coco- y sebo- alquil-oxietilensulfatos de metales alcalinos que tienen una media de 1 a 4 mitades oxietileno.

Una clase preferida de detergentes orgánicos

aniónicos son los 2-alkiloxialcanosulfonatos. Estos compuestos tienen la siguiente fórmula:



5 en la que R₁ es un grupo alquilo de cadena recta con 6 a 20 átomos de carbono, R₂ es un grupo alquilo inferior con 1 a 3 átomos de carbono y M es un radical formador de sales como anteriormente se ha descrito..

10 Ejemplos específicos de 2-alkiloxi-alkano-1-sulfonatos utilizados en esta invención, incluyen 2-metoxi-decanosulfonato de potasio, 2-metoxitridecanosulfonato de sodio, 2-etoxitetradecilsulfonato de potasio, 2-isopropoxihexadecilsulfonato de sodio, 2-butoxitetradecilsulfonato de litio, 2-metoxioctadecilsulfonato de sodio y 2-propoxidodecilsulfonato de amonio.

15 Otros detergentes aniónicos adecuados utilizados en la invención, son los olefinsulfonatos con 12 a 24 átomos de carbono. El término "olefinsulfonatos" se utiliza aquí para representar compuestos que se producen por sulfonación de alfa-olefinas por medio de trióxido de azufre sin
20 complejar, seguido por neutralización de la mezcla de reacción ácida bajo condiciones tales que las sulfonas formadas en la reacción se hidrolizan para dar los correspondientes hidroxi-alkanosulfonatos. El trióxido de azufre puede ser líquido o gaseoso y normalmente, pero no necesariamente, se diluye por
25 diluyentes inertes, por ejemplo mediante SO₂ líquido, hidrocarburos clorados, etc., cuando se emplea en forma líquida, o mediante aire, nitrógeno, SO₂ gaseoso, etc., cuando se emplea en forma gaseosa. Las alfa-olefinas de las cuales se deri-

van los olefinsulfonatos son mono-olefinas que tienen 12 a 24 átomos de carbono, con preferencia 14 a 16 átomos de carbono. Preferiblemente, son olefinas de cadena recta. Ejemplos de 1-olefinas adecuadas incluyen: 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y 1-tetracoseno.

Además de los alquenosulfonatos y de una proporción de hidroxialcanosulfonatos, los olefinsulfonatos pueden contener cantidades menores de otros materiales, tales como alquenodisulfonatos, en función de las condiciones de reacción, proporciones de reactantes, naturaleza de las soluciones de partida e impurezas de stock de olefinas y reacciones secundarias durante el proceso de sulfonación.

Se puede utilizar cualquiera de los surfactantes no iónicos conocidos en tanto en cuanto dichos surfactantes sean insensibles a los iones minerales de dureza. La Patente USA No. 3.579.454 anteriormente citada, describe ejemplos de surfactantes no iónicos de interés particular.

La cantidad de detergente empleado en las composiciones de esta invención es de 3 a 30 % aproximadamente de la composición total, con preferencia de 5 a 25 % aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 20 % aproximadamente.

Aunque se prefieren los surfactantes insensibles a los iones minerales de dureza, se puede mezclar un surfactante considerado como sensible a los iones minerales de dureza con los detergentes anteriormente citados. En general, la relación en peso de detergente sensible a insensible es de como máximo 4:1, con preferencia como máximo 3:1. Se puede utilizar cualquiera de los detergentes sensibles a los iones minerales de dureza, orgánicos, solubles en agua, conocidos. Una mezcla detergente particularmente preferida es la constituí-

da por una mezcla de una sal soluble en agua de alquilbenceno-
sulfonato lineal en donde el radical alquilo contiene de 10 a
15 átomos de carbono y un producto de condensación de un
alcohol que tiene 8 a 18 átomos de carbono, con 3 a 15 moles
de óxido de etileno por mol de alcohol, en una relación en
5 peso de 3:1 a 1:1.

Además de los anteriores componentes esenciales,
las composiciones de esta invención pueden incluir otros in-
gredientes opcionales de las composiciones detergentes. Por
10 ejemplo, las composiciones pueden contener cantidades mayores
de ingredientes adicionales de composiciones detergentes, ta-
les como sales aditivas detergentes que no contienen fósforo,
en cantidades de hasta 60 %, con preferencia 20 a 55 % en pe-
so de las composiciones. Preferiblemente, las composiciones
15 de esta invención contienen de 30 a 45 % de sales orgánicas
y/o inorgánicas elegidas entre carbonatos de metales alcalinos,
bicarbonatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcali-
nos que tienen una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 4:1 a 1,5:1, carbo-
xilatos, sulfatos y cloruros de metales alcalinos y alcalino-
20 térreos. Más preferiblemente, se incluye en las composiciones
de esta invención de 1 a 15 % de silicato sódico que tiene
una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3:1 a 1,5:1 y 5 a 40 % de sulfato
sódico.

Otros ingredientes opcionales que pueden ser in-
25 corporados también en las composiciones detergentes de esta
invención, incluyen enzimas para la separación de manchas a
base de proteínas o a base de carbohidratos. Las enzimas para
la separación de manchas a base de proteínas son de naturaleza
proteolítica, tales como las vendidas con los nombres regis-
30 trados "Alcalase" y "Esterase" por Novo Industries A/S

Dinamarca o con los nombres comerciales "Maxatase" y "AZ Protease" por Gist-Brocades N.V. Holanda. Estos materiales se incorporan normalmente en niveles de hasta 1 % en peso, con preferencia 0,25 a 0,75 % en peso y con preferencia están
5 revestidos o conformados en capitas con aditivos inertes para reducir al mínimo la formación de polvo y mejorar su estabilidad en almacenamiento. Una amplia gama de materiales enzimáticos y medios para su incorporación en gránulos detergentes sintéticos, se describen en la Patente USA No. 3.553.139
10 concedida el 5 de enero de 1.971 a McCarty, Roald, DeOude, Blomeyer, y Cracco, la cual se incorpora aquí con fines de referencia.

Otro ingrediente que se puede incorporar para mejorar el rendimiento del producto, es un agente blanqueante
15 del tipo halogenado u oxigenado. Ejemplos de blanqueantes de tipo hipohaluro incluyen ácido tricloroisocianúrico y los dicloroisocianuratos de sodio y potasio y N-cloro y N-bromoalcanosulfonamidas. Tales materiales se añaden normalmente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso del producto acabado,
20 con preferencia de 1 a 5 % en peso.

Ejemplos de blanqueantes oxigenados incluyen perborato sódico, percarbonato sódico y nonopersulfato potásico, que se incorporan a niveles de 15 a 30 %, preferiblemente 10 a 25 % en peso del producto final. La inclusión de activadores orgánicos del blanqueo tales como anhídrido ftálico,
25 tetraacetiletildiamina, tetraacetilmetildiamina o tetraacetilblicourilplomo se puede efectuar in situ durante el proceso de lavado de los correspondientes peroxiácidos orgánicos, los cuales tienen un rendimiento realzado de blanqueo
30 a baja temperatura. Los activadores de este tipo se usan nor-

malmente con perborato sódico, a niveles de 5 a 15 % en peso del producto final.

5 También se pueden incluir materiales para fomentar o modificar el espumado de las composiciones de esta invención. Ejemplos de tales materiales fomentadores del espumado, incluyen mono- y di-alcanolamidas de coco y sebo, particularmente etanolamidas y óxidos de alquil(C₁₂₋₁₅) dialquil(inferior)amina. Supresores de espuma típicos incluyen ácidos grasos de cadena larga, como los descritos en la Patente USA No. 10 2.954.347 concedida el 27 de septiembre de 1.960 a Wayne St. John y combinaciones de ciertos materiales no iónicos con los mismos, como se describe en la Patente USA No. 2.954.348, concedida el 27 de septiembre de 1.960 a Eugene Schwoeppe, incorporándose ambas patentes aquí con fines de referencia.

15 Otros ingredientes opcionales en los productos granulados, incluyen aditivos hidrotropos y antiapelmazantes tales como sales de ácidos alquil(inferior)arilsulfónicos, sales de ácidos alfa-sulfosuccínicos y ácido alfa-sulfobenzóicos, y urea, empleados normalmente a niveles de 0,5 a 5 % en peso del producto final, con preferencia 1 a 3 % en peso. 20 Los fosfatos ácidos de alquil C₁₂₋₁₈ y sus productos de condensación con óxido de etileno, se pueden incorporar también a niveles similares, para controlar la viscosidad de la mezcla en la amasadora. Igualmente, se pueden incorporar agentes de anti-redeposición, tales como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y sus derivados. 25

Convenientemente, se pueden incluir también ingredientes para reducir al mínimo el arrugado de géneros que se presenta durante los procesos convencionales de secado. 30 Productos detergentes que incorporan almidón y otros materia-

les particulados, útiles como agentes acondicionadores de géneros, se describen en la Patente belga No. 811.082 publicada el 16 de agosto de 1.974 y que se incorpora aquí con fines de referencia. Un ejemplo no limitativo de dicho agente acondicionador de géneros es almidón de maíz, el cual se puede añadir a un nivel de 0,1 a 5 % en peso de la composición, con preferencia 0,25 a 1 %.

También se pueden incluir agentes anti-deslustre y anti-corrosión, perfumes y colorantes, añadiéndose convenientemente estos últimos ingredientes en forma de color general o en forma de maculas o motas aplicadas a una fracción granulada separada de la formulación entera o a un granulado de uno o más de los ingredientes.

El pH de las formulaciones detergentes según la invención puede oscilar entre 5 a 12, pero con preferencia se elige entre 8 y 10,5, ya que estos valores proporcionan un ligero beneficio de eliminación de suciedades particuladas de géneros sintéticos. Sin embargo, el empleo de componentes opcionales específicos, tales como enzimas, puede requerir la selección de un pH que permita el funcionamiento óptimo del componente relacionado.

Las composiciones de la presente invención son de naturaleza particulada y pueden prepararse de distintos modos, por ejemplo formando una lechada y secando por aspersión, por granulación en un tambor o caldero rotativo o mediante mezclado en seco. Si se emplean procesos de secado por aspersión o granulación, deberán tomarse las debidas precauciones para evitar exponer el fosfato vítreo a humedad y/o calor, que podría traducirse en una descomposición prematura del fosfato vítreo para dar especies menos deseables. En con-

5 secuencia, la adición en mezcla seca del fosfato vítreo al material detergente base se utiliza o alternativamente puede usarse una técnica de pulverización en la cual el fosfato vítreo se aplica como una lechada en un medio fluido no acuoso. Una técnica altamente preferida, como anteriormente se ha indicado, consiste en el empleo de un material orgánico no acuoso, fundido, en el cual el fosfato vítreo se enlecha, para pulverizarse a continuación sobre los gránulos de base.

10 Los siguientes ejemplos sirven simplemente para ilustrar la invención y no han de ser considerados como limitativos de la misma. Todas las partes, porcentajes y relaciones allí mostradas, así como en la memoria anterior y reivindicaciones adjuntas, se ofrecen en peso, a menos que se especifique lo contrario.

15 EJEMPLO 1

Se prepara una formulación de base detergente que comprende:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Alcohol de coco etoxilado ²²	4,5
20	Alquil(líneal)benzenosulfonato sódico con una cadena alquilo media de 11,8	16,0
	Silicato sódico con una relación SiO ₂ :Na ₂ O de 2:1	12,0
	Sulfato sódico	40,0
	Agua	2,5
	Fluorescentes para géneros	0,6
25	"Hueco" para especies fosfato	24,4

²² C₁₂₋₁₃ E₆ (media)

La capacidad de bajos niveles de polifosfato vítreo para reducir grandemente o eliminar la "pilo-inmersión"

se evalua del siguiente modo:

Se llevan a cabo estudios de laboratorio utilizando un ensayo "Ultra-Marine Blue Deposition" (UMBD). (UMB es particularmente útil como un indicador de "piro-inmersión" a causa de su color azul y su naturaleza particulada del tipo arcilla). El método de ensayo consiste en lavar tres muestras de tejido toalla de algodón en una lavadora automática, en miniatura, a 37°C, durante dos ciclos de 10 minutos, bajo diversas condiciones de dureza del agua, empleando una solución que contiene la composición detergente del ensayo más aproximadamente 0,5 % de pigmento de color azul marino (UMB).

Los sistemas de aditivos detergentes, a ensayar, se añaden como materiales secos a la formulación de base detergente y se disuelven entonces en una cantidad de 6,8 g/5,67 litros de agua (equivalente a un vaso/25,5 litros de agua). El UMB se añade en suspensión líquida. Después del lavado, las toallas de algodón se secan y se mide su grado de deposición de azulado de forma convencional utilizando un diferenciómetro de color Hunter de Hunter Associates Laboratory, Fairfax, Virginia. Este dispositivo funciona tomando como principio la reflectancia y, mediante la lectura del valor "b" del diferenciómetro de color, mide el grado de azulado. Cuanto más negativa sea la lectura "b", mayor será el grado de azulado o de deposición piro-UMB. El efecto de la presencia del polifosfato vítreo sobre la "piro-inmersión" se determina comparando el valor "b" resultante del mismo con el valor resultante del detergente que no contiene polifosfato vítreo, bajo las mismas condiciones, resumiéndose los resultados en la Tabla I.

TABLA I

	% en peso Tripoli/piro/ orto-fosfato	% en peso polifosfa to vítreo a)	Relación aditivo/ dureza b)	Valores Δ b-lac- tura de post-la- vado contra pre- lavado
Ensayo A1	21,0/2,4/0,6	0,0	0,4	-1,9
	21,0/2,4/0,6	0,0	0,5	-1,6
	21,0/2,4/0,6	0,0	0,8	-1,7
	21,0/2,4/0,6	0,0	1,0	-1,7
Ensayo A2	0/20,0/4,0	0,0	0,4	-2,7
	0/20,0/4,0	0,0	0,6	-3,5
	0/20,0/4,0	0,0	0,8	-4,9
	0/20,0/4,0	0,0	1,0	-4,3
Ensayo B	0/20,0/4,0	0,0	0,7	-6,0
	0/20,0/4,0	1,0	0,7	-2,6

a) El polifosfato vítreo usado es Glass N¹⁵ de FMC.

b) Variada cambiando el contenido de dureza de la solución de lavado.

Los sistemas aditivos detergentes del ensayo A se ensayan a través de una gama de relaciones aditivo/dureza de 0,4-1. El sistema del ensayo A1 (tripoli/piro/ortofosfato 21/2,4/0,6) se elige para examinar las propiedades de redeposición UME de un sistema de muy bajo nivel de inversión (15 %) típico de los productos de elevada carga de fosfato. Los datos no muestran una "piro-inmersión" específica. El sistema del ensayo A2 (0/20/4) representa un punto extremo de la inversión total de tripoli-fosfato a piro/ortofosfato. Los resultados demuestran claramente el fenómeno de "piro-inmersión" obteniéndose los

resultados más pobres con una relación aditivo/dureza de 0,8.

La finalidad del ensayo B consiste en examinar el efecto de una adición de bajo nivel de fosfato vítreo con respecto al producto de rendimiento más pobre sugerido por el ensayo A. El ensayo, realizado con una relación de aditivo/dureza de 0,7, demuestra claramente el beneficio obtenible por la inclusión de 1 % de fosfato vítreo. Sin embargo, es deseable obtener una confirmación de este beneficio con un tipo de suciedad más real.

Muselina de algodón, poliéster/algodón (65/35) y muestras de poliéster de doble punto, se ensucian con arcilla particulada (Cincinnati, Ohio) pasando los géneros a través de una lechada acuosa de arcilla, tras lo cual los géneros se secan pasándolos a través de un escurridor de dos rodillos y a continuación a través de un horno. Las muestras se cortan en cuadrados de 13,75 cm y tres de cada uno de los tipos de géneros se lavan en una lavadora automática en miniatura a 37°C y empleando diversos niveles de dureza de agua, durante 10 minutos. Se incluyen tres muestras de toalla de algodón en cada tratamiento de lavado al objeto de medir el grado de re-deposición de suciedad.

La formulación detergente de base es la indicada a continuación, utilizándose en una cantidad de 6,1 g/2,25 litros de agua (equivalente a 0,9 vasos/25,5 litros de agua).

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Alquil(líneal)benzenosulfonato (cadena alquilo media de 11,8)	14,0
Alquiletoxilatosulfato (cadena alquilo media de C ₁₅ , etoxi en promedio de 3,0)	6,0
Tripoli/piro/ortofosfato sódico	11,0/11,0/2,0*

	Silicato sódico (relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,0:1)	12,0
	Sulfato sódico	36,0
	Agua	6,0
	Polietilenglicol	0,9
5	Miscelaneas	1,1

³⁶ Grado de inversión de fosfato encontrado bajo las condiciones de procesado necesarias para hacer que el producto tenga un contenido en humedad del 6 %.

10 Se llevan a cabo pares de lavados en cada uno de siete durezas diferentes del agua, afectuándose uno de los lavados en presencia de 1 % en peso del detergente base de fosfato vítreo (añadido en seco a la solución de lavado) y llevándose a cabo otro lavado en ausencia del fosfato vítreo. Después del lavado, las toallas de algodón se secan y se mide

15 el grado de redeposición de suciedad de forma convencional utilizando un diferenciómetro de color Hunter. En este caso, y puesto que las muestras son evaluadas con respecto al mantenimiento de blancura, se toma la lectura de blancura global Hunter. Cuanto menor sea el valor de la lectura de blancura,

20 menor será el nivel de blancura (es decir, mayor será la redeposición de suciedad por vía de la "piro-inmersión"). El efecto de la adición de polifosfato vítreo sobre la "piro-inmersión" se determina comparando los respectivos valores de blancura Hunter a cada dureza de agua.

25 Los resultados de los ensayos anteriores se resumen en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Formulación detergente</u>	<u>% polifosfato vitreo[*]</u>	<u>Dureza del agua (g/m³)^{***}</u>	<u>Blancura Hunter</u>
	Base	0	34,22	109,5
	Base	1,0	34,22	111,5
5	Base	0	68,44	69,5
	Base	1,0	68,44	108,5
	Base	0	85,55	75,5
	Base	1,0	85,55	106,0
	Base	0	102,66	80,5
10	Base	1,0	102,66	107,0
	Base	0	119,77	98,0
	Base	1,0	119,77	107,0
	Base	0	153,99	104,5
	Base	1,0	153,99	106,0
15	Base	0	205,32	105,0
	Base	1,0	205,32	106,5

* Glass H [®] de FMC

*** Calculado como CaCO₃

20 La adición de polifosfato vítreo a un detergente de bajo contenido en fosfato, proporciona propiedades de mantenimiento de blancura grandemente mejoradas en el lavado de materiales textiles portadores de suciedad, encontrados bajo las condiciones normales de ensuciamiento.

EJEMPLO 2

Se prepara un gránulo de base detergente que tiene la formulación siguiente, utilizando técnicas convencionales de mezclado en un amasador y secado por aspersion.

<u>Gránulo base</u>	<u>Partes en peso</u>
Alquil(lineal)benzenosulfonato (cadena alquilo media de 11,8)	14,0
Alquiletoxilatosulfato (cadena alquilo media de C ₁₅ , etoxi en promedio de 3,0)	6,0
Tripoli/piro/ortofosfato sódico	11,1/11,0/2,0 ⁸⁵
5 Silicato sódico (relación SiO ₂ :Na ₂ O de 2,0:1)	12,0
Sulfato sódico	36,0
Agua	6,0
	98,1
<u>Aditivos</u>	
10 PEG 6000	0,9
Fosfato vítreo	1,0
	100,0

15 ⁸⁵ Distribución final de las sales fosfato. Cuando se preparan gránulos detergentes preformados, se degrada una porción del tripolifosfato sódico bajo las condiciones normales de procesado.

20 Se calientan 90 g de un polietilenglicol de peso molecular 6.000 a una temperatura aproximada de 65,5°C en un recipiente agitado. Se añaden 100 g de Glass H[®], un fosfato vítreo que tiene aproximadamente 2; átomos de fósforo por molécula y se forma una lechada que contiene 52,5 % de fosfato vítreo. Los gránulos de base se tambocean en un gra-
mulador de caldera inclinada y la lechada caliente se pulve-
riza sobre la masa de tamboreo por medio de una tobera co-
25 lliente de dos fluidos utilizando aire caliente como segundo fluido. La pulverización se ajusta para dar un nivel de adi-

tivo en el producto de 1,9 % en peso. Los gránulos resultantes conteniendo fosfato vítreo, se enfrían luego para proporcionar un producto de libre fluencia.

5 Con fines comparativos, se prepara una composición similar en la cual el fosfato vítreo se añade a la amasadora y se expone al mezclado y secado por aspersion convencional, cuyas etapas se utilizan para fabricar gránulos detergentes sintéticos secados por aspersion. A continuación, muestras de este material y del preparado según la invención, 10 se analizan con respecto al contenido inicial en fosfato vítreo y se someten a un ensayo de almacenamiento. Los resultados de esta comparación, se resumen en la siguiente Tabla.

<u>Tiempo transcurrido</u>	<u>Condición de almacenamiento</u>	<u>Amasado</u>	<u>% de Glass H que permanece en la pulverización</u>
0	(después del procesado)	40%	100 %
7 días	26,7°C, 60%RH	0%	100 %
21 días	26,7°C, 60%RH	0%	100 %
21 días	Ciclo de Florida del Sur	0%	100 %
35 días	26,7°C, 60% RH	0%	85,7 %
35 días	Ciclo de Florida del Sur	0%	85,7 %
42 días	26,7°C, 60%RH	0%	85,7 %

El ciclo de Florida del Sur es una condición de almacenamiento que se asemeja a las condiciones climáticas de dicha región. Normalmente, los ciclos de temperaturas varían entre 26,7 y 33,3°C y la humedad varía entre una humedad relativa del 50 % y una humedad relativa del 87 %, en un periodo de 24 horas.

Puede observarse que los gránulos que contie-

men fosfato vítreo, preparados según la invención, exhiben una resistencia a la degradación en almacenamiento que no puede ser conseguida cuando el fosfato vítreo se incorpora de forma convencional. Igualmente, puede verse que el fosfato vítreo se invierte (es decir, se degrada a especies fosfatos inferiores) durante el procesado, ocurriendo la mayor parte de esta inversión en la torre de secado por aspersion. Por el contrario, se presenta poca o ninguna degradación del fosfato vítreo incorporado según la invención, bien en el procesado o bien en el almacenamiento bajo las mismas condiciones.

EJEMPLO 3

Se prepara empleando técnicas convencionales un gránulo de base detergente que tiene la formulación mostrada en el ejemplo 2.

Se funden 121,5 kg de "Carbowax 4000", un polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 4000, a una temperatura de 65,5°C aproximadamente, en un recipiente agitado. A esta fusión se añaden 135 kg de Glass H[®] y se forma una lechada que contiene 52,6 % de fosfato vítreo.

La lechada se bombea a una tobera de pulverización de dos flúidos situada en un tambor de mezcla rotativo en la base de la torre de secado por aspersion empleada para formar el gránulo base de detergente. La tobera de pulverización tiene un orificio de 2,5 mm de diámetro y emplea aire caliente como segundo flúido. Los gránulos detergentes se alimentan al tambor rotativo y se exponen a la pulverización de lechada que se ajusta para dar un nivel de aditivo en el producto de 1,9 %. Los gránulos detergentes resultantes que contienen fosfato vítreo, se enfrían luego para proporcionar un producto de libre fluencia. En el procesado, no tiene lugar inversión

alguna. El producto preparado de este modo exhibe una estabilidad en almacenamiento similar a la del producto del ejemplo 1.

5 A continuación se ofrecen ejemplos de composiciones de lechada que, cuando se enfrían y escaman, se conforman en perlas, o como en el ejemplo 1, se pulverizan sobre gránulos detergentes, producen aditivos de fosfato vítreo protegidos útiles en composiciones detergentes.

EJEMPLO 4

Producto de condensación de un mol de alcohol de coco y 45 moles de óxido de etileno (calentado a 57,2°C para fundirlo)	22,50 kg
Fosfato vítreo (Glass H [®])	15,75 kg

EJEMPLO 5

"Carbowax 6000" ¹ (calentado a 65,5°C para fundirlo)	22,50 kg
Fosfato vítreo (Glass H [®])	0,45 kg

EJEMPLO 6

"Carbowax 4000"	22,50 kg
Sodaphos [®] (como antes se ha definido)	11,25 kg

EJEMPLO 7

"Carbowax 6000" (calentado a 65,5°C para fundirlo)	40,50 kg
Fosfato vítreo (Glass H [®])	4,50 kg

EJEMPLO 8

Carbowax 6000" (calentado a 65,5°C para fundirlo)	0,45 kg
Fosfato vítreo (Glass H [®])	44,55 kg

¹Carbowax 6.000 es un polietilenglicol de peso molecular 6.000 a 7.500 preparado por Union Carbide Corporation.

EJEMPLO 9

Se prepara la siguiente composición base de-
tergente mediante secado por aspersion:

	<u>Partes en peso</u>
5 Alquil(lineal)benzenosulfonato	7,0
Alquiletoxilato(eter)sulfato (cadena alquilo media de C ₁₅ , etoxi en promedio de 3,0)	5,5
Alcoholsulfato de sebo	5,5
tripoli/piro/ortofosfato sódico	11,0/11,0/2,0 ³⁶
10 Silicato sódico (SiO ₂ :Na ₂ O 2,0:1)	12,0
Sulfato sódico	36,0
Agua	6,0
Misceláneas	1,1

Esta composición contiene también mezclado,
15 (A) 1 parte de Glass H[®] que ha sido aglomerado con 0,9 partes
de polietilenglicol (PEG) peso molecular 6000. La variante B
contiene PEG pulverizado sobre el gránulo base pero no está
presente en fosfato vítreo.

20 Ambos productos se ensayan en máquinas de lava-
do idénticas bajo condiciones de dureza de agua y temperaturas
constantes e idénticas, para determinar el grado de sales pre-
cipitadas sobre las superficies expuestas de las máquinas.

25 La variante (A) muestra una acumulación de
sales precipitadas sobre las superficies expuestas de las
máquinas, en un periodo de 48 horas, sustancialmente inferior
a la acumulación producida por la variante (B). En adición,
la variante (A) limpia mejor y proporciona un mejor mantenimien-
to de la blancura que la variante (B).

³⁶ Grado de inversión de fosfato encontrado bajo las condiciones
de procesado necesarias para hacer que el producto tenga un
contenido en humedad del 6%.

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

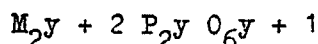
5

REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para preparar composiciones detergentes granuladas, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) poner en contacto de 1 a 90% en peso de un fosfato vítreo que tiene la fórmula general:



10 en la que M es un metal alcalino e y es 5 a 50, con 10 a 99% en peso de un agente protector, en forma fundida, consistente en un material orgánico prácticamente no acuoso, que tiene un punto de fusión de 38 a 93°C;

- 15 (b) enfriar la mezcla resultante para formar un material sólido en forma de partículas, escamas o de un revestimiento parcial sobre los gránulos detergentes de la siguiente etapa (c); y

- (c) combinar una parte en peso del fosfato vítreo revestido y enfriado con 5,7 a 99 partes de gránulos detergentes que comprenden:

- 20 (I) 2 a 35% en peso de un agente de superficie activa elegido del grupo consistente en materiales de superficie activa aniónicos, no iónicos, anfóliticos y zwitteriónicos; y

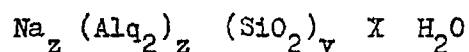
- (II) 10 a 65% en peso de una sal aditiva detergente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) dicha mezcla fundida se pulveriza sobre un lecho de dichos gránulos detergentes en un tambor rotativo, granulador o lecho fluidificado, por medio de un atomizador de dos fluidos empleando aire caliente como segundo fluido, o por medio de una tobera de atomización a presión.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal aditiva detergente es una sal aditiva soluble en agua elegida del grupo consistente en tripolifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, carbonatos, silicatos y nitrolotriacetatos de metales alcalinos y amonio.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal aditiva detergente comprende una mezcla de pirofosfatos y ortofosfatos que tiene una relación en peso de pirofosfato a ortofosfato de 1:1 a 200:1 aproximadamente, comprendiendo opcionalmente tripolifosfato en una relación en peso de tripolifosfato a la mezcla de pirofosfato y ortofosfato, no superior a 6:1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal aditiva detergente es un aluminosilicato insoluble de fórmula:



en la que z e y son enteros de al menos 6, la relación molar de z a y es de 1 a 0,5 y x es un entero de 15 a 264 aproximadamente, teniendo dicho aluminosilicato una capacidad de intercambio de iones calcio de por lo menos 200 equivalentes miligramo/gramo y una velocidad de intercambio de iones calcio de por lo menos 34 gramos metro cúbico/minuto/gramo.

5

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de superficie activa se elige del grupo consistente en alquil (C₁₀-C₁₄ lineal) bence- nosulfonatos, alquil(C₁₂-C₂₀ lineal) sulfatos y productos de condensación de los mismos con 1 a 4 unidades óxido de etileno y alcoholes alifáticos C₁₂-C₁₆ condensados con una media de 4 a 7 grupos óxido de etileno.

10

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente protector es polietilen- glicol con un peso molecular de 4.000 a 30.000.

15

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho polietilenglicol tiene un pe- so molecular de 4.000 a 8.000.

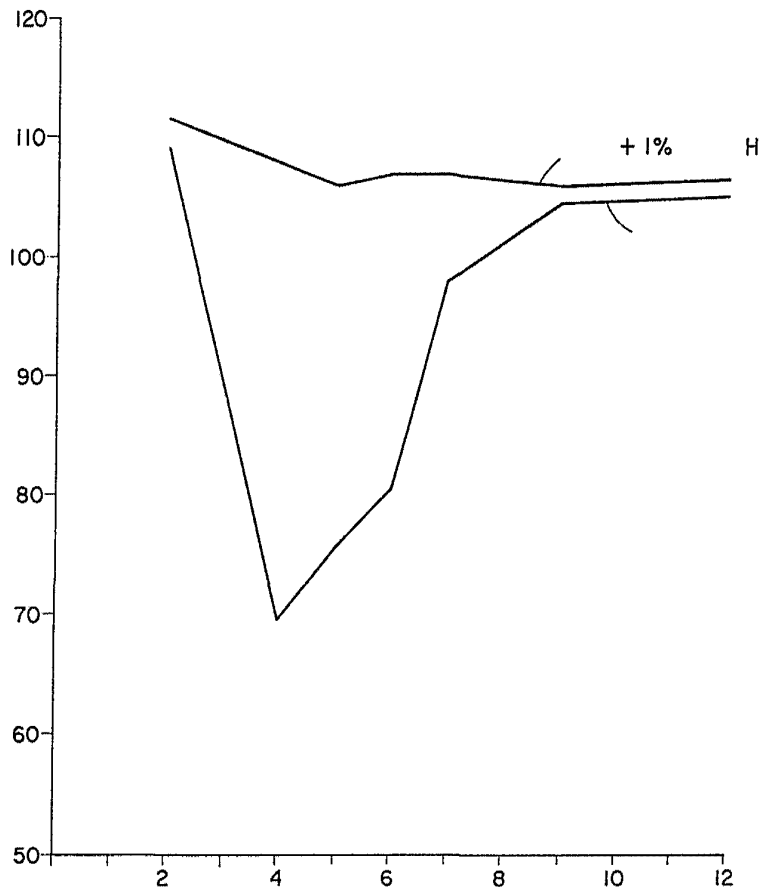
9. Procedimiento para preparar composicio- nes detergentes granuladas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 45 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 15 MAY 1977
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,

J. M. GOMEZ ACEDO Y POMEBO
D. P. Firmado: J. Cuoraz Diat



ESCALA VARIABLE

2.2 1.1 0.9 0.75 0.6 0.5 0.4

Machu 16 JUN 1976

[Handwritten signature]