



ESPAÑA

- 5 DIC. 1978

ES

11

21

NUMERO

464.451

A1

22

FECHA DE PRESENTACION

24 noviembre 1.977

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
49425/76	26.11.1976	británica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CMD	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN POLVO DETERGENTE.		
71 SOLICITANTE (S)		
UNILEVER N.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Burgemeester s'Jacobplein, 1 - Rotterdam - Holanda.		
72 INVENTOR (ES)		
RAYMOND JOHN WILDE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

BAD ORIGINAL

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
producción de polvos detergentes y a los polvos obtenidos.

5 La introducción de polvos detergentes para el lavado
de tejidos a base de agentes tensoactivos no iónicos ha plan-
teado diversos problemas a la industria. Los agentes tenso-
activos no iónicos son volátiles y oxidables con bastante
facilidad, dos propiedades que no los hacen especialmente
10 adecuados para su incorporación a la suspensión de la ama-
sadora que ha de ser secada por atomización. Estos problemas
han conducido a la mayor parte de los grandes fabricantes a
experimentar procedimientos para la fabricación de polvos a
base de agentes tensoactivos no iónicos que no impliquen el
paso del agente tensoactivo a través de la torre de secado
por atomización. La bibliografía de patentes está repleta
15 de propuestas de incorporación de agentes tensoactivos no
iónicos a los polvos por procesos de mezclado en seco tales
como granulación o extrusión o por procedimientos que impli-
can la atomización del agente no iónico, en estado fundido
o en solución, sobre un absorbente adecuado, habitualmente
20 secado por atomización.

 En el caso de la atomización, un inconveniente que pue-
de surgir es que el absorbente impregnado presenta una densi-
dad aparente bastante elevada.

25 Por otra parte, la mayoría de los grandes fabricantes
han realizado grandes inversiones en instalaciones de secado
por atomización y, por consiguiente, están motivados para
utilizar esta capacidad de secado en el máximo grado posible.

30 Por lo tanto, aunque las vías de "mezclado en seco" y
"atomización sobre gránulos o extruídos" a que nos hemos re-
ferido anteriormente parecen atractivas en teoría, en la prác

1 tica los pocos polvos a base de agentes tensoactivos no ióni-
cos que se encuentran en el mercado han sido preparados en
general por la vía del secado por atomización. Además de
5 los inconvenientes ya mencionados, el secado por atomización
de las suspensiones a base de agentes tensoactivos no ióni-
cos presenta otro inconveniente que debe ser superado: los
polvos resultantes tienen tendencia a presentar una densidad
aparente demasiado alta (alrededor de 0,55-0,60 g/l).

10 Así, cualquiera que sea la forma de transformar los
polvos a base de agentes tensoactivos no iónicos, por mez-
clado en seco, por atomización o por secado con atomización,
aparece siempre el mismo problema: densidad aparente exce-
siva.

15 Ahora hemos descubierto un grupo de compuestos que
pueden contribuir a reducir la densidad aparente de las sus-
pensiones secadas por atomización que contienen materias
inorgánicas y en especial las suspensiones que contienen
agentes tensoactivos no iónicos.

20 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la manufactura de un polvo detergente por
secado por atomización de una suspensión acuosa de los in-
gredientes de un polvo detergente, que incluyen opcional-
mente hasta 20 % en peso del polvo seco de un agente tenso-
25 activo no iónico a base de alcohol o fenol alcoxilados, don-
de la suspensión también contiene de 0,5 a 5 % en peso, cal-
culado sobre el polvo secado por atomización, de una monosal
o disal de metal alcalino o de amonio de un ácido dicarbo-
xílico de fórmula general $R-CH(COOH)-(CH_2)_n-COOH$, donde n
es 0 o 1 y R es un grupo alquilo o alquénilo primario o se-
30 cundario, de cadena lineal, conteniendo de 10 a 20 átomos de

1 carbono. Los ácidos dicarboxílicos preferidos son los descritos en nuestra patente británica n° 1.293.733.

5 Los ácidos dicarboxílicos de la invención son compuestos conocidos. Pueden prepararse por métodos habituales que incluyen la condensación de una olefina de cadena lineal con ácido maleico o anhídrido maleico para formar un ácido alquen-1,2-dicarboxílico o con ácido malónico para formar un ácido alquen-1,1-dicarboxílico. Los ácidos alcan- y alquen-1,1-dicarboxílicos pueden prepararse mediante una síntesis normal con éster malónico.

10 Como se ha dicho, estos ácidos dicarboxílicos contribuyen a reducir la densidad aparente de las suspensiones de detergentes que contienen materiales inorgánicos y, más especialmente, materiales inorgánicos y agentes tensoactivos no iónicos. Estos materiales pueden ser tripolifosfato sódico, pirofosfato sódico, ortofosfato sódico, carbonato sódico, silicato sódico de relaciones variables de óxido sódico a sílice y sulfato sódico o mezclas de cualesquiera de ellos.

15 Los alcoholes a partir de los cuales pueden prepararse los agentes tensoactivos no iónicos pueden ser alcoholes primarios o secundarios que contienen cadenas carbonadas lineales o ramificadas. El número de átomos de carbono generalmente está comprendido entre 7 y 24 aproximadamente y de preferencia entre 8 y 18 y todavía mejor entre 12 y 16 aproximadamente. Estos alcoholes pueden ser los llamados alcoholes sintéticos preparados por los conocidos procedimientos Ziegler u Oxo o los llamados "alcoholes naturales".

20 La reacción de alcoxilación puede llevarse a cabo por medios convencionales, generalmente empleando óxido de etileno u óxido de propileno. El grado de etoxilación puede variar

25

30

1 entre amplios límites tanto de un hidrófobo a otro como in-
cluso cuando se utiliza un solo hidrófobo. Así, frecuentemen-
te se encuentran en los agentes tensoactivos no iónicos ca-
denas de óxido de etileno que contienen desde solamente 1
5 hasta más de 20 unidades de oxietileno (aunque el intervalo
preferido es de 5 a 15), siendo aplicables en esta invención.

La elección de la longitud de la cadena carbonada del
hidrófobo y de la longitud de cadena del alcoxi hidrófobo
está determinada en gran parte por las propiedades detergen-
tes requeridas en la molécula. La relación entre la longitud
10 de cadena de la parte hidrófoba de la molécula y la de la
parte hidrófila puede expresarse numéricamente como equili-
brio hidrófilo-lipófilo (EHL). Una forma aproximada y rápi-
da de determinar el EHL consiste en utilizar la expresión:

$$15 \quad \text{EHL} = \frac{\text{Porcentaje en peso de óxido de etileno}}{5}$$

Los agentes tensoactivos no iónicos adecuados para uso
en los polvos para el lavado de tejidos de gran potencia ge-
neralmente presentan un EHL que puede llegar hasta 13, aunque
20 no se excluyen los valores del EHL fuera de estos límites.

Otro factor en la elección del agente tensoactivo no
iónico es que los alcoholes que contienen cadenas carbonadas
cortas y cadenas etoxiladas cortas tienen un punto de ebulli-
ción relativamente bajo y pueden volatilizarse en las condi-
25 ciones que prevalecen en una torre de secado por atomización.

Por lo tanto, normalmente no se seleccionan los alco-
holes que contienen menos de unos 8 átomos de carbono, a no
ser que sus cadenas etoxi contengan como mínimo alrededor de
30 8 unidades oxietileno.

Los etóxilados alcohólicos preferidos para uso en esta

1 invención derivan de las siguientes series.

5 Tergitoles (marca registrada) que son una serie de etoxilatos de alcoholes secundarios vendida por la Union Carbide Corporation, especialmente Tergitol 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12 y 15-S-15 que son etoxilatos de una mezcla de alcoholes C₁₁₋₁₅ y los Tergitoles 45-S-7 y 45-S-15 que son etoxilatos de una mezcla de alcoholes C₁₄ y C₁₅, estando indicado el grado de etoxilación en la última cifra.

10 Etoxilatos de alcoholes primarios preparados por el proceso oxo conteniendo alrededor de 20 % de material α -ramificado, vendidos por la Shell Chemicals Ltd. (Dobanols, marca registrada) y Shell Chemicals Inc. (Neodols, marca registrada), especialmente Dobanol y Neodol 25-7, 25-9, 25-12 y 25-15, que son etoxilatos de una mezcla de alcoholes C_{12-C15} y Dobanol 45-7, 45-9, 25-12 y 25-15 que son etoxilatos de una mezcla de alcoholes C₁₄₋₁₅.

20 Ukanils (marca registrada) que son una serie de etoxilatos de alcoholes oxo que contienen alrededor de 40 % de un material α -alquílico ramificado, preparados por etoxilación, por ejemplo, de Acropols (marca registrada), especialmente Acropol 35 que es una mezcla de alcoholes C_{13-C15}.

25 Synperonincs (marca registrada), una serie de etoxilatos de alcoholes que contienen 45-55 % de ramificación alquílica, en su mayor parte ramificación metílica, vendidos por la Imperial Chemical Industries Limited, especialmente los basados en una mezcla de alcoholes C₁₃₋₁₅ y etoxilados hasta 7, 9, 11 y 15 unidades de oxietileno.

30 Alfols (marca registrada) que son etoxilatos de alcoholes Ziegler primarios, obtenidos por polimerización oxidativa de etileno, fabricados por Conoco-Condea, especialmente

1 Alfol 12/14-7, 12/14-9, 12/14-12, 12/14-15 y Alfol 14/12-7,
14/12-9, 14/12-12, 14/12-15 que son etoxilatos de mezclas
de alcoholes C₁₂ y C₁₄. Etoxilatos de alcoholes oxo prima-
5 rios ramificados al 50 % aproximadamente, principalmente
α-metilados, algunas veces denominados Lials (marca registra-
da), producidos a partir de olefinas fabricadas por Liqui-
chemica.

Lutensols (marca registrada) que son una serie de eto-
xilatos de alcoholes C₁₃₋₁₅, preparados por el proceso 'oxo'
10 a partir de una olefina producida por polimerización de eti-
leno, fabricada por Badische Anilin und Soda Fabrik GmbH,
especialmente Lutensol AO 8 y 12.

El EHL requerido puede conseguirse no solamente selec-
cionando la longitud de la cadena carbonada del hidrófobo
15 y la longitud de la cadena etilenoxi en un material indivi-
dual o sustancialmente individual (debido a la naturaleza
de su proceso de producción, todos los agentes tensoactivos
no iónicos de los que se habla aquí como si fueran sustan-
cias individuales son en realidad mezclas). También puede
20 conseguirse tomando deliberadamente dos "sustancias no ióni-
cas" cuyos valores del EHL difieren ampliamente y mezclándo-
las. Esta solución está descrita en la solicitud de nuestra
patente británica n° 16641/76, en la solicitud de patente
holandesa n° 74/13522 y en la solicitud de patente holandesa
25 n° 74/06003. También es posible obtener el EHL por "destila-
ción" de algunas longitudes de cadena de una mezcla tenso-
activa no iónica, como se describe en las memorias de las
patentes basadas en la solicitud de patente estadounidense
número de serie 453.464 y en la patente estadounidense núme-
30 ro 3.682.849.

1 Pueden agregarse otros componentes de las composicio-
nes detergentes a la suspensión o post-dosificarse en el
polvo de base secado por atomización, de acuerdo con su ade-
cuación conocida para someterse a un proceso de secado por
5 atomización. Son ejemplos de estos componentes los blanquean-
tes oxidantes como perborato y percarbonato sódico, opcional-
mente con precursores de blanqueo como tetraacetiletilendiami-
na y tetraacetilglicolurilo, supresores de la espuma como
aceites de silicona, alquifosfatos y ceras microcristalinas
10 y combinaciones de los mismos, agentes suspensores de la su-
ciedad como carboximetilcelulosa sódica, éteres celulósicos
y copolímeros de anhídrido maléico con etileno o éter metil-
vinílico, enzimas como las vendidas bajo los nombres comer-
ciales de "Alcalase" y "Esperase" (SP72) por Novo Industries
15 A/S, Dinamarca y fluorescentes y alquiletanolamida.

Estos componentes convencionales y opcionales de las
composiciones detergentes pueden encontrarse en conjunto en
una proporción del 15 al 50 % del peso de las composiciones
acabadas cuando hay presente un blanqueante oxidante o en
20 proporciones considerablemente mayores en ausencia de dicho
blanqueante.

La invención será descrita además mediante los siguien-
tes ejemplos.

EJEMPLO 1

25 Se preparan dos suspensiones de la siguiente formula-
ción:

	<u>Partes en peso</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Tripolifosfato sódico	33,0	33,0
30 Silicato alcalino anhidro	5,0	5,0

1	<u>Partes en peso</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
	Sulfato sódico	12,8 12,8
	Carboximetilcelulosa sódica	0,5 0,5
5	Fluorescente	0,6 0,6
	Hexedecenilsuccinato sódico	- 2,0
	Agua	52,0 50,0

Después las suspensiones se airean y se secan por atomización. Las densidades aparentes de los polvos resultantes son:

10	<u>A</u>	<u>B</u>
	Densidad aparente (g/l)	0,51 0,32

El polvo producido a partir de la suspensión B se atomiza después con una mezcla de 10,7 partes de Synperonic 70E (marca registrada) y 1,5 partes de etanolamida de coco. A la mezcla resultante se agregan después 29,5 partes de percarbonato sódico, obteniéndose un producto para el lavado de tejidos de gran potencia, totalmente satisfactorio.

EJEMPLO 2

20 Se preparan dos suspensiones de la siguiente formulación:

25	<u>% en peso</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
	Alcohol primario C ₁₄₋₁₅ etoxilado con un promedio de 7 moles de óxido de etileno	16,8 16,8
	Tripolifosfato sódico	30,0 30,0
	Hexedecenilsuccinato sódico	- 2,0
	Silicato sódico (SiO ₂ :Na ₂ O 2.0:1)	10,0 10,0
30	Carboximetilcelulosa sódica	1,0 1,0
	Monoetanolamida de coco	1,5 1,5

1

% en peso

A B

Agua y diversos ingredientes minoritarios

el resto hasta 100

5

Después las suspensiones se airean y se secan por atomización. Las densidades aparentes de los polvos resultantes son:

A B

Densidad aparente (g/l)

0,51 0,32

10

La reducción de la densidad aparente que se consigue utilizando hexedecenilsuccinato sódico puede advertirse claramente.

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

15

REIVINDICACIONES

20

1. Un procedimiento para la manufactura de un polvo detergente que incluye la operación de secar por atomización una suspensión acuosa que comprende los ingredientes inorgánicos del polvo detergente, cuyo procedimiento se caracteriza porque la suspensión contiene de 0,5 a 5 % en peso, calculado sobre el polvo secado por atomización, de una monosal o disal de metal alcalino o de amonio de un ácido dicarboxílico de fórmula general $R-CH(COOH)-(CH_2)_n-COOH$, donde n es 0 o 1 y R es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal, primario o secundario, conteniendo de 10 a 20 átomos de carbono.

25

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión contiene hasta 20 % en peso, calculado sobre el polvo secado por atomización, de un agente tensoactivo no iónico.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2,

1 caracterizado porque la suspensión contiene de 5 a 15 % en
peso, calculado sobre el polvo secado por atomización, de
un agente tensoactivo no iónico.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque el agente
tensoactivo no iónico es un alcohol C_8 a C_{18} etoxilado con
un promedio de 5 a 15 moles de óxido de etileno por mol de
alcohol.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque el agente
tensoactivo no iónico presenta un equilibrio hidrófobo-lipó-
filo de hasta 13.

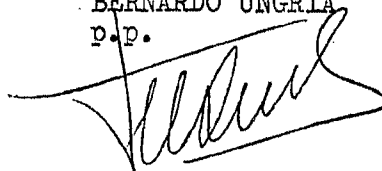
15 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN POLVO DETERGENTE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de once páginas me-
canografiadas y dibujos adjuntos.

20 Madrid, 24 de Noviembre de 1977

BERNARDO UNGRIA
p.p.



25

30

