



ESPAÑA

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**

|       |                       |       |
|-------|-----------------------|-------|
| 10 ES | 11 NÚMERO             | 10 A1 |
| 21    | 470752                |       |
| 22    | FECHA DE PRESENTACION |       |
|       | 13.6.78               |       |

- 5 ENE. 1979

|                 |          |         |
|-----------------|----------|---------|
| 20 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO       |          |         |
| 70358/77        | 14.6.77  | Japón   |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 61 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C11D                           |                                      |

|  |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION  |
| UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE GRANULADA O PULVERULENTA DE GRAN FLUIDEZ |

|                    |
|--------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| KAO SOAP CO., LTD. |

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

|   |
|---|
| 72 INVENTOR (ES)                        |
| Moriyasu Murata y Fumio Sai, japoneses. |

|                 |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
|                 |

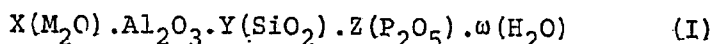
|                            |
|----------------------------|
| 74 REPRESENTANTE           |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU |

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Una composición detergente granulada o pulverulenta que comprende una mezcla de adsorción a base de un agente tensoactivo no iónico, constituida por un agente tensoactivo no iónico y un aluminosilicato de metal alcalino fosforado, amorfo e insoluble en agua, de fórmula (I):



10

donde M es Na o K y X, Y, Z y  $\omega$  son el número de moles de los componentes respectivos, que satisfacen los siguientes requisitos:

$$0,20 \leq X \leq 1,10, \quad 0,20 \leq Y \leq 4,00 \quad \text{y} \quad 0,001 \leq Z \leq 0,80,$$

siendo  $\omega$  un número positivo opcional, incluido 0.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Campo de la invención

20

Esta invención se refiere a una composición detergente granulada o pulverulenta que contiene un agente tensoactivo no iónico. Más especialmente, la invención se refiere a una composición detergente granulada o pulverulenta que comprende un agente tensoactivo no iónico adsorbido en un agente adsorbente insoluble en agua. Más específicamente, esta invención se refiere a una composición detergente granulada o pulverulenta con buena fluidez, que comprende un aluminosilicato de metal alcalino fosforado, amorfo, sobre el que está adsorbido el agente tensoactivo no iónico. Por el término "buena fluidez" utilizado aquí se entiende la propiedad de que la composición detergente granulada o pulverulenta mantiene un estado seco no pegajoso durante largo tiempo y no se produce cohesión ni apelmazamiento.

25

30

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

La mayoría de los agentes tensoactivos no iónicos

1        adecuados como detergentes se encuentran en forma de líquidos  
o sólidos viscosos a las temperaturas normales y difícilmen-  
te pueden ser incorporados a las composiciones detergentes  
granuladas o pulverulentas en su estado natural. Como métodos  
5        de incorporación de estos agentes tensoactivos no iónicos o  
un detergente, podemos mencionar (1) un método en el que el  
agente tensoactivo no iónico se incorpora a una suspensión de  
un detergente y la mezcla se seca por atomización, (2) un  
10        método en el que el agente tensoactivo no iónico se adsorbe  
sobre una sustancia específica y la mezcla de adsorción se  
incorpora a un detergente pulverulento y (3) un método en  
el que se forma un detergente base exento de agente tensoacti-  
vo no iónico mediante secado por atomización y después se pul-  
veriza sobre el detergente base un agente tensoactivo no ióni-  
15        co que se adhiere a aquél.

      Sin embargo, en el método de secado por atomiza-  
ción (1), una parte del agente tensoactivo no iónico se pier-  
de por contacto con el aire caliente en la columna desecado-  
ra y es descargada con los gases de escape y, por lo tanto,  
20        se genera un mal olor o se contamina el ambiente. En el mé-  
todo de pulverización y adherencia (3), el agente tensoacti-  
vo sólo puede aplicarse en cantidades muy pequeñas, del orden  
de algunas unidades por ciento. Por lo tanto, en la actua-  
lidad, se ha adoptado principalmente el método en el que el  
25        agente tensoactivo no iónico, líquido o sólido viscoso, se  
adsorbe sobre una sustancia específica para formar una compo-  
sición detergente pulverulenta de buena fluidez. Como sustan-  
cia específica (adsorbente) se conocen las sustancias inorgá-  
nicas finamente divididas como talco, sílice finamente divi-  
30        dida, arcilla y silicato cálcico. Sin embargo, estos polvos

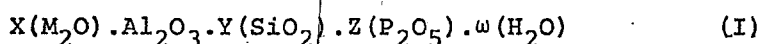
1 inorgánicos en general no presentan ninguna propiedad parti-  
cular salvo la de adsorber un agente tensoactivo no iónico  
y proporcionar un polvo de buena fluidez y no ejercen ningún  
efecto positivo de mejorar la capacidad de lavado. Además,  
5 este polvo inorgánico debe ser incorporado en grandes can-  
tidades para que el agente tensoactivo no iónico ejerza una  
acción de lavado suficiente, y, por lo tanto, el polvo inorgá-  
nico no satisface suficientemente los requisitos industriales.  
Se ha tratado de preparar un agente tensoactivo no iónico  
10 adsorbido sobre los reforzantes habitualmente incorporados  
a los detergentes en polvo, como tripolifosfato sódico, per-  
borato sódico, sulfato sódico, carbonato sódico y similares.  
También en este caso, si la cantidad de agente tensoactivo  
no iónico es superior al 10 % en peso, se produce fácilmente  
15 cohesión o apelmazamiento y no puede obtenerse una composi-  
ción con la fluidez suficiente. Recientemente, se ha propues-  
to un procedimiento (véase la solicitud de patente japonesa  
publicada n° 119.813/75) en el que se adsorbe un agente ten-  
soactivo no iónico sobre un aluminosilicato de metal alcalino  
20 o alcalino-térreo, recientemente propuesto como reforzante  
insoluble en agua (véanse las solicitudes de patentes japone-  
sas publicadas 12.381/75, 21.009/75, 53.404/75 y 37.104/75  
y la solicitud de patente de Alemania Occidental publicada  
2.538.679) y después la mezcla se granula y se incorpora a  
25 un detergente. Como resultado de nuestras investigaciones,  
hemos encontrado que incluso cuando los agentes tensoactivos  
no iónicos se adsorben sobre estos aluminosilicatos, es diffi-  
cil obtener polvos con buena fluidez. Con esta base, se ha  
tratado de desarrollar un adsorbente para agentes tensoacti-  
30 vos no iónicos capaz de adsorber a dicho agente a gran con-

1 centración y mantener una buena fluidez y que al mismo tiempo ejerza una acción de lavado.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Como resultado de nuestras investigaciones realizadas con vistas a desarrollar dicho adsorbente de agentes tensoactivos no iónicos, se ha encontrado que un adsorbente específico puede adsorber un agente tensoactivo no iónico a gran concentración al mismo tiempo que mantiene una buena fluidez y presenta la propiedad de secuestrar a los iones  
10 metálicos divalentes y de ejercer un intenso efecto de lavado. Basándonos en este hallazgo, hemos completado ahora la presente invención.

15 Más específicamente, de acuerdo con esta invención, se proporciona una composición detergente granulada o pulverulenta que comprende una mezcla de adsorción de agente tensoactivo no iónico constituida por un agente tensoactivo no iónico adsorbido sobre un aluminosilicato de metal alcalino fosforado, amorfo e insoluble en agua, representado por la  
20 siguiente fórmula general (I):



donde M es sodio o potasio y X, Y, Z y  $\omega$  son el número de moles de los respectivos componentes y satisfacen los siguientes requisitos:

25  $0,20 \leq X \leq 1,10$ ,  $0,20 \leq Y \leq 4,00$  y  $0,001 \leq Z \leq 0,80$ ,  
preferiblemente  $0,01 \leq Z \leq 0,55$ ,

siendo  $\omega$  un número positivo opcional, incluido 0.

30 Se supone que el aluminosilicato de metal alcalino fosforado, amorfo, de fórmula general (I) que se utiliza en esta invención tiene una estructura en el que una parte del  $[SiO_4]$  del aluminosilicato es sustituida por  $[PO_4]$  y que

1 la introducción de  $[PO_4]$  ejerce una u otra influencia sobre la superficie del sólido y ejerce un efecto de mejorar la adsorción del agente tensoactivo no iónico y el poder secuestrante de iones metálicos divalentes, aunque todavía  
5 no se ha dilucidado el mecanismo. El aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo de esta invención puede prepararse, por ejemplo, agregando simultáneamente una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y una solución acuosa de un fosfato de metal alcalino a una solución acuosa de sulfato de aluminio, agitando la mezcla suficientemente,  
10 agregando hidróxido sódico a la mezcla y agitando la mezcla a 90-100°C durante hora y media aproximadamente. El aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo es industrialmente ventajoso también porque puede ser fácilmente sintetizado por el método descrito. Es preferible que la capacidad de secuestro de ion calcio y de ion magnesio del aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo de esta invención, representado por la fórmula general (I) sea como mínimo de  
15 100 mg y especialmente como mínimo de 150 mg de cada uno de ellos, calculado como  $CaCO_3$  por gramo de cambiador de ion. También se prefiere que el tamaño de partícula del aluminosilicato de esta invención sea inferior a 100 micras, especialmente inferior a 50 micras y todavía mejor inferior a 10 micras.

25 En esta invención puede utilizarse cualquiera de los agentes tensoactivos no iónicos habitualmente empleados para las composiciones detergentes ordinarias y el tipo de agente tensoactivo no iónico que se utiliza en esta invención no está sometido a límites especiales. Por ejemplo, pueden utilizarse los siguientes agentes tensoactivos no iónicos.

30

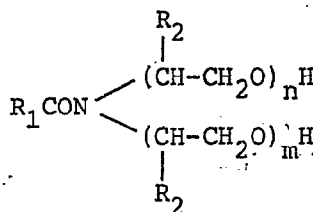
(A) Eteres polioxi-etilenoalquílicos o alquénílicos

1 con un grupo alquilo o alqueniilo de 10 a 20 átomos de carbono por término medio y conteniendo de 1 a 20 moles de óxido de etileno añadido.

5 (B) Eteres polioxietilenaalquilfenílicos con un grupo alquilo de 6 a 12 átomos de carbono por término medio y conteniendo 1 a 20 moles de óxido de etileno añadido.

(C) Alcanolamidas de ácidos grasos superiores o sus aductos con óxido de alquileo, representados por la siguiente fórmula general:

10



15

donde  $R_1$  es un grupo alquilo o alqueniilo de 10 a 20 átomos de carbono,  $R_2$  es H o  $\text{CH}_3$ ,  $n$  es un número entero de 1 a 3 y  $m$  es un número entero de 0 a 3.

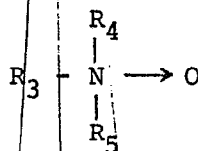
20

(D) Esteres de ácidos grasos de sacarosa constituidos por un ácido graso de 10 a 20 átomos de carbono por término medio y sacarosa.

(E) Monoésteres glicéridos de ácidos grasos constituidos por un ácido graso de 10 a 20 átomos de carbono por término medio y glicerina.

25

(F) Oxidos de alquilamina representados por la siguiente fórmula general:



30

donde  $R_3$  es un grupo alquilo o alqueniilo de 10 a 20 átomos de carbono y  $R_4$  y  $R_5$  son cada uno de ellos un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono. La mezcla de adsorción de esta

1 invención, constituida por el aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo y un agente tensoactivo no iónico, contiene de 1 a 75 % en peso, preferiblemente 5 a 65 % en peso y todavía mejor 20 a 50 % en peso, del agente tensoactivo  
5 no iónico, aunque este contenido puede modificarse hasta cierto punto de acuerdo con el tamaño de partícula del aluminosilicato de metal alcalino fosforado. La mezcla de adsorción puede contener además los componentes detergentes habituales tales como agentes tensoactivos aniónicos, tripolifosfato  
10 sódico, sulfato sódico y carbonato sódico y agentes desintegrantes como almidón, carboximetilcelulosa cálcica y ácido algínico.

La mezcla de adsorción de esta invención, constituida por un aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo y un agente tensoactivo no iónico, se prepara, por ejemplo, pulverizando o mezclando y agitando un agente tensoactivo no iónico líquido o licuado por la acción del calor sobre  
15 o con un aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo.

La composición detergente granulada o pulverulenta de esta invención contiene de 1 a 100 % en peso de la mezcla de adsorción anterior, constituida por un agente tensoactivo no iónico adsorbido sobre un aluminosilicato de metal alcalino fosforado amorfo. Es decir, la mezcla de adsorción puede ser  
20 utilizada por sí sola como detergente o puede incorporarse a un detergente pulverulento formado por secado por atomización convencional. En este último caso, la mezcla de adsorción se incorpora en una proporción de 5 a 75 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso.

La composición detergente de esta invención puede contener, además de la mezcla de adsorción antes mencionada, 1 a

1 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, de por lo  
menos un miembro seleccionado entre diversos agentes tenso-  
activos aniónicos y agentes tensoactivos anfóteros como  
los descritos más adelante. En el caso de los agentes tenso  
5 activos aniónicos, como contraión podemos mencionar, por  
ejemplo, los iones metálicos alcalinos como sodio y potasio,  
los iones metálicos alcalino-térreos como calcio y magnesio,  
el ion amonio y las sales de alcanolaminas de 1 a 3 grupos  
alcanol de 2 a 3 átomos de carbono, como monoetanolamina,  
10 dietanolamina.

(1) Sales de ácidos alquilbencenosulfónicos lineales  
o ramificados, con un grupo alquilo de 10 a 16 átomos de  
carbono por término medio.

15 (2) Sales de ácidos alquil- o alquenil-etoxi-sulfúri-  
cos con un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado,  
de 10 a 20 átomos de carbono por término medio y contien-  
do de 0,5 a 8 moles de óxido de etileno adicionado en cada  
molécula.

20 (3) Sales de ácidos alquil- o alquenil-sulfúricos con  
un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono  
por término medio.

(4) Sales de ácidos olefinsulfónicos de 10 a 20 átomos  
de carbono por término medio en una molécula.

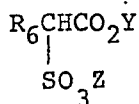
25 (5) Sales de ácidos alcanosulfónicos de 10 a 20 átomos  
de carbono por término medio en una molécula.

(6) Sales de ácidos grasos saturados o insaturados de  
10 a 20 átomos de carbono por término medio en una molécula.

30 (7) Sales de ácidos alquil- o alquenil-etoxicarboxíli-  
cos con un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de  
carbono por término medio y conteniendo de 0,5 a 8 moles de

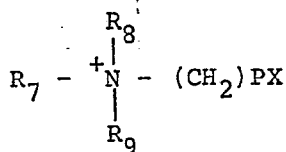
1 óxido de etileno adicionado en cada molécula.

(8) Sales o ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos representados por la siguiente fórmula:



5 donde Y es un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o un contraión como los mencionados anteriormente, Z es un contraión como los mencionados anteriormente y  $R_6$  es un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono.

10 (9) Agentes tensoactivos anfóteros representados por la siguiente fórmula:



15 donde  $R_7$  es un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono,  $R_8$  y  $R_9$  representan cada uno de ellos un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, P es un número entero de 1 a 3 y X es un grupo  $-COO^-$  o  $-SO_3^+$ .

20 La composición detergente de esta invención puede contener, además de la mezcla de adsorción antes mencionada, 0 a 50 % en peso de por lo menos un reforzante seleccionado entre las sales de metales alcalinos de ácidos fosfóricos condensados tales como ácido tripolifosfórico, ácido pirofosfórico y ácido metafosfórico, ácidos aminopoliacéticos como  
25 ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido dietilentriaminopentaacético; ácidos hidroxicarboxílicos como ácido cítrico, ácido málico y ácido glicólico y electrolitos poliméricos como copolímero de acetato de vinilo/anhídrido maleico hidrolizado con álcalis.

30 Además, la composición detergente de esta invención puede

1 de contener como agente alcalino o electrolito inorgánico  
de 1 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, de  
por lo menos un miembro seleccionado entre silicatos de meta-  
les alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y sulfatos  
5 de metales alcalinos.

Además, la composición detergente de esta invención  
puede contener 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un compues-  
to seleccionado entre polietilenglicol, alcohol polivinílico,  
polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa como agente  
10 contra la redeposición.

Puede incorporarse a la composición detergente de esta  
invención, de acuerdo con las necesidades, un agente blan-  
queante como percarbonato sódico, perborato sódico, un aduc-  
to de sulfato sódico y peróxido de hidrógeno, un aducto de  
15 cloruro sódico y peróxido de hidrógeno o similares, un agen-  
te fluorescente como un colorante fluorescente comercial y  
cualquier otro aditivo como perfumes, enzimas o agente azu-  
lante.

Esta invención será descrita ahora con detalle median-  
te los siguientes ejemplos que en modo alguno limitan el alcan-  
20 ce de la invención.

EJEMPLO 1

(1) Síntesis de aluminosilicato fosforado amorfo

25 Se preparan las soluciones acuosas A y B con la siguien-  
te composición:

A. Una solución formada disolviendo 16,3 g de sulfato de alu-  
minio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-18H_2O]$  y 75 ml de agua desionizada.

30 B. Una solución formada disolviendo 12,2 g de silicato sódico  
 $[Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O]$  y 9,5 g de fosfato sódico  $[Na_3PO_4 \cdot 12H_2O]$   
en 50 ml de agua desionizada.

1           La solución acuosa B se agrega a la solución acuosa A  
y la mezcla se agita suficientemente a la temperatura ambiente. Después se agrega a la mezcla una solución de 2,5 g de  
5           hidróxido sódico en 50 ml de agua desionizada y se agita a  
95°C para acelerar la reacción. Después de haber efectuado  
la reacción durante hora y media, se recoge el producto de  
reacción, se lava suficientemente con agua desionizada y se  
seca a 105°C.

10           Por medidas de difracción de rayos X, se encuentra que  
el producto de reacción es un sólido amorfo. De acuerdo con  
el análisis químico, el producto de reacción (P-1) tiene  
la siguiente composición: 0,63(Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1,92(SiO<sub>2</sub>).0,19  
(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).6H<sub>2</sub>O.

15           (2) Capacidad de secuestro de iones metálicos polivalentes  
(capacidad de secuestro de iones metálicos pesados; de-  
nominado en adelante "CS")

(2-1) Método de medida

20           A 200 ml de agua dura conteniendo cloruro magnésico  
o cloruro cálcico (500 ppm calculado como carbonato cálcico)  
se añaden 0,2 g de una muestra y la mezcla se agita durante  
15 minutos a la temperatura ambiente mientras se mantiene el  
pH a 10 (por adición de NaOH o HCl) y después se filtra. Se  
determina la dureza (H<sub>1</sub>) del agua antes de la adición de la  
muestra y la dureza (H<sub>2</sub>) del filtrado de acuerdo con el método  
25           de valoración con EDTA. La capacidad de secuestro de iones  
metálicos polivalentes (CS) se calcula mediante la siguiente  
fórmula:

$$CS = \frac{H_1 - H_2}{\text{peso (g) de muestra en 1 litro}}$$

30

1 (2-2) Resultados

La capacidad de secuestro de ion calcio y de ion magnesio del (P-1) de acuerdo con esta invención está indicada en la Tabla I. Con fines comparativos también se incluye en  
 5 dicha tabla la capacidad de secuestro del tripolifosfato sódico y de diversos aluminosilicatos.

|  | CS Ca <sup>2+</sup><br>(mg CaCO <sub>3</sub> /g) | CS Mg <sup>2+</sup><br>(mg CaCO <sub>3</sub> /g) |
|--|--|--|
| tripolifosfato sódico (TPPS)   | 303  | -  |
| 10 (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O). (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). 2,00 (SiO <sub>2</sub> ).<br>4,5 H <sub>2</sub> O | 253  | -  |
| (Na <sub>2</sub> O). (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). 2,00 (SiO <sub>2</sub> ). 4,5H <sub>2</sub> O                          | 280  | 75   |
| (Na <sub>2</sub> O). (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). 2,00 (SiO <sub>2</sub> ). 4,5H <sub>2</sub> O                          | 221  | 170  |
| P-1*   | 285  | 173  |

15 \* Esta invención.

(3) Fluidez de la mezcla de adsorción

Se adsorbe Softamol [C<sub>12-14</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>-H, fabrica-  
 do por Nippon Shokubai Kagaku], en una proporción del 10 al  
 50 % en peso (por "50 % en peso" se entiende aquí una mezcla  
 20 que contiene 50 partes en peso del aluminosilicato y 50 partes en peso de Softanol) sobre el aluminosilicato fosforado amorfo de esta invención, por pulverización o mezclado bajo agitación. Se examina el estado del polvo resultante y se evalúa para obtener los resultados indicados en la Tabla II.

25 Con fines comparativos, se analizan de forma similar adsorbentes conocidos de agentes tensoactivos no iónicos, encontrándose también los resultados obtenidos en la Tabla II.

30

TABLA II

| Op. n° | Adsorbente                  | Estado del polvo <sup>1</sup><br>Cantidad adsorbida, (% en peso) |    |      |    |
|--------|-----------------------------|--|----|------|----|
|        |                             | 10   | 20 | 30   | 50 |
| 6      | P-1*                        | o  | o  | o    | o  |
| 7      | P-2*                        | o  | o  | o    | o  |
| 8      | P-3*                        | o  | o  | o    | o  |
| 9      | P-4*                        | o  | o  | o    | o  |
| 10     | P-5*                        | o  | o  | o    | o  |
| 11     | Sílice finamente dividida   | Δ  | Δ  | XX   | XX |
| 12     | Caolinita (arcilla)         | Δ  | Δ  | X    | XX |
| 13     | Talco                       | Δ  | Δ  | X-XX | XX |
| 14     | Tripolifosfato sódico       | Δ  | X  | XX   | XX |
| 15     | Clinoptilolita <sup>2</sup> | Δ  | Δ  | X-XX | XX |
| 16     | Zeolita sintética tipo A    | Δ  | Δ  | Δ-XX | XX |
| 17     | Micro-cel E <sup>3</sup>    | o  | o  | o    | o  |

1) o: polvo seco no pegajoso

Δ: polvo pegajoso #

X: masa pegajosa

XX: pastoso

\*: producto de esta invención

P-2: 0,33(Na<sub>2</sub>O). (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 0,37(SiO<sub>2</sub>). 0,026(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 3,25(H<sub>2</sub>O)

P-3: 0,65(Na<sub>2</sub>O). (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 1,15(SiO<sub>2</sub>). 0,61(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 3,56(H<sub>2</sub>O)

P-4: 0,90(Na<sub>2</sub>O). (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 1,60(SiO<sub>2</sub>). 0,20(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 4,00(H<sub>2</sub>O)

P-5: 1,03(Na<sub>2</sub>O). (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 3,12(SiO<sub>2</sub>). 0,007(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 4,92(H<sub>2</sub>O)

2): zeolita natural

3): silicato cálcico manufacturado por Johns-Manvill, U.S.A.

TABLA II

|    | Op. n° | Adsorbente                  | Ca.<br>10 |
|----|--------|-----------------------------|-----------|
| 5  | 6      | P-1*                        |           |
|    | 7      | P-2*                        |           |
|    | 8      | P-3*                        |           |
|    | 9      | P-4*                        |           |
| 10 | 10     | P-5*                        |           |
|    | 11     | Sílice finamente dividida   |           |
|    | 12     | Caolinita (arcilla)         |           |
|    | 13     | Talco                       |           |
|    | 14     | Tripolifosfato sódico       |           |
| 15 | 15     | Clinoptilolita <sup>2</sup> |           |
|    | 16     | Zeolita sintética tipo A    |           |
|    | 17     | Micro-cel E <sup>3</sup>    |           |

1)

o: polvo seco no pegajoso

Δ: polvo pegajoso

X: masa pegajosa

XX: pastoso

\*: producto de esta invención

P-2: 0,33(Na<sub>2</sub>O) . (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) . 0,37(SiO<sub>2</sub>) . 0,026(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 3,25(H<sub>2</sub>O)

P-3: 0,65(Na<sub>2</sub>O) . (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) . 1,15(SiO<sub>2</sub>) . 0,61(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 3,56(H<sub>2</sub>O)

P-4: 0,90(Na<sub>2</sub>O) . (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) . 1,60(SiO<sub>2</sub>) . 0,20(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 4,00(H<sub>2</sub>O)

25 P-5: 1,03(Na<sub>2</sub>O) . (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) . 3,12(SiO<sub>2</sub>) . 0,007(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 4,92(H<sub>2</sub>O)

2): zeolita natural

3): silicato cálcico manufacturado por Johns-Manvill, U.S.A.

TABLA II

| Estado del polvo <sup>1</sup>   |    |      |    |
|---------------------------------|----|------|----|
| Cantidad adsorbida, (% en peso) |    |      |    |
| 10                              | 20 | 30   | 50 |
| o                               | o  | o    | o  |
| o                               | o  | o    | o  |
| o                               | o  | o    | o  |
| o                               | o  | o    | o  |
| o                               | o  | o    | o  |
| Δ                               | Δ  | XX   | XX |
| Δ                               | Δ  | X    | XX |
| Δ                               | Δ  | X-XX | XX |
| Δ                               | X  | XX   | XX |
| Δ                               | Δ  | X-XX | XX |
| Δ                               | Δ  | Δ-XX | XX |
| o                               | o  | o    | o  |

,026 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 3,25 (H<sub>2</sub>O)

,61 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 3,56 (H<sub>2</sub>O)

,20 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 4,00 (H<sub>2</sub>O)

,007 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) . 4,92 (H<sub>2</sub>O)

por Johns-Manvill, U.S.A.

EJEMPLO 2

Se adsorbe Dobanol 45-50E [C<sub>14-15</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-H  
manufacturado por Mitsubishi Yuka] sobre P-1, P-2, P-3, P-4  
y P-5, en una proporción del 75 % en peso; por pulveriza-  
ción o mezclando con agitación. En todos los casos, se obtie-  
ne una mezcla de adsorción de agente tensoactivo no iónico  
en forma de polvo seco no pegajoso.

EJEMPLO 3

Se adsorbe Emulgen<sup>®</sup> 108 [C<sub>12</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>-H manufac-  
turado por Kao-Atlas], en una proporción del 10 % en peso,  
sobre una mezcla de la siguiente composición, por pulveriza-  
ción o mezclado con agitación, para obtener una composición  
detergente en forma de polvo seco no pegajoso.

Composición:

|  |      |
|--|------|
| Dodecil(lineal)bencenosulfonato sódico | 15 % |
| Tripolifosfato sódico                  | 20 % |
| Carbonato sódico                       | 10 % |
| Sulfato sódico                         | 35 % |
| P-1                                    | 20 % |

EJEMPLO 4

Se adsorbe Oxocohole 70E [C<sub>12-13</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>-H manu-  
facturado por Nissan Kagaku], en una proporción del 50 %  
en peso, sobre P-1 de esta invención y la mezcla de adsorción  
resultante se incorpora homogéneamente en una proporción de  
5 a 30 % en peso a un detergente pulverulento ordinario for-  
mado por secado por atomización. La fluidez y otras propieda-  
des de la composición detergente resultante se encuentran en  
la Tabla III.

(1) Método de medida

La fluidez se determina empleando un aparato de medida

1 de la densidad aparente de acuerdo con el método para deter-  
gentes sintéticos JISK-3362 (normas japonesas). Más especí-  
ficamente, se dejan caer libremente alrededor de 100 cc del  
5 detergente en polvo sobre un vaso de precipitados de 100 cc  
situado en el extremo inferior de un aparato medidor de la  
densidad y se mide con precisión la cantidad de detergente.  
Después el detergente medido se carga en el embudo del apar-  
to medidor de la densidad aparente y se abre una compuerta  
situada en el extremo inferior del aparato. Se mide el tiempo  
10 requerido para que caiga todo el detergente y se determina  
la fluidez a partir de este tiempo. Un tiempo más corto in-  
dica una mayor fluidez.

La carga de ruptura se mide de la siguiente forma.  
En una probeta cilíndrica de 1,5 cm de diámetro se introducen  
15 1,5 g de detergente en polvo y sobre el mismo se coloca una  
plancha de hierro con un peso de 100 g y se comprime el deter-  
gente durante 3 minutos para formar una tableta. Después se  
colocan gradualmente sobre la tableta, a intervalos de 30  
20 segundos, planchas de hierro sucesivas con un peso de 10 g ca-  
da una. Cuando la tableta se rompe, se cuenta el número de  
planchas de hierro. Este ensayo se realiza tres veces y se  
calcula el valor medio. La carga de ruptura se expresa como  
el peso en gramos de las planchas de hierro. Una mayor carga  
de ruptura indica una mayor pegajosidad.

25 La capacidad de apelmazamiento se determina de la si-  
guiente forma. Se cargan 12,5 g de la muestra en una caja  
formada por papel de filtro (7,4 cm x 4,4 cm x 2,8 cm de altu-  
ra), se nivela la superficie de la muestra y se coloca sobre  
30 la misma una plancha de hierro de un tamaño de 7,2 x 4,2 cm.  
La muestra se deja en reposo durante 7 días en una cámara ter

1 mostatizada mantenida a una temperatura de 30°C y a una hu-  
medad relativa del 80 %. Después el polvo detergente se co-  
loca sobre un tamiz de un tamaño de malla de 4 x 4 mm. Se  
5 mide el peso A (g) de polvo que queda sobre el tamiz y el  
peso B (g) que atraviesa el tamiz y se calcula una relación  
de paso de acuerdo con la fórmula:

$$\text{Relación de paso (\%)} = \frac{B}{A + B} \times 100.$$

Un valor más alto indica una menor tendencia al apelma-  
zamiento.

10

TABLA III

| Op. n° | Cantidad de mez-<br>cla de adsorción<br>(%)* | Fluidez<br>(seg.) | Carga de rup-<br>tura (g) | Relación de paso<br>(%) |
|--------|--|-------------------|---------------------------|-------------------------|
| 18     | 0  | 8,8               | 148                       | 65                      |
| 19     | 5  | 8,6               | 132                       | 70                      |
| 15 20  | 10   | 8,7               | 121                       | 72                      |
| 21     | 15   | 8,5               | 140                       | 71                      |
| 22     | 20   | 8,8               | 145                       | 68                      |
| 23     | 25   | 8,5               | 139                       | 69                      |
| 20 24  | 30   | 8,4               | 148                       | 70                      |

\* Cantidad de la mezcla de adsorción por 100 partes en peso del deter-  
gente pulverulento.

De los resultados de la Tabla III se deduce fácilmente  
que incluso cuando la mezcla de adsorción de agente tensoacti-  
vo no iónico de esta invención se incorpora a un detergente  
25 pulverulento, el detergente conserva una buena fluidez y la  
mezcla de adsorción no ejerce ninguna influencia perjudicial  
sobre los detergentes y otros materiales pulverulentos.

EJEMPLO 5

El poder de lavado de un detergente que comprende una  
30 mezcla de adsorción que contiene 20 % en peso de Softanol 70

1 adsorbido (el producto de la Nippon Shokubai Kagaku antes descrito) y con la siguiente composición, se somete a ensayo

Composición:

|    |   |               |
|----|---|---------------|
| 5  | Dodecil(lineal)bencenosulfonato sódico        | 20 % en peso  |
|    | Mezcla de adsorción de Softanol 70 (Tabla IV) | 20 % en peso  |
|    | Fosfato sódico                                | 5 % en peso   |
|    | Silicato sódico                               | 5 % en peso   |
|    | Carbonato sódico                              | 5 % en peso   |
|    | Colorante fluorescente #                      | 0,3 % en peso |
| 10 | Agua  | 10 % en peso  |
|    | Sulfato sódico                                | el resto      |

(1) Ensayo de lavado.

(1-1) Preparación de un paño artificialmente manchado

15 Un paño de algodón de 10 x 10 cm se mancha con un aceite de la siguiente composición y una pequeña cantidad de negro de humo:

|    |                              |      |
|----|------------------------------|------|
|    | Aceite de semilla de algodón | 60 % |
|    | Colesterol                   | 10 % |
| 20 | Acido oleico                 | 10 % |
|    | Acido palmítico              | 10 % |
|    | Parafinas líquidas y sólidas | 10 % |

(1-2) Cálculo de la relación de lavado

25 Se miden las reflectancias del paño original y del paño manchado antes y después de lavado a 550 mμ, mediante un colorímetro registrador automático (manufacturado por Shimazu Seisakusho) y se calcula la relación de lavado (D %) de acuerdo con la siguiente fórmula:

30

$$D = \frac{L_2 - L_1}{L_0 - L_1} \times 100$$

1 donde  $L_0$  es la reflectancia del paño original,  $L_1$  es la reflectancia del paño manchado antes de lavarlo y  $L_2$  es la reflectancia del paño manchado después de lavado.

(1-3) Método de lavado

5 El lavado se realiza utilizando un Terg-O-Tometer (100 rpm) bajo las siguientes condiciones:

Relación del baño: 1/60

Temperatura del agua: 20°C

Tiempo de lavado: 10 minutos

10 Enjuagado: 5 minutos con agua corriente

Dureza del agua: 4°HD ( $Ca^{2+}/Mg^{2+} = 3$  moles/1 mol)

Concentración del detergente: 0,2 %

(2) Resultados

Los resultados obtenidos son los siguientes:

| Op. n° | Adsorbente                             | Relación de lavado (%)      |    |
|--------|--|-----------------------------|----|
| 25     | P -1*                                  | 92                          |    |
| 26     | P-2*                                   | 88                          |    |
| 27     | P-3*                                   | 91                          |    |
| 28     | P-4*                                   | 94                          |    |
| 20     | 29                                     | P-5*                        | 92 |
| 30     | Sílice finamente dividida <sup>1</sup> | 69                          |    |
| 31     | caolinita <sup>1</sup>                 | 70                          |    |
| 32     | talco <sup>1</sup>                     | 68                          |    |
| 33     | tripolifosfato sódico <sup>1</sup>     | 93                          |    |
| 25     | 34                                     | clinoptilolita <sup>1</sup> | 69 |
| 35     | zeolita sintética tipo A <sup>1</sup>  | 87                          |    |
| 36     | Micro-cel E                            | 68                          |    |

\*: Producto de esta invención

1) Sólido pegajoso o polvo pegajoso.

30

En resumen, la Patente de Invención que se solicita

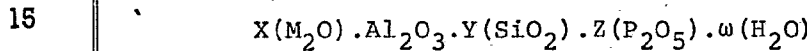
1 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de preparación de una composición detergente granulada o pulverulenta de gran fluidez, que comprende las siguientes operaciones:

hacer reaccionar una solución acuosa de sulfato de aluminio con una solución acuosa de un silicato metálico alcalino y una solución acuosa de un fosfato metálico alcalino con agitación suficiente;

10 después agregar a la mezcla de reacción hidróxido sódico y agitar la mezcla resultante aproximadamente a 90-100°C durante hora y media aproximadamente para producir un aluminosilicato metálico alcalino fosforado, amorfo e insoluble en agua, de fórmula:



donde M es sodio o potasio y X, Y, Z y w son el número de moles de los respectivos componentes, que satisfacen los siguientes requisitos:

20 
$$0,20 \leq X \leq 1,10, \quad 0,20 \leq Y \leq 4,00 \quad \text{y} \quad 0,001 \leq Z \leq 0,80,$$
 siendo w un número positivo opcional incluido 0;

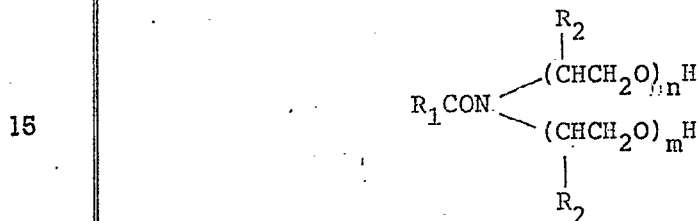
25 a continuación adsorber un agente tensoactivo no iónico sobre el producto obtenido en la etapa anterior por pulverización o mezclado para formar una mezcla de adsorción y opcionalmente agregar otro componente detergente y aditivos a la mezcla de adsorción resultante.

30 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el aluminosilicato metálico alcalino fosforado presenta una capacidad de secuestro de ion calcio y de ion magnesio de 100 mg como mínimo de cada uno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-

1 de el aluminosilicato metálico alcalino fosforado presenta  
un tamaño de partícula inferior a 100 micras.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el agente tensoactivo no iónico está seleccionado entre  
5 éteres polioxietilenalquílicos o alquenílicos con un grupo  
alquilo o alqueno de 10 a 20 átomos de carbono por térmi-  
no medio y conteniendo 1 a 20 moles de óxido de etileno adi-  
cionado; éteres polioxietilenalquilfenílicos con un grupo  
10 alquilo de 6 a 12 átomos de carbono por término medio y con-  
teniendo 1 a 20 moles de óxido de etileno adicionado; alcanol  
amidas de ácidos grasos superiores y sus aductos con óxido  
de alqueno de fórmula:



donde  $R_1$  es un grupo alquilo o alqueno de 10 a 20 átomos de  
carbono,  $R_2$  es H o  $\text{CH}_3$ , n es un número entero de 1 a 3 y m  
es un número entero de 0 a 3; ésteres de ácidos grasos de  
20 sacarosa constituidos por un ácido graso de 10 a 20 átomos  
de carbono por término medio y sacarosa; monoésteres glicé-  
ridos de ácidos grasos constituidos por un ácido graso de  
10 a 20 átomos de carbono por término medio y glicerina y  
óxidos de alquilamina de fórmula:



30 donde  $R_3$  es un grupo alquilo o alqueno de 10 a 20 átomos  
de carbono y  $R_4$  y  $R_5$  son cada uno de ellos un grupo alquilo  
de 1 a 3 átomos de carbono.

1

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el otro componente del detergente está constituido por una o más de las siguientes sustancias: agentes tensoactivos aniónicos, tripolifosfato sódico, sulfato sódico y carbonato sódico.

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la mezcla de adsorción contiene además un agente desintegrante.

10

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho aditivo es un reforzante, un agente alcalino, un electrolito inorgánico, un agente contra la redeposición, un agente blanqueante, un agente fluorescente, un perfume, una coenzima, un agente azulante o una mezcla de los mismos.

15

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde Z en la fórmula está comprendido entre 0,01 y 0,55.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE GRANULADA O PULVERULENTA DE GRAN FLUIDEZ.

20

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

Madrid, 13 Junio de 1978  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

25

30