



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A I
	21 446.950	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	12-4-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 45063/75	14-4-75	Japón

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

64 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE EN POLVO
--

71 SOLICITANTE (S) KAO SOAP CO., LTD

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1,1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-ku, Tokyo, Japón

72 INVENTOR (ES) TAKASHI FUJINO, MAKOTO YAMANAKA, KOUICHI YAGI, todos de nacionalidad japonesa.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--



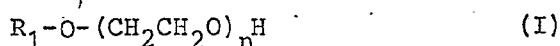
2

1

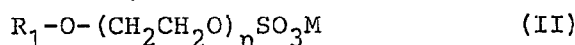
RESUMEN DE LA INVENCION

5

Un procedimiento para la preparaci3n de composiciones detergentes en polvo, con propiedades mejoradas de secado por atomizaci3n, en el que se incorpora a una suspensi3n detergente que contiene un agente tensoactivo de f3rmulas (I) o (II):



o



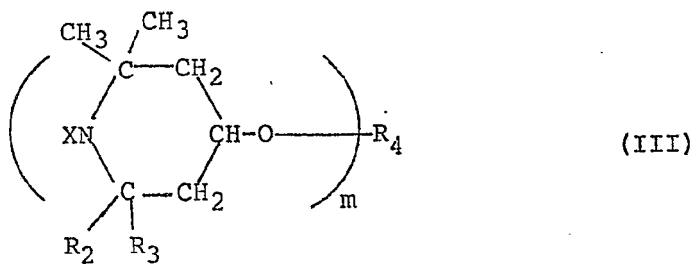
10

donde R₁ es alquilo de 6 a 24 3tomos de carbono o alquifenilo y este 3ltimo alquilo contiene de 6 a 18 3tomos de carbono, n es un n3mero de 1 a 29 y M es hidr3geno, un metal alcalino o un metal alcalino-t3rreo,

15

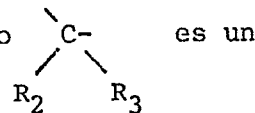
por lo menos alrededor de 0,05 partes por 100 partes de dicho agente tensoactivo de un compuesto de f3rmula (III) o una sal de adici3n de 3cido del mismo:

20



25

donde X es hidr3geno u ox3geno, m es un n3mero entero de 1 a 3, R₂ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo de 1 a 12 3tomos de carbono o

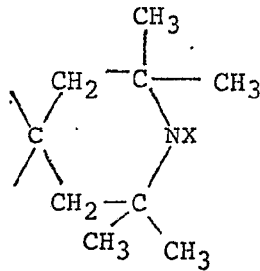


grupo alif3tico saturado de 5 a 7 miembros o un grupo de f3rmula:

30



1



5

y R₄ es un grupo seleccionado entre un grupo orgánico y un radical obtenido separando un grupo OH de un ácido inorgánico, cuya valencia está comprendida entre 1 y 3 de acuerdo con el valor de m.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones detergentes en polvo con mejores propiedades de secado por atomización y a la composición detergente en polvo resultante. Más especialmente, la invención se refiere a una composición detergente en polvo mejorada que ha sido preparada por el método de secado por atomización y que contiene como componente tensoactivo orgánico soluble en agua principal un éter polioxietilentalquílico, un éter polioxietilentalquilarílico, una sal de un éster de ácido sulfúrico del mismo o una mezcla de ellos.

15

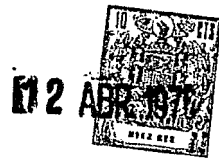
20

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

Una composición detergente en polvo que comprende como componente tensoactivo orgánico principal, soluble en agua, un éter polioxietilentalquílico, un éter polioxietilentalquilarílico, una sal de éster de ácido sulfúrico del mismo o una mezcla de ellos, contiene, en general, de 2 a 30 % en peso de dicho agente tensoactivo y además, de acuerdo con las necesidades, otros ingredientes convencionales para las composiciones detergentes para el lavado de ropa, entre los que

25

30



1 se encuentran otros agentes tensoactivos orgánicos solubles
en agua, reforzantes inorgánicos u orgánicos o agentes que-
latantes, un agente de prevención de la re-contaminación, un
diluyente o extendedor, un agente blanqueador fluorescente,
5 un auxiliar espumante, un perfume, un enzima y un agente
blanqueador.

Como otro agente tensoactivo orgánico soluble en agua,
en general se emplean agentes tensoactivos aniónicos tales
como alquilbencenosulfonatos de sodio, alquilsulfatos de so-
10 dio y α -olefinsulfonatos de sodio. Como reforzantes o agentes
quelatantes orgánicos o inorgánicos solubles en agua, se uti-
lizan sales de ácido fosfórico condensado tales como tripoli-
fosfato sódico, metasilicato sódico, carbonato sódico, ácido
cítrico y sus sales, etilendiaminotetraacetato y nitrilotria-
15 cetato sódico. Como agente de prevención de la re-contamina-
ción, se han utilizado hasta ahora la carboximetilcelulosa,
polietilenglicol, ácido poliacrílico y sus sales y la polivi-
nilpirrolidona.

Estas composiciones detergentes en polvo se preparan
20 convencionalmente por pulverización en una corriente de gas
caliente de una suspensión acuosa que contiene los componen-
tes deseados hasta un contenido en sólidos de alrededor del
60 al 70 % en peso. Los productos de la composición detergen-
te en polvo obtenidos contienen generalmente varias unidades
25 por ciento en peso de agua.

Sin embargo, las composiciones detergentes que contienen
un éter polioxietilentalquílico, un éter polioxietilentalquilarí-
lico, una sal de éster de ácido sulfúrico del mismo o una mez-
cla de ellos, tienen tendencia a generar un denso humo blanco
30 durante la operación de secado por atomización y rápidamente



1 se plantea un grave problema de contaminación del aire.

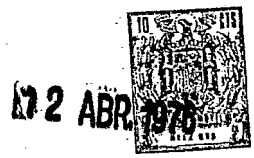
La generación de este humo blanco es debida a la combustión del éter polioxietilentalquílico, del éter polioxietilentalquilarílico o de la sal de éster de ácido sulfúrico del mismo, o mezclas de ellos, bajo las severas condiciones que reinan en el secadero por atomización. Como procedimiento para resolver este problema, se ha propuesto un método en el que el secado por atomización se lleva a cabo en presencia de un compuesto fenólico o una amina aromática específicos. Este método, sin embargo, no es satisfactorio porque las partículas de detergente seco están descoloridas y esto reduce drásticamente el valor comercial del producto detergente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

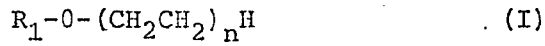
15 Hemos descubierto que estos defectos de las técnicas convencionales pueden ser superados agregando un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula III descrita más adelante a una suspensión acuosa de detergente que contiene un éter polioxietilentalquílico o un éter polioxietilentalquilarílico o una sal de éster de ácido sulfúrico de los mismos o una mezcla de ellos y efectuando entonces el secado por atomización. Las partículas de detergente secadas por atomización resultantes no están descoloridas en absoluto y se consigue un excelente efecto de prevención de la generación de humos blancos. Basándose en este hallazgo, hemos completado ahora esta invención.

25 De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de composiciones detergentes en polvo con mejores propiedades de secado por atomización, caracterizado por incorporar a una suspensión acuosa de detergente que contiene uno o más agentes tensoactivos orgánicos so-

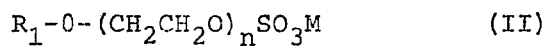
30



1 lubles en agua de fórmulas (I) o (II):

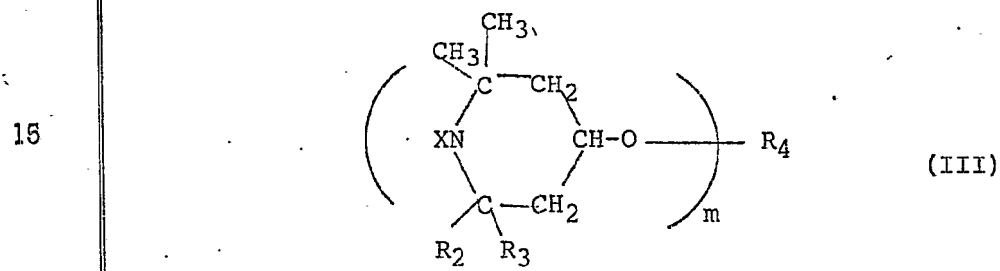


o

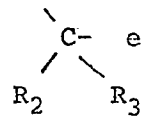


5 donde R_1 es alquilo de 6 a 24 átomos de carbono o alquilfenilo y este último alquilo contiene de 6 a 18 átomos de carbono, n es un número de 1 a 29 y M es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo,

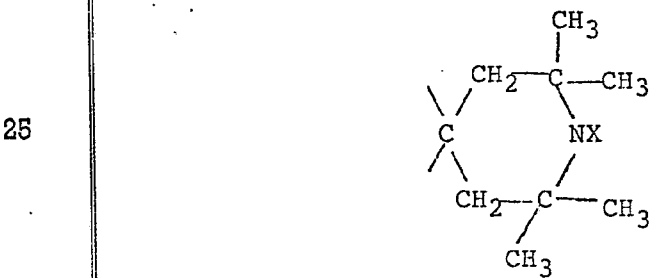
10 por lo menos alrededor de 0,05 partes en peso por 100 partes en peso de dicho agente tensoactivo de fórmulas I o II de un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula III o sales de adición de ácido de los mismos:



20 donde X es hidrógeno u oxígeno; m es un número entero de 1 a 3; R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o



deno de 5 a 7 átomos de carbono o un grupo de fórmula



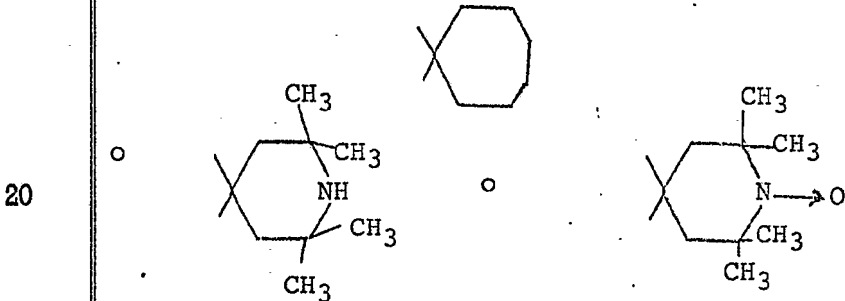
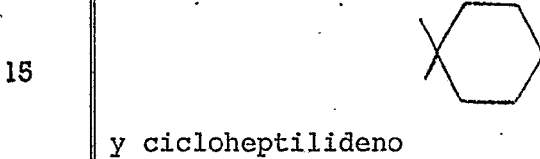
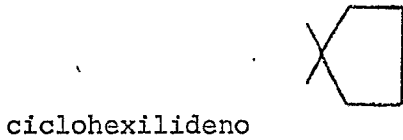
30 y R_4 es un grupo seleccionado entre un grupo orgánico y un radical obtenido por separación de un grupo OH de un ácido inorgánico, cuya valencia está comprendida entre 1 y 3 de



1 acuerdo con el valor de m.

El compuesto de fórmula III que se utiliza en esta invención es un radical libre estable o un precursor fácilmente convertible en un radical libre estable.

5 En la fórmula III, R₂ y R₃ son grupos alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo y dodecilo o pueden formar, junto con el átomo de carbono al que están unidos, un cicloalquilideno de 5 a 7 átomos de carbono tal como ciclopentilideno



25 R₄ es un grupo seleccionado entre un grupo orgánico y un radical obtenido por separación de un grupo OH de un ácido inorgánico, cuya valencia está comprendida entre 1 y 3 de acuerdo con el valor de m. Son ejemplos específicos del grupo R₄ los siguientes:

En el caso de m = 1:

30 Grupos acilo como acetilo, propionilo, butirilo, estearoilo, acrilóilo, benzoílo, fenoxiacetilo, ciclohexanoílo, o-, m- y p-clorobenzoílo, o-, m- y p-toluóilo, isonicotinoílo, furo-

02 ABR



1 ilo y α -naftoilo; grupos carbamoilo N-sustituído como etil-
carbamoilo, n-butilcarbamoilo, ciclohexilcarbamoilo, fenil-
carbamoilo, o-, m- y p-clorofenilcarbamoilo, o-, m- y p-tolil-
5 carbamoilo y α -naftilcarbamoilo; grupos tiocarbamoilo N-sus-
tituído como etiltiocarbamoilo, n-butiltiocarbamoilo, ciclo-
hexiltiocarbamoilo y feniltiocarbamoilo; grupos alquilo como
metilo, etilo, n-butilo, octilo y estearilo; grupos ciclo-
alquilo como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos
aralquilo como bencilo y fenetilo; grupos arilo como fenilo,
10 o-, m- y p-clorofenilo, o-, m- y p-tolilo y naftilo; el gru-
po 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo; y los radicales monova-
lentes obtenidos por separación de un grupo OH de un ácido
seleccionado entre el grupo formado por ácido bencenosulfíni-
co, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido
15 p-n-dodecilbencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido
bórico y ácido fosfórico.

En el caso de $m = 2$:

Grupos diacilo como carbonilo, oxalilo, malonilo, adi-
pilo, fumarilo, hexahidrotereftalilo y tereftalilo; grupos
20 alquileno como metileno, etileno, propileno y hexametileno;
p-fenileno; p-xilileno; grupos dicarbamoilo como tollen-2,4-
dicarbamoilo, hexametilen-1,6-dicarbamoilo, difenilmetano-
p,p'-dicarbamoilo y difenil-éter-p,p'-dicarbamoilo; y radica-
les divalentes obtenidos por separación de dos grupos OH de
25 un ácido seleccionado entre el grupo formado por ácido bence-
no-1,3-disulfónico, ácido bórico y ácido fenilfosforoso.

En el caso de $m = 3$:

Grupos triacilo tales como benceno-1,3,5-tricarbonilo,
benceno-1,3,4-tricarbonilo, ciclohexano-1,3,5-tricarbonilo
30 y furan-2,3,4-tricarbonilo; grupos tricarbamoilo como bence-



1 no-1,3,5-tricarbamoilo; grupos tri-tiocarbamoilo como bence-
no-1,3,4-tri-tiocarbamoilo; propan-1,2,3-ilo, hexan-1,3,6-
ilo, bencen-1,3,5-ilo y bencen-1,3,5-trietileno; y radicales
5 trivalentes obtenidos por separación de tres grupos OH de un
ácido seleccionado entre el grupo formado por ácidos trisulfó-
nicos como ácido benceno-1,3,5-trisulfónico, ácido bórico,
ácido fosfórico y ácido fosforoso.

Cuando X es hidrógeno, también pueden utilizarse sales
de los compuestos de fórmula general (III) con ácidos inorgá-
10 nicos como ácido fosfórico y ácido carbónico y ácidos orgá-
nicos como ácido cítrico, ácido esteárico y ácido benzoico.

Son ejemplos típicos de compuestos de fórmula (III) los
siguientes:

- 15 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(fenilacetoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(fenoxiacetoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-ciclohexanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 20 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(p-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(m-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(o-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(o-toluoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 25 4-isonicotinoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(2-furoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(β-naftoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 30 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

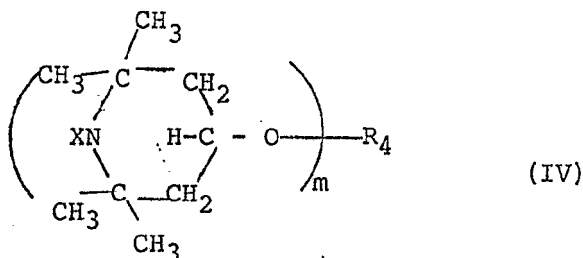


- 1 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(etilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(ciclohexilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
5 4-(fenilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(p-clorofenilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(o-tolilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(α -naftilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(etiltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
10 4-(ciclohexiltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(feniltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-bencenosulfiniloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-bencenosulfoniloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(p-toluensulfoniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
15 4-(p-n-dodecilbencenosulfonilox)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-metanosulfoniloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
carbonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
oxalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
malonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
20 adipato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
fumarato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
hexahidrotereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
tereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
tolilen-2,4-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
25 hexamitilen-1,6-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-pi-
peridilo),
difenilmetano-p,p'-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-
piperidilo),
difeniléter-p,p'-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-pi-
30 peridilo),



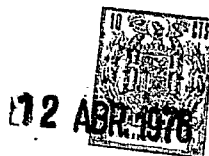
1 benceno-1,3-disulfonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-
dilo),
fenilfosfito de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
fosfito de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
5 fosfato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
éter bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidílico),
benceno-1,3,5-tricarboxilato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-
piperidilo),
benceno-1,3,4-tricarboxilato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-
10 piperidilo),
1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)etano,
 α, α' -bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-p-xileno,
6-aza-7,7-dimetil-9-benzoiloxi-espiro{4,5}decano,
1-aza-2,2-dimetil-4-benzoiloxi-espiro{5,5}undecano,
15 1,9-diaza-4-benzoiloxi-2,2,8,8,10,10-hexametil-espiro{5,5} un-
decano y
1,9-diaza-4-(ciclohexilcarbamoiloxi)-2,2,8,8,10,10-hexametil-
espiro{5,5} undecano.

20 Los agentes preferidos para la prevención del humo,
empleados en esta invención, son los compuestos de la siguien-
te fórmula (IV):



donde X, m y R_4 son los definidos anteriormente en la fórmula general (III).

30 Son ejemplos típicos de los compuestos representados por la fórmula general (IV) anterior los siguientes:



- 1 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(p-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
5 1-óxido de 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
1-óxido de 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(etilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
10 4-(o-tolilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(ciclohexiltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-(p-n-dodecilbencenosulfoniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperi-
dina,
carbonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
15 adipato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
tereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
tolileno-2,4-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-pipe-
ridilo),
fosfito de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo),
20 benceno-1,3,5-tricarboxilato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-
piperidilo),
1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)etano y
1,9-diaza-4-benzoiloxi-2,2,8,8,10,10-hexametil-espiro{5,5}
undecano.

25 La cantidad de compuesto de fórmula (III) o fórmula
(IV) utilizada como agente para la prevención del humo en
esta invención se modifica de acuerdo con factores tales co-
mo la cantidad de agente tensoactivo de fórmula I o II pre-
sente en la suspensión, v.g. un éter polioxietilentalquílico,
30 la temperatura del secado por atomización y el tiempo duran-



1 te el cual la composición se mantiene a temperatura elevada.
En general, la cantidad de agente preventivo del humo es como
5 mínimo alrededor de 0,05 partes en peso, preferiblemente
alrededor de 0,3 a 10 partes en peso, por 100 partes en
peso del agente tensoactivo de fórmula (I) o de fórmula (II),
tal como un éter polioxietilenalquílico. La cantidad óptima
del agente preventivo del humo en una realización específica
puede ser determinada fácilmente por experimentación
rutinaria dentro de los parámetros antes indicados. El compuesto
10 de fórmula III se prepara generalmente por procedimientos
conocidos como los descritos en la patente estadounidense
3.640.928, en las líneas 43 a 58 de la columna 5.

15 El agente preventivo del humo puede ser introducido en la
zona de secado por atomización por cualquier método adecuado.
Sin embargo, es conveniente agregar el agente preventivo del
humo a la suspensión acuosa antes de la operación de secado
por atomización.

20 De acuerdo con el procedimiento de esta invención, la
generación de humos puede ser esencialmente evitada durante
la operación de secado por atomización y el polvo o partícula
de la composición secada por atomización presenta un hermoso
color blanco sin ninguna descoloración.

25 Esta invención será descrita ahora haciendo referencia a los
siguientes ejemplos ilustrativos que de ningún modo limitan el
alcance de la invención.

30 Se ha encontrado que la temperatura para la iniciación de la
pérdida de peso después de la evaporación del agua libre en la
curva ATD-TG por análisis térmico diferencial concuerda por
completo con la temperatura a la cual se hace que ocurra la
reacción exotérmica durante la etapa de secado mien-



1 tras se produce humo. Por consiguiente, en los Ejemplos 1 y 2 se ha adoptado esta temperatura para la iniciación de la pérdida de peso como la temperatura de iniciación de la formación de humo.

5

EJEMPLO 1

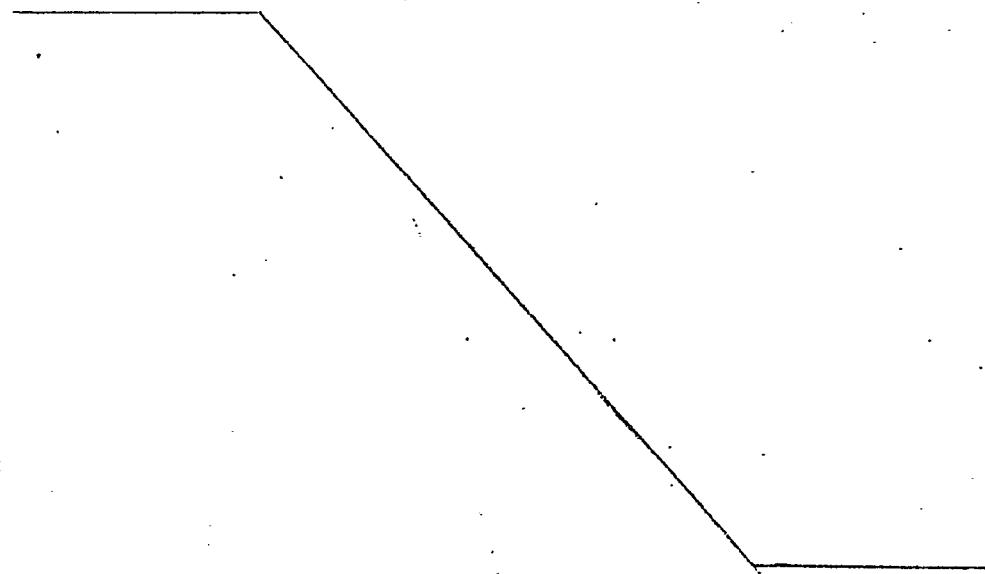
Agente tensoactivo de fórmula (I) o (II) (citado en la Tabla I)	X % en peso	}	la suma de X e Y es 15 % en peso
Otro agente tensoactivo (citado en la Tabla I)	Y % en peso		
10 Tripolifosfato sódico			30 % en peso
Tierra de diatomeas n°2			10 % en peso
Sulfato sódico			40 % en peso
Agua			4 % en peso
15 Agente preventivo del humo (citado en la Tabla II)			1 % en peso

Se agrega agua a una mezcla de la composición anterior de forma que el contenido en sólidos sea del 60 % en peso. De esta forma, se preparan 42 suspensiones detergentes, todas las cuales tienen un aspecto blanco.

20

25

30



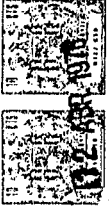


TABLA I
Tipos y relaciones de mezcla de los agentes tensioactivos

Muestra n°	X, % en peso	Y, % en peso
1	POE (9) alquil(C ₁₂ , primario)éter, 15 %	ninguno
2	POE (9) alquil(C ₁₃ , secundario)éter, 15 %	ninguno
3	POE (3) alquil(C ₁₄ , primario)éter-sulfato, 15 %	ninguno
4	Sodio POE (3) alquil(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 15 %	ninguno
5	POE (3) alquil(C ₁₅)fenil-éter, 15 %	ninguno
6	POE (9) alquil(C ₁₃ , secundario)éter, 10 %	alquil(C ₁₂)bencenosulfonato sódico, 5 %
7	Sodio POE (3) alquil(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 10 %	alquil(C ₁₄)sulfato sódico, 5 %

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

Muestra n° Tipos y relaciones de mezcla de los agente.

X, % en peso

1	POE (9) alquil(C ₁₂ , primario)éter, 15 %
5	2 POE (9) alquil(C ₁₃ , secundario)éter, 15 %
	3 POE (3) alquil(C ₁₄ , primario)éter-sulfato, 15 %
	4 Sodio POE (3) alquil(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 15 %
	5 POE (3) alquil(C ₁₅)fenil-éter, 15 %
	6 POE (9) alquil(C ₁₃ , secundario)éter, 10 %
10	7 Sodio POE (3) alquil(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 10 %

15

20

25

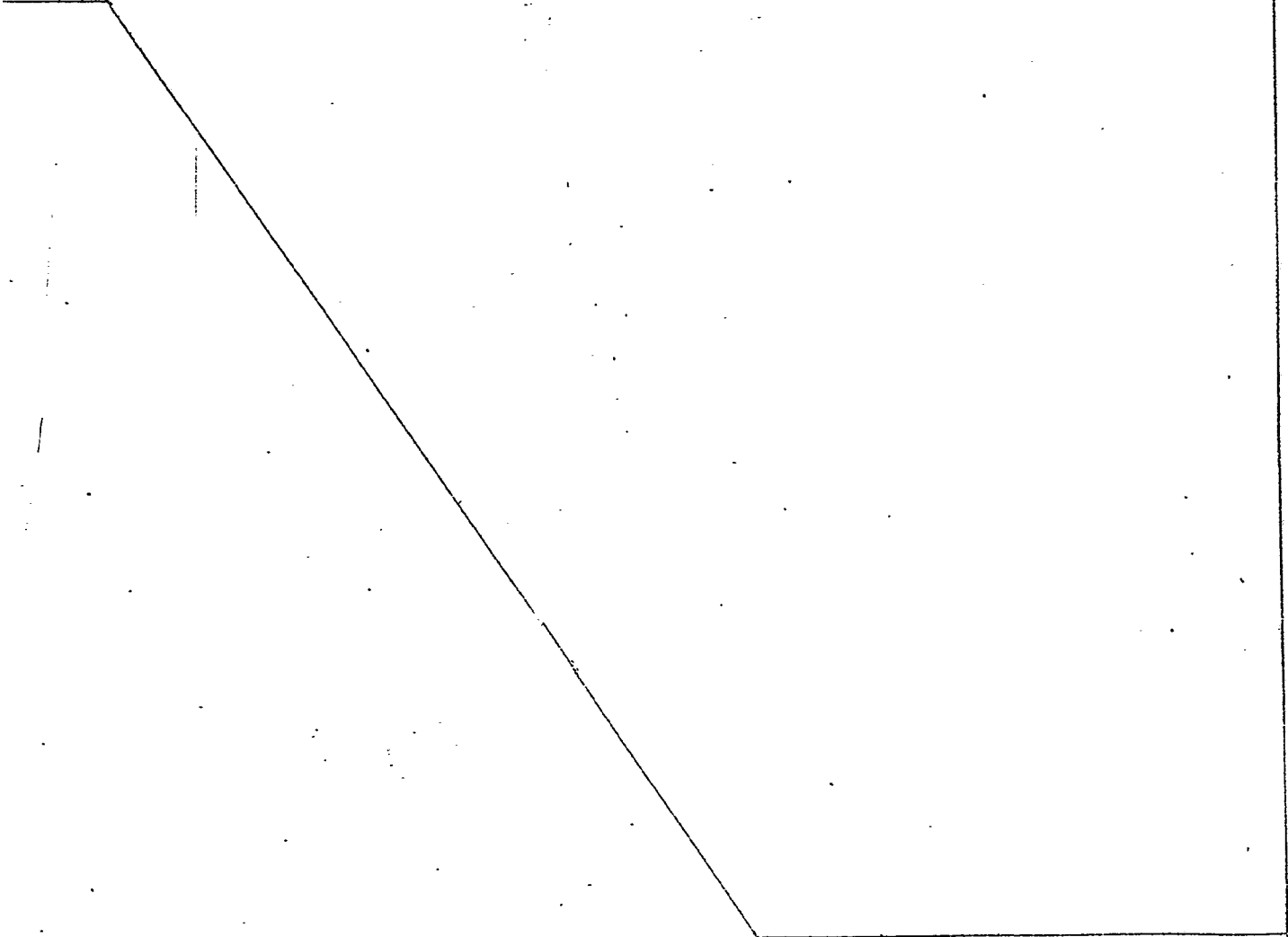
30



TABLA I

Tipos y relaciones de mezcla de los agentes tensoactivos

<u>X, % en peso</u>	<u>Y, % en peso</u>
, primario)éter, 15 %	ninguno
, secundario)éter, 15 %	ninguno
, primario)éter-sulfato, 15 %	ninguno
il(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 15%	ninguno
fenil-éter, 15 %	ninguno
, secundario)éter, 10 %	alquil(C ₁₂)bencenosulfonato sódico, 5 %
il(C ₁₄ , secundario)éter-sulfato, 10 %	alquil(C ₁₄)sulfato sódico, 5 %





1

5

10

15

20

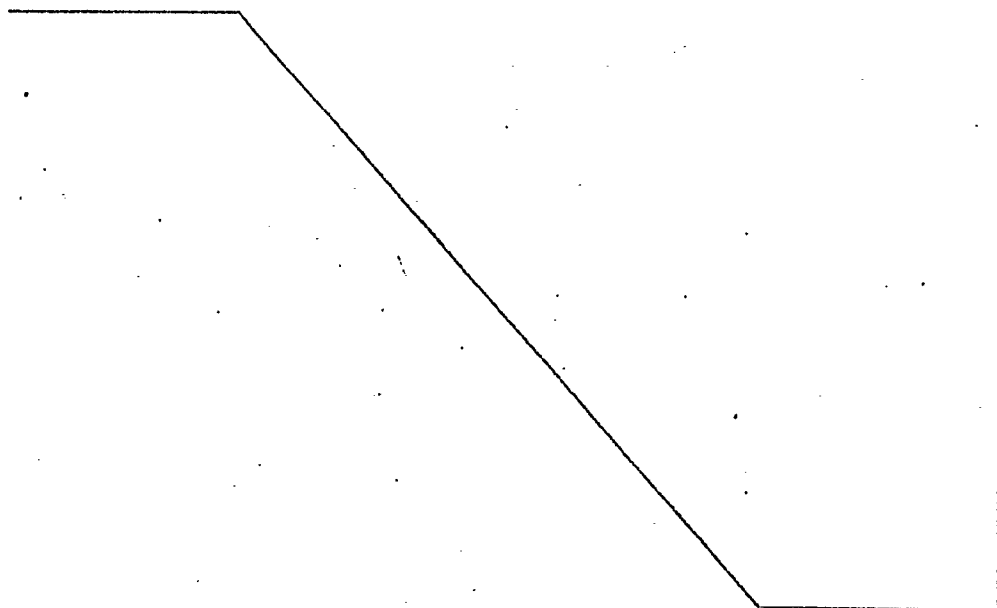
25

30

Todas las suspensiones así formadas se concentraron de forma que su contenido en agua se redujo hasta alrededor del 5 % en peso y después se colocaron en una balanza para el análisis térmico diferencial y se secaron elevando la temperatura desde la ambiente (alrededor de 25°C) hasta 400°C. De esta forma se determinó la temperatura de iniciación de los humos. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla II, de la que se deduce que las muestras de composiciones que contienen el agente preventivo del humo presentan una temperatura de iniciación de los humos más alta que las muestras de las composiciones exentas de dicho agente.

En la Tabla II, los símbolos \odot , \circ , \triangle y X indican la aparición del polvo después del anterior tratamiento de secado, teniendo cada símbolo el siguiente significado:

- \odot : blanco
- \circ : aproximadamente blanco
- \triangle : ligeramente descolorido
- X : considerablemente descolorido.



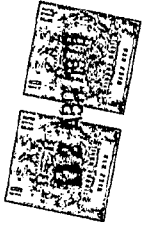


TABLA II

		Muestra de la composición n°						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Agente preventivo del humo							
5	4-benzoloxi-2,2,6,6-tetraetilpiperidina	225°C ⊙	222°C ⊙	230°C ⊙	226°C ⊙	235°C ⊙	223°C ⊙	228°C ⊙
	4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetraetilpiperidina	236°C ⊙	233°C ⊙	241°C ⊙	236°C ⊙	242°C ⊙	234°C ⊙	237°C ⊙
10	Adipato de bi(2,2,6,6-tetraetil-4-piperidina)	249°C ⊙	246°C ⊙	252°C ⊙	248°C ⊙	250°C ⊙	245°C ⊙	249°C ⊙
	Terc-butil-4-hidroxianisol (comparación)	273°C X	243°C X	225°C X	234°C X	264°C X	241°C X	234°C X
	2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol (comparación)	223°C X	209°C Δ	219°C Δ	215°C Δ	228°C X	210°C Δ	215°C Δ
15	No añadido	205°C ○	190°C ○	206°C ○	193°C ○	210°C ○	189°C ○	192°C ○

20

25

30

TABLA II

		Muestra de la composic			
Agente preventivo del humo		1	2	3	4
5	4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	225°C ⊙	222°C ⊙	230°C ⊙	226°C ⊙
	4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	236°C ⊙	233°C ⊙	241°C ⊙	236°C ⊙
10	Adipato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina)	249°C ⊙	246°C ⊙	252°C ⊙	248°C ⊙
	Terc-butil-4-hidroxianisol (comparación)	273°C X	243°C X	225°C X	234°C X
	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (comparación)	223°C X	209°C △	219°C △	215°C △
15	No añadido	205°C ○	190°C ○	206°C ○	193°C ○
20					
25					
30					



TABLA II

Muestra de la composición n°

1	2	3	4	5	6	7
225°C ⊙	222°C ⊙	230°C ⊙	226°C ⊙	235°C ⊙	223°C ⊙	228°C ⊙
236°C ⊙	233°C ⊙	241°C ⊙	236°C ⊙	242°C ⊙	234°C ⊙	237°C ⊙
249°C ⊙	246°C ⊙	252°C ⊙	248°C ⊙	250°C ⊙	245°C ⊙	249°C ⊙
273°C X	243°C X	225°C X	234°C X	264°C X	241°C X	234°C X
223°C X	209°C △	219°C △	215°C △	228°C X	210°C △	215°C △
205°C ○	190°C ○	206°C ○	193°C ○	210°C ○	189°C ○	192°C ○

12 ABR 1970



1

EJEMPLO 2

Eter polioxietilen(9) alquílico (C ₁₃ , secundario)	15 % en peso
Tripolifosfato sódico	30 % en peso
5 Tierra de diatomeas n°2	10 % en peso
Sulfato sódico	40 % en peso
Agente preventivo del humo (citado en la Tabla III)	1 % en peso
Agua	4 % en peso

10

Se agrega agua a la mezcla de la composición anterior de forma que el contenido en sólidos sea del 60 % en peso. De esta forma se preparan 16 suspensiones detergentes. Todas las suspensiones se concentran de manera que el contenido en agua se reduce hasta alrededor del 5 % en peso y después se introducen en una balanza para el análisis térmico diferencial y se secan elevando la temperatura desde la ambiente (alrededor de 25°C) hasta 400°C. De esta forma se determina la temperatura de iniciación de los humos para obtener los resultados indicados en la Tabla III.

15

20

25

30

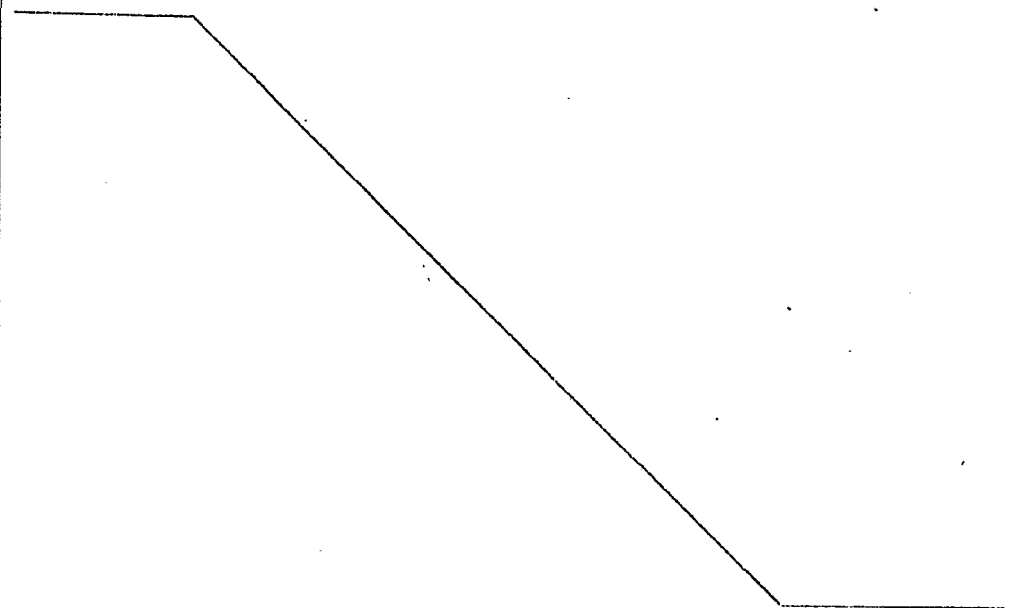


TABLA III

Muestra n°	Agente preventivo del humo	Temperatura de iniciación de los humos (°C)	Aspecto del polvo seco
1	4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	224	⊙
2	4-(p-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	241	⊙
3	4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	216	⊙
4	4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	223	⊙
5	4-(etilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	246	⊙
6	4-(o-tolilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	238	⊙
7	4-(p-n-dodecilsulfoniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	219	⊙
8	4-(ciclohexiltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	220	⊙
9	1,9-diaza-4-benzoiloxi-2,2,8,8,10,10-hexametil-espiro (5,5) undecano	229	⊙
10	carbonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)	232	⊙
11	tereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)	221	⊙
12	1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	217	⊙
13	tolilen-2,4-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)	249	⊙
14	benceno-1,3,5-tricarboxilato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)	225	⊙
15	fosfito de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)	228	⊙
16	no agregado	190	⊙

1

5

10

15

20

25

30



TABLA III

1

Muestra n°	Agente preventivo del humo
5	1 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	2 4-(p-clorobenzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	3 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	4 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	5 4-(etilcqrbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
10	6 4-(o-tolilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	7 4-(p-n-dodecilbencenosulfoniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	8 4-(ciclohexiltiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
	9 1,9-diaza-4-benzoiloxi-2,2,8,8,10,10-hexametil-espiro {5,5} ur decano
15	10 carbonato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)
	11 tereftalato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)
	12 1,2-bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)etano
	13 tolilen-2,4-dicarbamato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)
	14 benceno-1,3,5-tricarboxilato de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)
20	15 fosfito de tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)
	16 no agregado

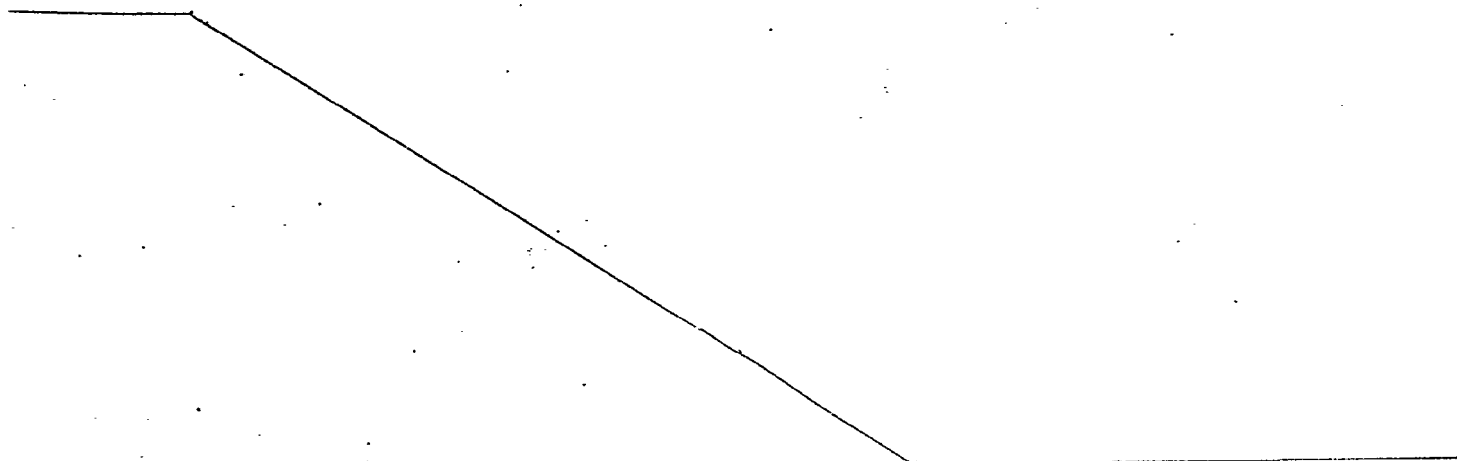
25

30



TABLA III

<u>Agente preventivo del humo</u>	<u>Temperatura de iniciación de los humos (°C)</u>	<u>Aspecto del polvo seco</u>
2,6,6-tetrametilpiperidina	224	⊙
benzoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	241	⊙
2,6,6-tetrametilpiperidina	216	⊙
1,2,2,6,6-tetrametilpiperidina	223	⊙
benzamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	246	⊙
carbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	238	⊙
1-benzencenosulfoniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	219	⊙
1-tiocarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	220	⊙
1-benzoiloxi-2,2,8,8,10,10-hexametil-espiro {5,5} undecano	229	⊙
1,1-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	232	⊙
1,1-dibis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	221	⊙
1,1-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)etano	217	⊙
1,1-dicarbamato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	249	⊙
1,1,1,1-tetracarboxilato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	225	⊙
1,1,1,1-tetracarboxilato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	228	⊙
1,1,1,1-tetracarboxilato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)etano	190	⊙



1

EJEMPLO 3

Eter polioxietilen(9) alquílico (C ₁₂ , primario)	15 % en peso
Tripolifosfato sódico	30 % en peso
Tierra de diatomeas n°2	10 % en peso
Sulfato sódico	40 % en peso
4-Benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpipe- ridina	0,1 % en peso
Agua	4,9 % en peso

5

10

Se agrega agua a una mezcla con la composición anterior para formar una suspensión detergente de un contenido en sólidos del 60 % en peso. La suspensión se seca por atomización empleando un secadero por atomización comercialmente utilizado para la producción de detergentes en polvo. Apenas se observa producción de humo durante la operación de secado por atomización.

15

Cuando un a suspensión preparada como antes sustituyendo la 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina por agua se seca por pulverización en las mismas condiciones, se produce un humo blanco muy denso.

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

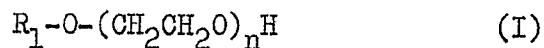
REIVINDICACIONES

25

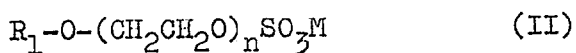
1.- Un procedimiento para la preparación de una composición detergente en polvo con propiedades mejoradas de secado por atomización, que consiste en:

a) Hacer reaccionar óxido de etileno con una mezcla de alcoholes o alquifenoles para obtener agentes tensoactivos no iónicos de fórmula (I):

30

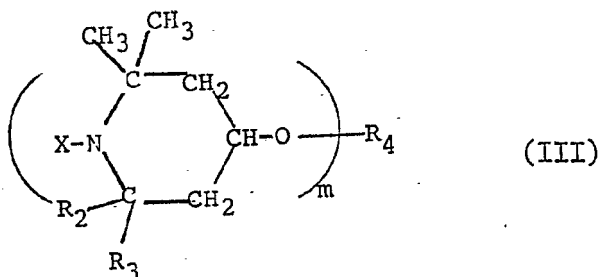


1 donde R₁ es alquilo de 6 a 24 átomos de carbono o alquil
 (C₆ a C₁₈) fenilo, n es un número de 1 a 29, opcionalmente
 además sulfatar los agentes tensoactivos no iónicos obte-
 nidos para preparar agentes tensoactivos aniónicos de fór-
 5 mula (II):



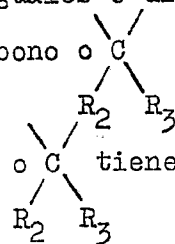
donde R₁ y n son los definidos anteriormente, M es hidró-
 geno, metal alcalino o metal alcalinoterreo;

b) Combinar los agentes tensoactivos no iónicos y/o
 10 los agentes tensoactivos aniónicos con un compuesto de
 fórmula (III)

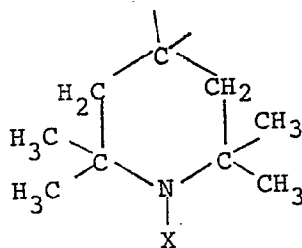


donde X es hidrogeno u oxigeno, m es un número entero de
 20 1 a 3, R₂ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, son
 alquilos de 1 a 12 átomos de carbono o C es cicloalquili-

deno de 5 a 7 átomos de carbono, o C tiene la fórmula




Handwritten signature



1 donde X es el definido anteriormente, R es un grupo mono-,
di-, o trivalente dependiendo del valor de m, o una sal de
5 adición de ácido del mismo con aditivos detergentes auxi-
liares y con agua, para obtener una suspensión acuosa (al
60 % de sólidos, aproximadamente) que contiene de 2 a 30 %
sobre el peso total de sólidos, de dichos agentes tensoac-
tivos y 0,05 a 10 partes en peso de dicho compuesto por
100 partes en peso de dichos agentes tensoactivos;

10 c) Secar la suspensión acuosa pulverizándola por una
boquilla en una torre de desecación donde el aire calien-
te asciende aproximadamente a 200-400° C.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que cuando m es 1, R₄ es acilo, carbamoilo N-sustituído,
tiocarbamoilo N-sustituído, alquilo, cicloalquilo, aralqui-
lo, arilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo y un radical
monovalente obtenido por separación de un grupo OH de un
ácido seleccionado entre el grupo formado por ácido ben-
20 cenosulfínico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfo-
nico, ácido p-n-dodecylbencenosulfónico, ácido metanosulfo-
nico, ácido bórico, o ácido fosforico, cuando m es 2, R₄
es diacilo, alquilenos, p-fenileno, p-xilileno, dicarbamo-
ilo o un radical divalente obtenido por separación de dos
grupos OH de un ácido seleccionado entre el grupo formado
por ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido bórico y ácido
25 fenilfosforoso y cuando m es 3, R₄ es triacilo, tricarba-
moilo, tri-tiocarbamoilo, propan-1,3,5-ilo, hexan-1,3,6-
ilo, bencen-1,3,5-ilo, benceno-1,3,5, trietileno o un radi-
cal trivalente obtenido por separación de tres grupos OH
de un ácido seleccionado entre el grupo formado por ácidos
trisulfónicos, ácido bórico, ácido fosfórico y ácido fosfo-



1 roso.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_2 y R_3 son alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_2 y R_3 son metilo.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la cantidad de dicho agente es de 0,3 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de dicho agente tensoactivo

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde los aditivos detergentes auxiliares están constituidos esencialmente por agentes tensoactivos aniónicos sintéticos, solubles en agua, para el lavado de la ropa, diferentes del éter-sulfato o una sal reforzante inorgánica alcalina, soluble en agua o un reforzante orgánico soluble en agua o una sal neutra soluble en agua o mezclas de éstos.

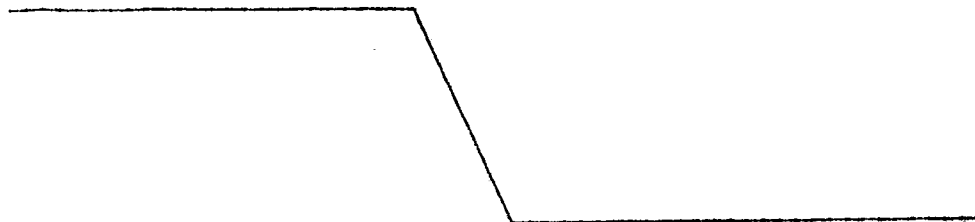
15 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente es 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente es 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente es adipato de bi(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina)

25 10.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE EN POLVO.


30



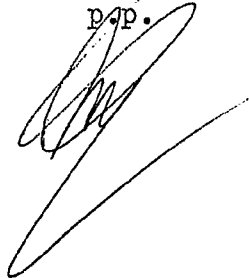
1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 12 abril 1.976

5

BERNARDO UNGRIA
D.P.



10

15

20

25



30