

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	477131	10 A1
21	PRESENTACION	
	27 JUNIO-1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedida en el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

40 PRIORIDADES:	42 FECHA	43 PAIS
41 NUMERO		
6876/78	25-1-1978	JAPON
6877/78	25-1-1978	JAPON

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	

54 TITULO DE LA INVENCION
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DEMERGENTE BLANQUEADORA "

61 SOLICITANTE (S)
KAO SOAP CO., LTD.

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

62 INVENTOR (ES)
Fumio Sai y Takashi Fujino, ambos de nacionalidad japonesa.

63 TITULAR (ES)

64 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

**POOR
QUALITY**

RESUMEN DE LA INVENCION

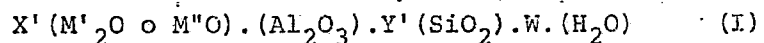
Una composición detergente blanqueadora comprende:

(i) un aluminosilicato insoluble en agua, con un grado de cristalización de 0 a 75 % o un aluminosilicato insoluble en agua con cationes intercambiables parcialmente sustituidos por iones calcio y/o magnesio, (ii) un agente tensoactivo y (iii) percarbonato sódico. Esta combinación es muy superior en cuanto a estabilidad en almacenamiento del percarbonato sódico.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a una composición detergente blanqueadora que comprende un aluminosilicato insoluble en agua. Más especialmente, la invención se refiere a una composición detergente blanqueadora que comprende un aluminosilicato insoluble en agua, en la que la estabilidad en almacenamiento del percarbonato sódico ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}_2$) ha aumentado.

Hasta ahora se ha tratado de reducir la cantidad de tripolifosfato sódico utilizada como reforzante principal de los detergentes ya que produce problemas de eutroficación de lagos y pantanos. Se han puesto a punto y propuesto diversos sustitutos del tripolifosfato sódico. Entre estos sustitutos, los aluminosilicatos insolubles en agua (zeolitas) son considerados ahora los más importantes. Los procedimientos para la preparación de estos aluminosilicatos y sus aplicaciones están descritos, por ejemplo, en las memorias de las patentes japonesas publicadas 12.381/1975, 21.009/1975, 53.404/1975, 70.409/1975 y 62.315/1977. Estos aluminosilicatos están representados por la fórmula:



donde M' es un metal alcalino, M'' es un metal alcalino-térreo

1 sustituible por calcio y los símbolos X', Y' y W' son cada uno de ellos el número molar de cada componente; en general:

$$0,7 \leq X' \leq 1,5$$

$$0,8 \leq Y' \leq 6 \quad \text{y}$$

5 W' es un número positivo.

Entre los aluminosilicatos insolubles en agua de fórmula (1), el más importante es el aluminosilicato completamente cristalino del tipo 4A $[(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2,0(\text{SiO}_2) \cdot 4,5(\text{H}_2\text{O})]$ y se utiliza como reforzante para detergentes en la actualidad.

10 Sin embargo, cuando se incorpora percarbonato sódico como compuesto perácido a los detergentes que contienen el aluminosilicato completamente cristalino del tipo A, la estabilidad de aquél se reduce considerablemente en el transcurso del tiempo. Por otra parte, el problema de la estabilidad no aparece cuando el compuesto perácido es perborato sódico. En las circunstancias señaladas, es necesaria alguna mejora.

15 El percarbonato sódico atrae la atención como futuro material de partida de los agentes blanqueantes desde el punto de vista del ahorro de energía, ya que ejerce un excelente efecto blanqueante incluso a temperatura baja, mientras que el perborato sódico presenta este efecto solamente a temperatura elevada. Por lo tanto, la estabilización del percarbonato sódico es un problema importante. Se han propuesto los siguientes procedimientos para mejorar la estabilidad temporal del percarbonato sódico:

- 20
- 25
- 30
- (a) Procedimiento donde el percarbonato sódico se recubre con una sustancia hidrófoba o similar,
 - (b) procedimiento donde se incorpora silicato magnésico a una

1 composición detergente que contiene percarbonato sódico,
(c) procedimiento donde se incorpora a una composición deter-
gente un agente quelatante que forma un compuesto quelata-
do metálico fácilmente soluble en agua, como nitrilotri-
5 acetato (NTA) o etilendiaminotetraacetato (EDTA).

(d) procedimiento donde se incorpora a una composición deter-
gente un agente quelatante que forma un compuesto quela-
tado metálico insoluble o difícilmente soluble en agua,
tal como aldoxima de ácido salicílico o -benzoiloxima.

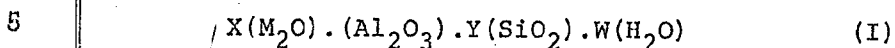
10 Aunque la composición detergente blanqueadora que con-
tiene percarbonato sódico y aluminosilicato del tipo 4A se
trate mediante estos procedimientos para aumentar la estabi-
lidad en el tiempo del percarbonato sódico, no puede evitarse
la reducción de dicha estabilidad.

15 Se sabe que el perborato sódico como agente blanquean-
te ejerce un gran efecto blanqueante a temperaturas elevadas
pero este efecto es menor a temperaturas bajas. Por otra par-
te, el percarbonato sódico ejerce una eficaz acción blanquean-
te incluso a temperaturas bajas y es muy valioso desde el
20 punto de vista del ahorro de energía. Sin embargo, la mala es-
tabilidad en almacenamiento ya mencionada del percarbonato
sódico constituye un grave defecto del reforzante de aluminosilicato del tipo 4A.

25 Después de intensas investigaciones sobre la estabili-
zación en el tiempo del percarbonato sódico en detergentes
que contienen un aluminosilicato, los presentes inventores
han hallado que la estabilidad del percarbonato sódico puede
ser mejorada notablemente utilizando un aluminosilicato insol-
uble en agua de fórmula (I), con un grado de cristalización
30 de 0 (amorfo) al 75 % o un aluminosilicato insoluble en agua de

1 fórmula (II) en el que los cationes intercambiables están
parcialmente sustituidos por iones calcio y/o magnesio.

El aluminosilicato (I) de la invención está represen-
tado por la fórmula (I):



donde M es sodio y/o potasio y X, Y y W son cada uno de ellos
el número de moles de cada componente, dentro de los siguien-
tes límites:

10
$$0,7 \leq X \leq 1,2$$

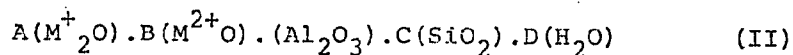
$$1,8 \leq Y \leq 2,2 \quad y$$

W es 0 o un número positivo.

15 El aluminosilicato insoluble en agua (I), que presen-
ta varios grados de cristalización, puede obtenerse fácilmen-
te controlando el tiempo y la temperatura de reacción en la
síntesis de los aluminosilicatos. Un procedimiento típico es
el descrito en el Ejemplo 1 dado más adelante.

20 Es conveniente que el aluminosilicato insoluble en
agua satisfaga además la siguiente condición: preferiblemente
el aluminosilicato insoluble en agua debe presentar una capa-
cidad de sustitución por ion calcio superior a 150 mg (calcula-
do como carbonato cálcico), especialmente superior a 200 mg,
por gramo de aluminosilicato anhidro. Además, es preferible
que el diámetro de partícula sea inferior a 100 micras, espe-
cialmente inferior a 50 micras y todavía mejor inferior a
25 10 micras.

El aluminosilicato (II) de esta invención está represen-
tado por la fórmula (II):



donde M^+ es un metal alcalino, M^{2+} es calcio y/o magnesio y
los símbolos A, B, C y D representan cada uno de ellos el nú-

1 mero de moles de los componentes respectivos, donde A y B son
un número positivo con la condición de $0,7 \leq A + B \leq 1,2$ y
B/(A + B) = 0,001 a 0,1; C es un número comprendido entre
1,6 y 2,2 y D es un número positivo. Se prefiere que M⁺ sea
5 un ion sodio y/o potasio.

En el aluminosilicato insoluble en agua (II), la rela-
ción de sustitución de cationes intercambiables por iones cal-
cio y/o magnesio es preferiblemente de 0,1 moles por ciento
como mínimo y especialmente de un mol por ciento como mínimo.
10 Es necesario que el aluminosilicato insoluble en agua (II)
mantenga una gran actividad de eliminación de los componentes
endurecedores del agua contenidos en la solución acuosa de
lavado, es decir, unas propiedades suficientes de cambio de
ion. Por consiguiente, conviene que la relación de sustitución
15 por iones calcio y/o magnesio no sea superior a 10 moles por
ciento, con lo que no aparece ningún inconveniente especial
en el uso del aluminosilicato como reforzante del detergente.

El aluminosilicato de fórmula (I) puede ser preparado
fácilmente de forma continua o discontinua por lavado de un
20 producto crudo en la síntesis de un aluminosilicato, utilizan-
do agua dura en lugar de agua desionizada. Estas realizacio-
nes serán descritas en los ejemplos dados más adelante.

El aluminosilicato de esta invención de fórmula (I)
puede ser cristalino o amorfo o una mezcla de ambas formas.
25 Es preferible que el tamaño de partícula no sea superior a
100 micras, especialmente no superior a 50 micras y todavía
mejor no superior a 10 micras. La capacidad de intercambio de
ion calcio del aluminosilicato (I) es preferiblemente de 150
30 mg como mínimo, especialmente de 200 mg como mínimo, calcula-
do como carbonato cálcico, por gramo de aluminosilicato anhidro

1 La invención proporciona una composición detergente blan-
queadora que comprende: (i) un aluminosilicato insoluble en
agua de fórmulas (I) o (II), (ii) un agente tensoactivo se-
leccionado entre agentes tensoactivos aniónicos, no iónicos,
5 anfóteros y mezclas de los mismos y (iii) percarbonato sódico.

Las proporciones preferidas de componentes (i) a (iii)
son de 3 a 50 % en peso del aluminosilicato, de 5 a 50 % en
peso del agente tensoactivo (II) y de 3 a 50 % en peso de
percarbonato sódico (III). Todavía mejor, la proporción del
10 aluminosilicato (I) debe ser de 5 a 50 % en peso.

En esta invención pueden utilizarse como agentes ten-
soactivos, solos o en forma de mezcla de dos o más de ellos,
diversos agentes tensoactivos aniónicos, no iónicos y anfó-
teros. Se prefiere que el agente tensoactivo esté incorpora-
do en una proporción del 5 al 50 % en peso, especialmente
15 del 10 al 30 % en peso. Cuando se emplea el aluminosilicato
(II), es mejor que la cantidad de agente tensoactivo esté
comprendida entre 3 y 50 % en peso. Como contraion del agen-
te tensoactivo aniónico, podemos mencionar los iones de me-
tales alcalinos como sodio y potasio, iones de metales alcali-
20 no-térreos como calcio y magnesio, el ion amonio y las sa-
les de alcanolaminas de 1 a 3 grupos alcoholes con 2 o 3 áto-
mos de carbono (como monoetanolamina, dietanolamina, trieta-
nolamina y triisopropanolamina).

25 El aluminosilicato (I) se prepara mezclando una solu-
ción o suspensión acuosa de una sal de aluminio, una solu-
ción o suspensión acuosa de un silicato y una solución acuosa
de un álcali, calentando después con agitación la mezcla obte-
nida a 5-100°C durante 5 minutos a 72 horas. La sal de alumi-
30 nio a utilizar aquí puede ser aluminato sódico, sulfato de alu

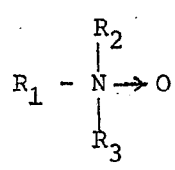
1 minio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio e hidróxido
de aluminio. Entre los silicatos se encuentran el metasilica-
to sódico, los silicatos de sodio, como los números 1, 2 y 3
5 definidos por las Normas Industriales Japonesas (JIS) y otros
silicatos metálicos alcalinos y la sílice coloidal. El álcali
a utilizar aquí puede ser hidróxido sódico o hidróxido po-
tásico.

El aluminosilicato (II) se prepara tratando un alumi-
nosilicato con un grado de cristalización de 0 a 100 %, con
10 una solución acuosa que contiene iones calcio o magnesio, de
manera que los contraiones intercambiables del aluminosilica-
to pueden ser sustituidos en parte por iones magnesio y/o
calcio.

A continuación se describirán los ejemplos preferidos
15 (1) a (13) de agentes tensoactivos.

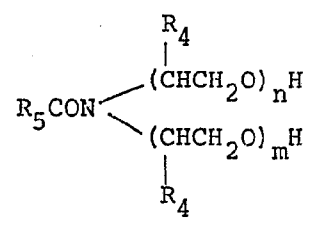
- (1) Alquilbencenosulfonatos lineales o ramificados, con un
grupo alquilo de 10 a 16 átomos de carbono por término
medio.
- 20 (2) Alquil- o alquenil-etoxisulfatos con un grupo alquilo o
alquenilo lineal o ramificado, de 8 a 20 átomos de car-
bono por término medio y con una adición de 0,5 a 8 moles
de óxido de etileno por molécula, por término medio.
- (3) Alquil- o alquenil-sulfatos con un grupo alquilo o alque-
nilo de 10 a 20 átomos de carbono por término medio.
- 25 (4) Olefin-sulfonatos de 10 a 20 átomos de carbono en la mo-
lécula por término medio.
- (5) Alcano-sulfonatos de 10 a 20 átomos de carbono en la mo-
lécula por término medio.
- 30 (6) Sales de ácidos grasos saturados o insaturados de 10 a
20 átomos de carbono en la molécula por término medio.

- 1 (7) Sales de ácidos alquil- o alquenil-etoxicarboxílicos con un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono por término medio y conteniendo un promedio de 0,5 a 8 moles de óxido de etileno adicionado por molécula.
- 5 (8) Polioxietilen-alquil o alquenil-éteres con un grupo alquilo o alquenilo de 8 a 22 átomos de carbono por término medio y de 3 a 12 moles de óxido de etileno adicionado.
- (9) Polioxietilen-alquilfenil-éteres con un grupo alquilo de 8 a 12 átomos de carbono por término medio y de 3 a 12 moles de óxido de etileno adicionado.
- 10 (10) Óxidos de alquilaminas representados por la siguiente fórmula:



15 donde R_1 es un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono y R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

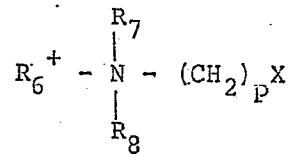
- 20 (11) Alcanolamidas de ácidos grasos superiores y aductos de óxidos de alquileo de las mismas, representados por la siguiente fórmula:



25 donde R_4 representa H o CH_3 , R_5 representa un grupo alquilo o alquenilo de 10 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 3.

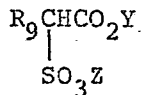
30

1 (12) Agentes tensoactivos anfóteros representados por la si-
5 guiente fórmula:



donde R₆ es un grupo alquilo o alqueniilo de 10 a 20 áto-
mos de carbono, R₇ y R₈ representan 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 -SO₃⁻.

10 (13) Sales y ésteres de α-sulfoácidos grasos representados
por la siguiente fórmula:



15 donde Y es un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbo-
no o un contraion ilustrado anteriormente al tratar del
agente tensoactivo aniónico, Z es un contraion ilustra-
do anteriormente al tratar del agente tensoactivo anió-
nico y R₉ es un grupo alquilo o alqueniilo de 10 a 20
átomos de carbono.

20 La composición de esta invención puede contener, ade-
más del aluminosilicato insoluble en agua representado por
la fórmula general (I), de 0 a 50 % en peso de por lo menos
una sal metálica alcalina como agente secuestrador de iones
de metales polivalentes. Como sal metálica alcalina podemos
25 mencionar las sales metálicas alcalinas de los ácidos fosfóri-
cos condensados, como el ácido ortofosfórico, ácido tripoli-
fosfórico, ácido pirofosfórico y ácido metafosfórico; las sa-
les metálicas alcalinas de ácidos aminopoliácéticos como áci-
do nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y áci-
do dietilentriaminopentaacético; sales metálicas alcalinas
30

1 de ácidos polihidroxicarboxílicos, tales como ácido cítrico,
ácido málico y ácido glicólico y electrolitos poliméricos
como sales hidrolizadas de metales alcalinos de ácido poli-
5 acrílico y copolímeros de acetato de vinilo/anhídrido ma-
leico.

Además, la composición de esta invención puede conte-
ner como agente alcalino o electrolito inorgánico por lo me-
nos una sal metálica alcalina seleccionada entre silicatos
de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y sul-
10 fatos de metales alcalinos, en una proporción de 1 a 50 %
en peso y preferiblemente de 5 a 30 % en peso.

Asimismo, la composición de esta invención puede con-
tener, como agente de prevención de la recontaminación, por
lo menos un miembro seleccionado entre polietilenglicol,
15 alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y carboximetilce-
lulosa, en una proporción de 0,1 a 5 % en peso.

También, de acuerdo con las necesidades, la composi-
ción de esta invención puede contener un estabilizante del
percarbonato sódico, tal como silicato magnésico, un activa-
20 dor para blanqueantes oxigenados, pentaacetato de glucosa y
otro agente blanqueante como perborato sódico. Asimismo, pue-
de incorporarse un colorante fluorescente comercial como agen-
te de blanqueamiento y aditivos como perfumes, enzimas y
agentes azulantes.

25 Como se deduce de lo que antecede, de acuerdo con es-
ta invención puede mejorarse notablemente la estabilidad en
almacenamiento del percarbonato sódico con el transcurso del
tiempo y puede prepararse una composición detergente blanquea-
30 dora con un gran efecto blanqueante incluso a temperaturas
bajas.

1 Esta invención será descrita ahora con detalle mediante los siguientes ejemplos que en modo alguno limitan el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

5 Síntesis de los aluminosilicatos de esta invención

10 (1) A 64,0 g de una solución acuosa de sulfato de aluminio que contiene una concentración de Al_2O_3 del 8 %, se agrega una solución acuosa formada por adición de 18 g de una solución acuosa al 40 % de silicato sódico ($Na_2O:SiO_2 = 1:2,5$) y 11,6 g de hidróxido sódico a 100 cc de agua desionizada. La mezcla se agita a $95^\circ C$ para acelerar la reacción. Al cabo de hora y media, el producto de reacción se recupera filtrando bajo succión. El producto de reacción se lava discontinuamente con 2 litros de agua dura de 10° de dureza (Ca:Mg = 4:1) y se recupera por filtración. El producto lavado se seca a $105^\circ C$ para obtener un producto (S-1). Como resultado de la difracción de rayos X, se encuentra que el producto (S-1) es amorfo. Como resultado del análisis químico, se encuentra que el producto (S-1) tiene la siguiente composición: $0,81(Na_2O) \cdot 0,06(CaO) \cdot 0,01(MgO) \cdot (Al_2O_3) \cdot 1,8(SiO_2) \cdot 6,3(H_2O)$.

15 (2). A una solución acuosa formada disolviendo 10 g de aluminato sódico en 50 cc de agua desionizada se agrega una solución acuosa formada por adición de 17 g de una solución acuosa al 40 % de silicato sódico ($Na_2O:SiO_2 = 1:2,5$) y 6,8 g de hidróxido sódico a 50 cc de agua desionizada. La mezcla se agita a $95^\circ C$ para acelerar la reacción. Al cabo de hora y media, el producto de reacción se recupera filtrando bajo succión, se lava discontinuamente con 1,8 litros de agua dura de 5° de dureza (agua dura cálcica), se filtra y se seca

20

25

30

1 a 105°C para obtener un producto (S-2). Como resultado de
la difracción de rayos X, se halla que el producto (S-2)
tiene esencialmente la misma estructura cristalina que el
5 aluminosilicato metálico alcalino de tipo 4A. Como resulta-
do del análisis químico, se halla que el producto (S-2) tie-
ne la siguiente composición: 0,92(Na₂O).0,08(CaO).(Al₂O₃).
2,01(SiO₂).4,8(H₂O).

(3) Un aluminosilicato sódico de tipo 4A comercial
(Molecular Sieve 4A", manufacturado por Showa-Unox Co.) se
10 agita en agua dura que contiene calcio y/o magnesio, se fil-
tra y se seca para obtener los siguientes aluminosilicatos
de tipo 4A (S-3) a (S-8), parcialmente sustituidos con iones
calcio y/o magnesio:

15 S-3: 0,79(Na₂O).0,15(CaO).0,06(MgO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).
4,2(H₂O).

S-4: 0,3(Na₂O).0,7(MgO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).4,0(H₂O)

S-5: 0,93(Na₂O).0,07(MgO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).4,1(H₂O)

S-6: 0,99(Na₂O).0,01(CaO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).4,0(H₂O)

20 S-7: 0,95(Na₂O).0,05(CaO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).4,0(H₂O)

S-8: 0,9(Na₂O).0,1(CaO).(Al₂O₃).2,0(SiO₂).4,2(H₂O).

Los resultados de los experimentos realizados sobre
la velocidad de intercambio del ion calcio se encuentran en
la Tabla I, de la que se deduce fácilmente que cuando la re-
25 lación de sustitución de calcio es superior al 10 % en mo-
les, la velocidad de intercambio del ion calcio disminuye.

TABLA I

Relación de sustitución del calcio (moles por ciento) en el aluminosilicato	Velocidad de intercambio del ion calcio (CaCO ₃ mg/g del anhídrido)			
	1 minuto	3 minutos	5 minutos	15 minutos
0 %	228	263	279	294
8 (S-2)	215	260	266	270
8 (S-1)	220	232	240	245
21 (S-3)	130	165	193	215

Los valores de la velocidad de intercambio de ion mostrados en la tabla anterior son valores de la capacidad de intercambio de ion obtenidos realizando la medida de acuerdo con el siguiente método.

Método de medida

A 200 ml de agua dura de cloruro cálcico (con una concentración de 500 ppm calculada como carbonato cálcico) se agregan 0,2 g de una muestra y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante un tiempo predeterminado mientras se mantiene el pH a 10 (por adición de NaOH o HCl) y después se filtra la mezcla. La dureza (H₁) del agua antes de la adición de la muestra y la dureza (H₂) del filtrado se determinan de acuerdo con el método de valoración con EDTA. El intercambio de ion calcio se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Capacidad de intercambio de ion calcio} = \frac{H_1 - H_2}{\text{peso (g) de la muestra en 1 litro}}$$

EJEMPLO 2

Se mezclan homogéneamente 0,85 g de percarbonato sódico con 1 g (en forma anhidra) de un aluminosilicato y la mezcla se deja en reposo durante 2 días a una temperatura de 40°C y una humedad relativa del 80 %. La concentración

1 efectiva residual de oxígeno se mide al cabo de 2 días de
reposo y la actividad residual se expresa como relación (%)
de la concentración efectiva residual de oxígeno a la concen-
tración efectiva inicial de oxígeno. Los resultados obteni-
5 dos se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Relación (moles por ciento) de sustitución por calcio y/o magnesio en el alu- minosilicato</u>	<u>Relación de actividad efecti- va residual de oxígeno (%)</u>
10	0	43,7
	1 (S-6)	77,2
	5 (S-7)	84,0
	8 (S-2)	84,0
	10 (S-8)	85,2
15	21 (S-3)	89,2
	70 (S-4)	85,8

Como se deduce de los resultados de la Tabla II, en
cada uno de los aluminosilicatos parcialmente sustituidos
por calcio y/o magnesio, se obtiene una buena relación de la
20 actividad residual efectiva de oxígeno.

EJEMPLO 3

Unas composiciones detergentes blanqueadoras con la
fórmula indicada más adelante, a las que se incorporan per-
carbonato sódico y aluminosilicato de acuerdo con el método
25 de post-adición, se dejan en reposo durante 10 días en con-
diciones de gran humedad (a una temperatura de 30°C y una
humedad relativa superior al 80 %) y se determina la rela-
ción de actividad efectiva residual de oxígeno para obtener
los resultados indicados en la Tabla III.

30

TABLA III

Relación de sustitución por calcio y/o magnesio (moles por ciento) en el aluminosilicato	Relación de actividad efectiva residual de oxígeno (%)
--	--

5	0	44,8
	1 (S-6, parcialmente sustituido por Ca)	85,3
	8 (S-1, parcialmente sustituido por Ca/Mg)	94,5
	10 (S-8, parcialmente sustituido por Ca)	90,7
10	21 (S-3, parcialmente sustituido por Ca/Mg)	91,0
	<u>Fórmula</u>	
	Dodecil(lineal)benzenosulfonato sódico	10 % en peso
15	Alquil-sulfato sódico (derivado del alcohol Oxo en 14,5 átomos de carbono por término medio)	5 % en peso
	Alquiletoxi-sulfato sódico (derivado del alcohol Oxo con 12,8 átomos de carbono por término medio y con una adición de 1,5 moles de óxido de etileno por término medio)	5 % en peso
	Tripolifosfato sódico	15 % en peso
20	Aluminosilicato	15 % en peso
	Silicato sódico	5 % en peso
	Percarbonato sódico	20 % en peso
	Silicato magnésico	1 % en peso
25	Perfume, colorante fluorescente, agua, sulfato sódico	el resto

En todos los aluminopolisilicatos parcialmente sustituidos por calcio y/o magnesio puede conseguirse una buena estabilidad de almacenamiento en condiciones de gran humedad, pero en el caso del aluminosilicato de tipo sódico, la relación de actividad efectiva residual de oxígeno es solamente del 44,8 % y la estabilidad es muy mala.

30

EJEMPLO 4

Ensayo de lavado

Para evaluar el efecto de un aluminosilicato metálico alcalino parcialmente sustituido por calcio y/o magnesio como reforzante, se preparó una composición detergente con la fórmula indicada más adelante, se lavó con esta composición detergente una tela artificialmente contaminada y se determinó la relación de lavado. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IV.

Fórmula

Dodecil (lineal) bencenosulfonato sódico	20 % en peso
Aluminosilicato sódico parcialmente sustituido por Ca/Mg	20 % en peso
Silicato sódico	5 % en peso
Percarbonato sódico	5 % en peso
Colorante fluorescente	0,3 % en peso
Agua	10 % en peso
Sulfato sódico	41,7 % en peso

(1) Preparación de la tela artificialmente contaminada:

Una tela de algodón con un tamaño de 10 x 10 cm se ensucia con una composición oleosa de la fórmula indicada a continuación y una pequeña cantidad de negro de humo.

Aceite de semilla de algodón	60 % en peso
Colesterol	10 % en peso
Acido oleico	10 % en peso
Acido palmítico	10 % en peso
Parafinas sólidas y líquidas	10 % en peso

(2) Cálculo de la relación de lavado:

Se mide la reflectancia a 550 mμ de la tela de muestra antes y después de la operación de lavado, mediante un colorímetro registrador automático (fabricado por Shimazu

1 Seisakushō) y se calcula la relación de lavado D (%) de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

5 donde L_0 es la reflectancia de la tela inicial, L_1 es la reflectancia de la tela contaminada antes de lavarla y L_2 es la reflectancia de la tela contaminada después de lavada.

(3) Método de lavado:

10 La operación de lavado se realizó utilizando una máquina Terg-O-Meter a 100 rpm, bajo las siguientes condiciones:

Relación del baño: 1/60

Temperatura del agua: 20°C

Tiempo de lavado: 10 minutos

Aclarado: 5 minutos con agua corriente

15 Dureza del agua: 4°GH (agua dura cálcica).

TABLA IV

Aluminosilicato	Relación de lavado D (%)
No agregado	30
20 Relación de sustitución Ca/Mg de 0 moles por ciento	61
Relación de sustitución Ca de 1 mol por ciento (S-6)	61
Relación de sustitución Mg de 7 moles por ciento (S-5)	58
25 Relación de sustitución Ca/Mg de 8 moles por ciento (S-1)	57
Relación de sustitución Ca de 10 moles por ciento (S-8)	57
Relación de sustitución Ca/Mg de 21 moles por ciento (S-3)	49

30 De los resultados anteriores se deduce que el aluminosilicato con una relación de sustitución por calcio y/o magnesio superior a 10 moles por ciento es inferior en poder

1 de lavado y el efecto del reforzante es insuficiente.

EJEMPLO 5

Síntesis

5 Se obtuvieron aluminosilicatos con diversos grados de cristalización, en los que una parte de los cationes intercambiables había sido sustituida por iones calcio. La Ta-
bla V muestra las condiciones de síntesis, la forma cristali-
na, los grados de cristalización y los resultados analí-
ticos de los ejemplos.

10

15

20

25

30

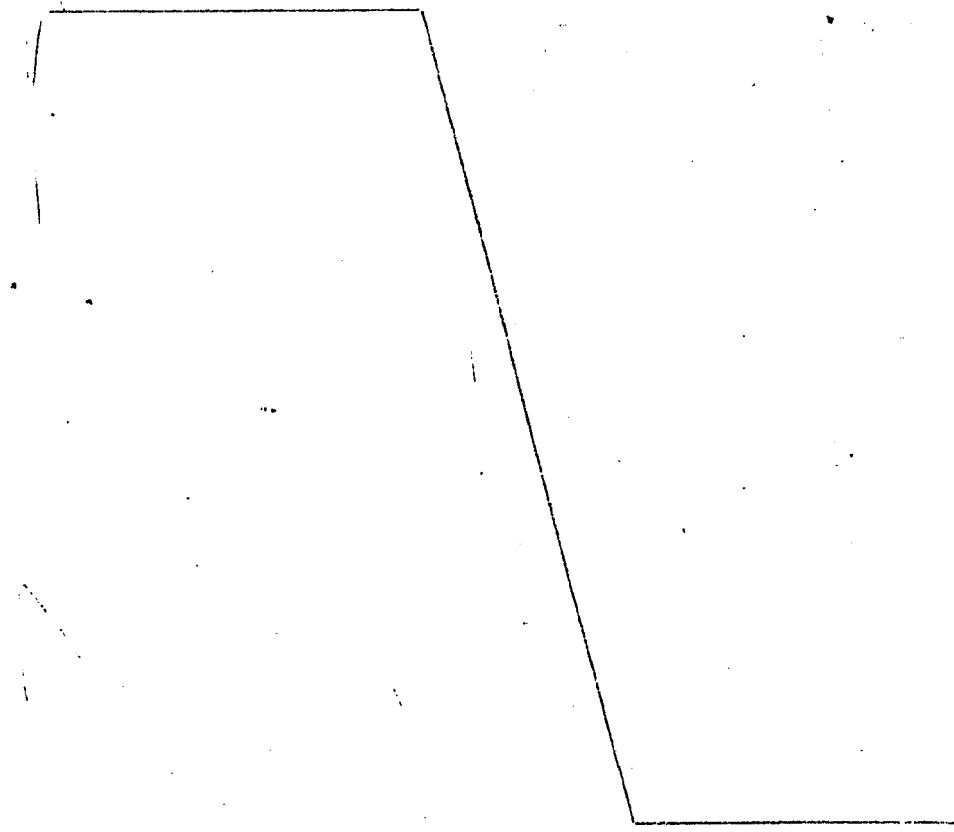
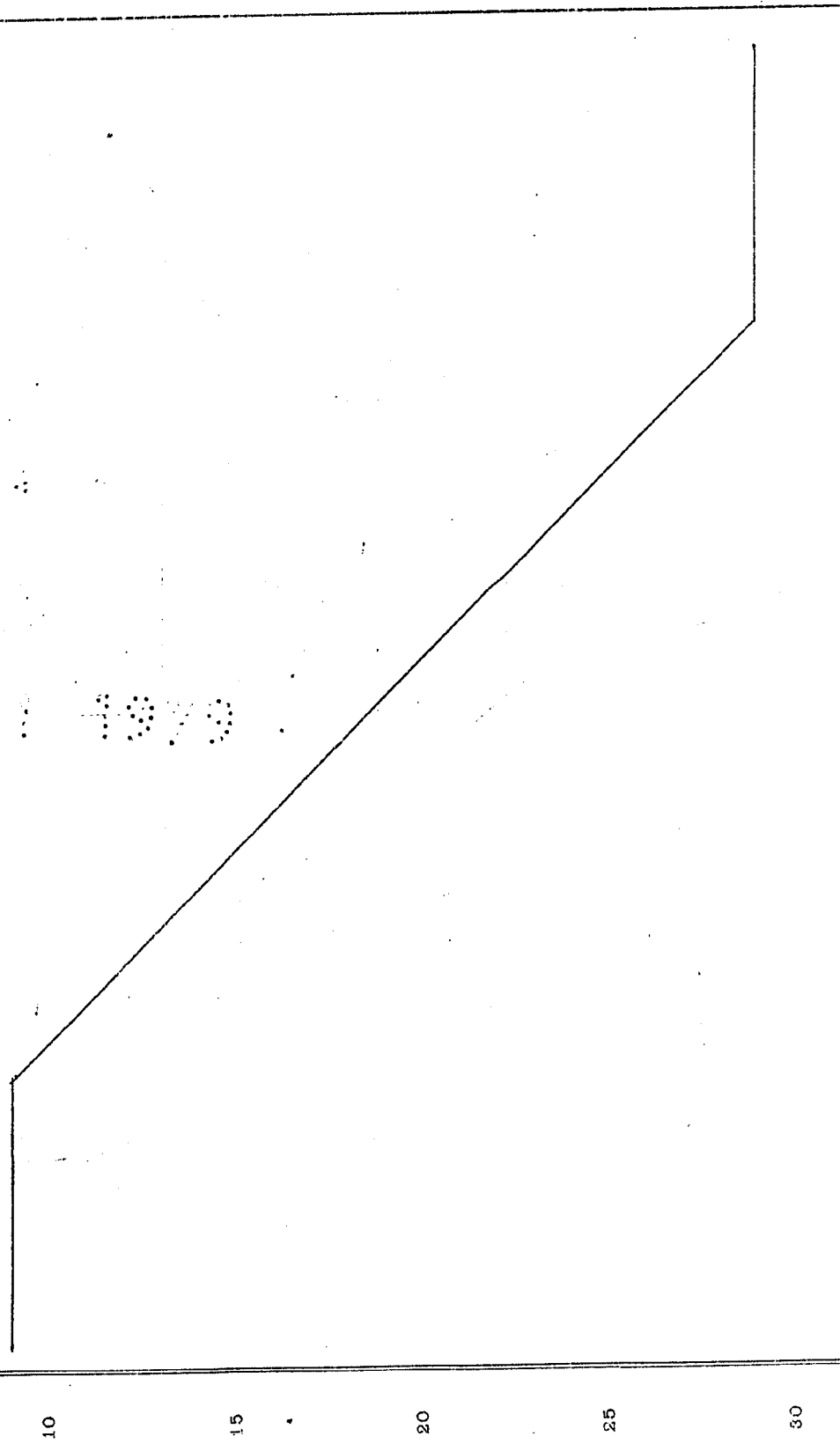


TABLA V

Muestra ndm.	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Forma cristalina	Grado de cristalización	Composición química
S-9	95°C	20 minutos	Tipo A	30 %	0,85 (Na ₂ O) . 0,07 (CaO) . (Al ₂ O ₃) . 1,90 (SiO ₂) . 4,2 (H ₂ O)
S-10	95°C	40 minutos	Tipo A	50 %	0,88 (Na ₂ O) . 0,08 (CaO) . (Al ₂ O ₃) . 1,90 (SiO ₂) . 4,4 (H ₂ O)
S-2	95°C	1,5 horas	Tipo A	75 %	0,92 (Na ₂ O) . 0,08 (CaO) . (Al ₂ O ₃) . 2,01 (SiO ₂) . 4,8 (H ₂ O)
S-11	95°C	4 horas	Tipo A	100 %	0,90 (Na ₂ O) . 0,09 (CaO) . (Al ₂ O ₃) . 2,00 (SiO ₂) . 4,4 (H ₂ O)



1

TABLA V

<u>Muestra núm.</u>	<u>Temperatura de reacción</u>	<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Forma cris- talina</u>	<u>Grado de cris- talización</u>	
S-9	95°C	20 minutos	Tipo A	30 %	0,8
S-10	95°C	40 minutos	Tipo A	50 %	0,8
S-2	95°C	1,5 horas	Tipo A	75 %	0,9
S-11	95°C	4 horas	Tipo A	100 %	0,9

5

10

15

20

25

30

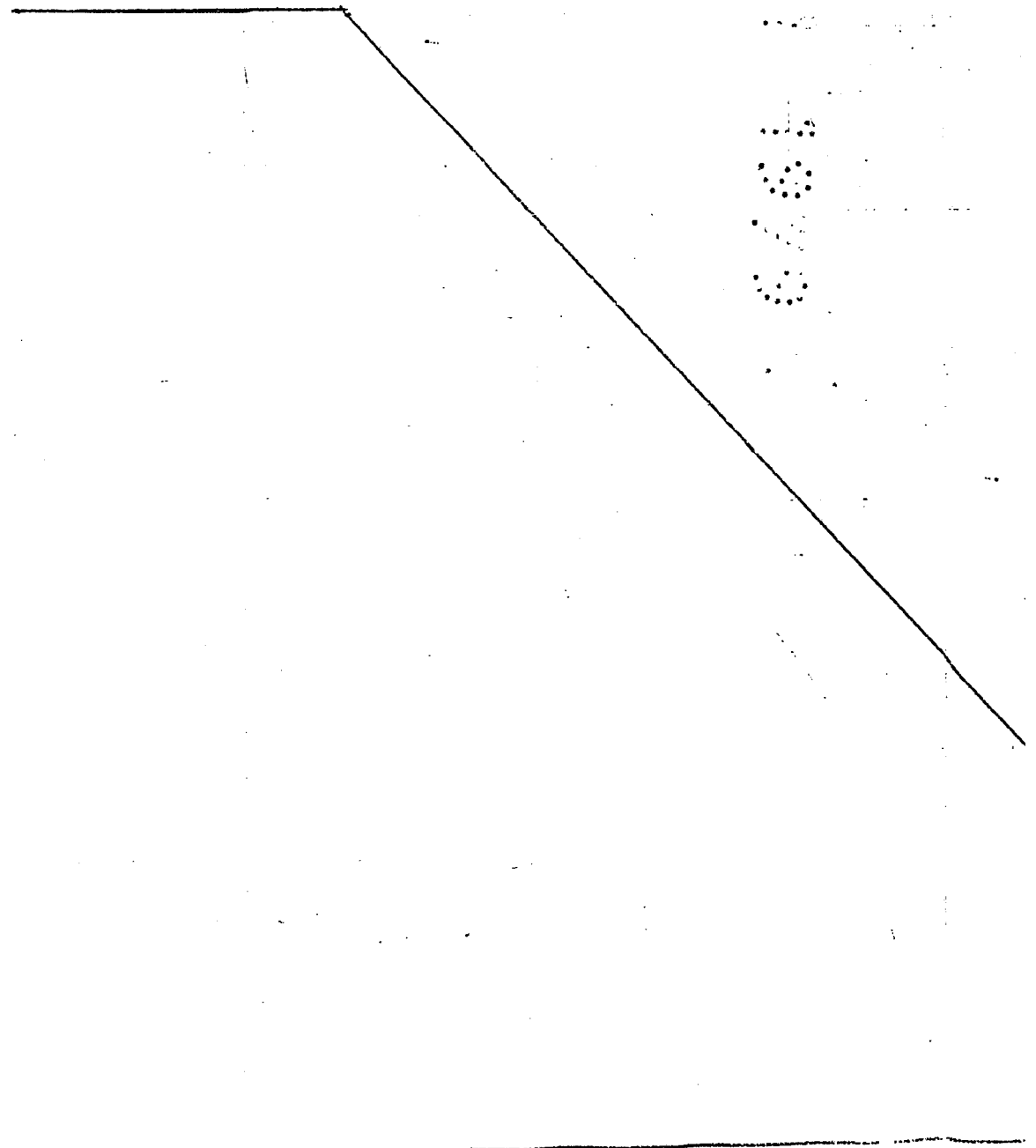
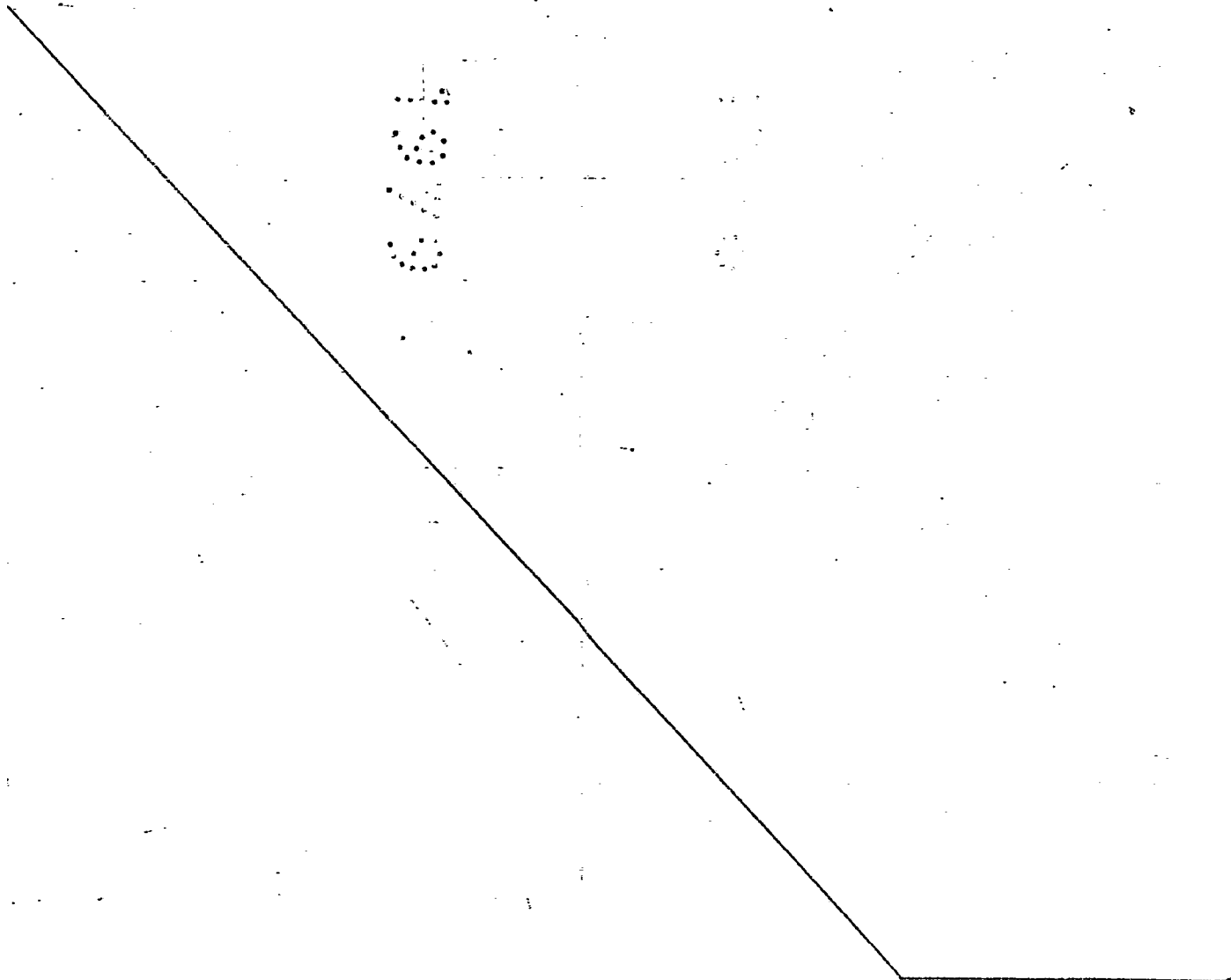


TABLA V

<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Forma cristalina</u>	<u>Grado de cristalización</u>	<u>Composición química</u>
20 minutos	Tipo A	30 %	0,85(Na ₂ O) . 0,07(CaO) . (Al ₂ O ₃) . 1,90(SiO ₂) . 4,2(H ₂ O)
40 minutos	Tipo A	50 %	0,88(Na ₂ O) . 0,08(CaO) . (Al ₂ O ₃) . 1,90(SiO ₂) . 4,4(H ₂ O)
1,5 horas	Tipo A	75 %	0,92(Na ₂ O) . 0,08(CaO) . (Al ₂ O ₃) . 2,01(SiO ₂) . 4,8(H ₂ O)
4 horas	Tipo A	100 %	0,90(Na ₂ O) . 0,09(CaO) . (Al ₂ O ₃) . 2,00(SiO ₂) . 4,4(H ₂ O)



1 Ensayo de estabilidad del percarbonato sódico

5 Se mezclan uniformemente 0,85 g de percarbonato sódico y 1 g de aluminosilicato (pesado en forma anhidra) y la mezcla resultante se deja en reposo a 30°C y 80 % de humedad relativa durante 7 días. A continuación se mide la concentración de oxígeno efectivo residual del percarbonato y se calcula la actividad residual en cada caso, en forma de porcentaje frente a la concentración efectiva inicial de oxígeno. Los resultados se encuentran en la Tabla VI.

10

TABLA VI

<u>Aluminosilicato</u>	<u>Actividad residual</u>
S-9	78,0 %
S-10	72,1 %
S-2	70,6 %
15 S-11	63,2 %
Tamiz molecular 4A de Showa Unox Co. (producto comercial)	10,1 %

EJEMPLO 6

20 (1) Síntesis de los aluminosilicatos

25 A una solución acuosa de 10 g de aluminato sódico en 50 cc de agua desionizada se agrega una solución acuosa constituida por una mezcla de 17 g de una solución acuosa al 40 % en peso de silicato sódico ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2,5$) y una solución acuosa de 6,8 g de hidróxido sódico en 50 cc de agua desionizada. Después de efectuar la reacción agitando a una temperatura predeterminada durante un periodo de tiempo predeterminado como indica la Tabla VII, el producto de reacción se separa filtrando con succión y se lava con agua desionizada para obtener cuatro aluminosilicatos P-1 a P-4.

30

1 (2) Medida del grado de cristalización

El grado de cristalización de cada uno de los aluminosilicatos parcialmente cristalizados sintetizados en el procedimiento anterior (1) se determinó de acuerdo con la difracción de rayos X del polvo por preparación de una imagen de calibrado (difracción de rayos X $\delta = 29,9^\circ$), tomando el grado de cristalización del tamiz molecular 4A comercial como 100 (producto de Showa Unox K.K.).

10

15

20

25

30

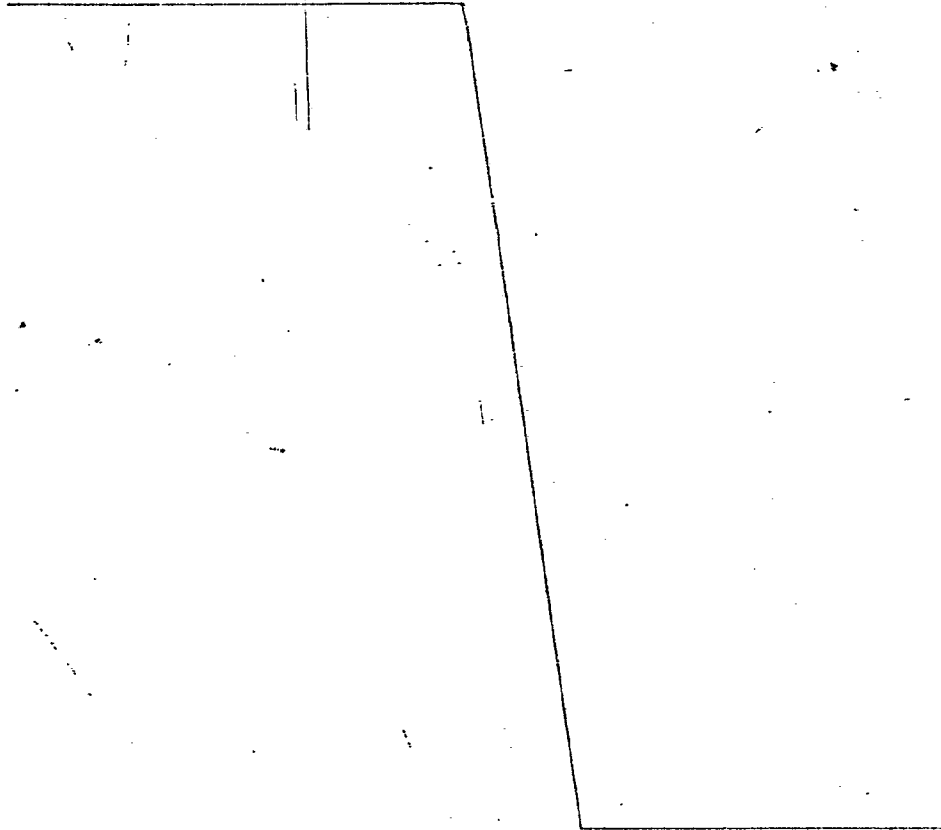
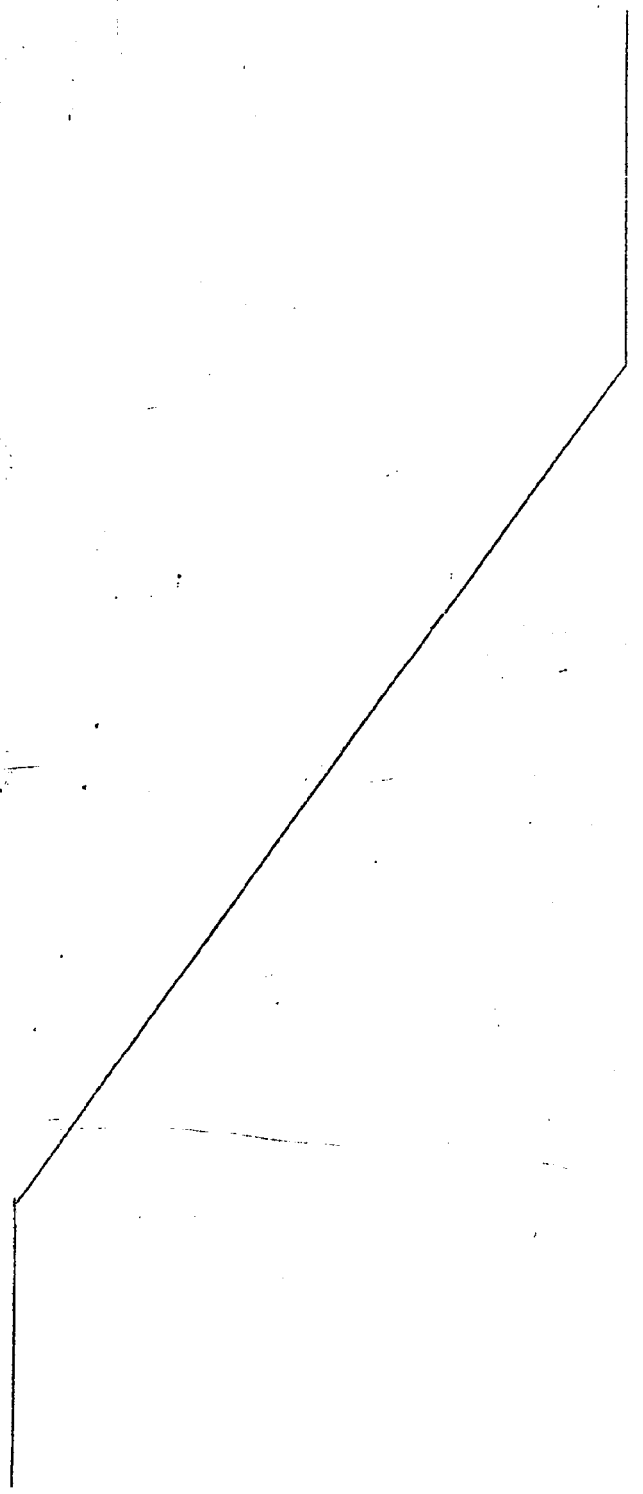


TABLA VII

Aluminosilicato	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Forma cristalina	Grado de cristalización	Fórmula estructural deducida de los resultados del análisis químico	Capacidad de absorción de iones calcio*
P-1	70°C	1 hora	amorfo	0 %	0,8 (Na ₂ O) . (Al ₂ O ₃) . 1,9 (SiO ₂) . 4,2 (H ₂ O)	285
P-2	95°C	40 minutos	Tipo A	50 %	0,75 (Na ₂ O) . (Al ₂ O ₃) . 1,9 (SiO ₂) . 4,2 (H ₂ O)	287
P-3	95°C	1,5 horas	Tipo A	75 %	1,2 (Na ₂ O) . (Al ₂ O ₃) . 2,2 (SiO ₂) . 3,8 (H ₂ O)	290
P-4	95°C	4 horas	Tipo A	100 %	1,0 (Na ₂ O) . (Al ₂ O ₃) . 2,1 (SiO ₂) . 4,4 (H ₂ O)	291
Tamiz molecular comercial 4A**	-	-	Tipo A	100 %	1,0 (Na ₂ O) . (Al ₂ O ₃) . 2,0 (SiO ₂) . 4,5 (H ₂ O)	293

* mg CaCO₃/g en forma anhidra

** Producto de Showa Unox K.K.



1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA VII

	Aluminosilicato	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Forma cristalina	Grado de cristalización	Fórmula
5	P-1	70°C	1 hora	amorfo	0 %	0,
	P-2	95°C	40 minutos	Tipo A	50 %	0,
	P-3	95°C	1,5 horas	Tipo A	75 %	1,
	P-4	95°C	4 horas	Tipo A	100 %	1,
10	Tamiz molecular comercial 4A**	-	-	Tipo A	100 %	1,

* mg CaCO₃/g en forma anhidra

** Producto de Showa Unox K.K.

15

20

25

30

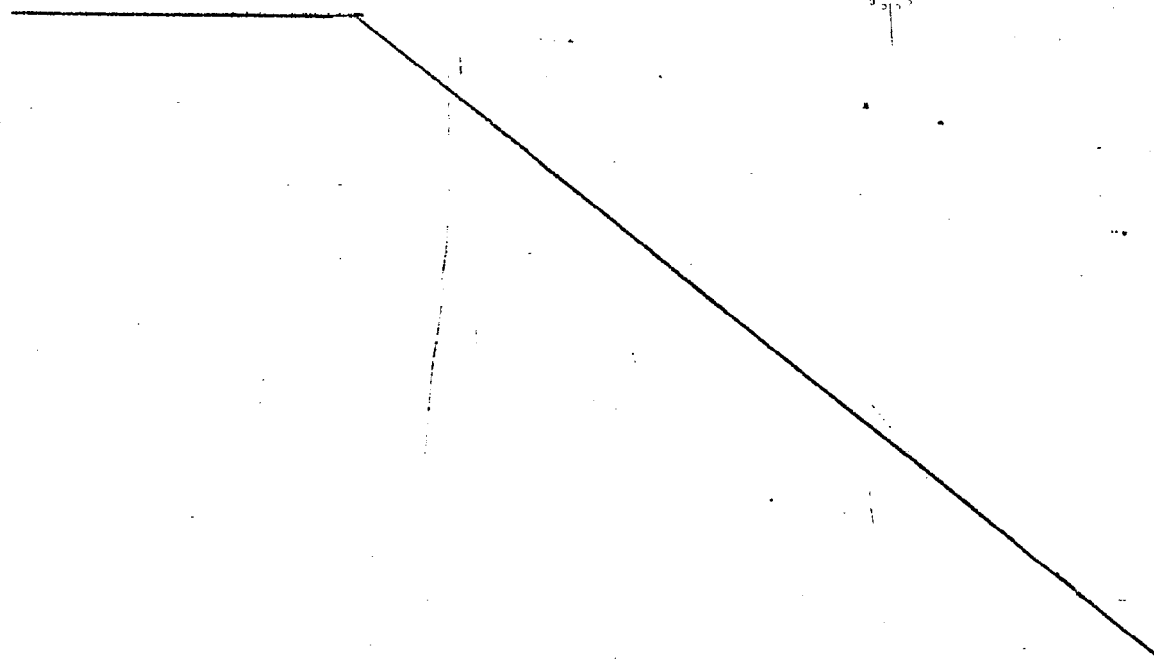


TABLA VII

Dura ción	Tiempo de reacción	Forma cris- talina	Grado de cris- talización	Fórmula estructural deducida de los resultados del análisis químico	Capacidad de absor- ción de ion calcio*
3	1 hora	amorfo	0 %	$0,8(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 1,9(\text{SiO}_2) \cdot 4,2(\text{H}_2\text{O})$	285
3	40 minutos	Tipo A	50 %	$0,75(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 1,9(\text{SiO}_2) \cdot 4,2(\text{H}_2\text{O})$	287
3	1,5 horas	Tipo A	75 %	$1,2(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2,2(\text{SiO}_2) \cdot 3,8(\text{H}_2\text{O})$	290
3	4 horas	Tipo A	100 %	$1,0(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2,1(\text{SiO}_2) \cdot 4,4(\text{H}_2\text{O})$	291
	-	Tipo A	100 %	$1,0(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2,0(\text{SiO}_2) \cdot 4,5(\text{H}_2\text{O})$	293

EJEMPLO 7

Se preparan composiciones detergentes blanqueadoras en polvo, que contienen los componentes indicados más adelante, a las que se incorpora percarbonato sódico en la última etapa de la preparación. Las composiciones se almacenan en un recinto de aire acondicionado a una humedad relativa del 80 % a 30°C. Treinta días más tarde, se mide la concentración de oxígeno disponible del percarbonato sódico. Las actividades residuales se expresan como porcentaje de la concentración de oxígeno disponible sobre la concentración de oxígeno disponible directamente después de la preparación. Los resultados se encuentran en la Tabla VIII.

TABLA VIII

<u>Aluminosilicato sódico</u>	<u>Grado de cristalización</u>	<u>Oxígeno residual disponible</u>
P-1	0 %	75 %
P-2	50 %	70 %
P-3	75 %	63 %
P-4	100 %	22 %
Tamiz molecular comercial 4A	100 %	25 %
Perborato sódico*	-	88 %

Composición detergente:

Dodecil(lineal)bencenosulfonato sódico (conteniendo 12 átomos de carbono por término medio)	20 % en peso
Aluminosilicato sódico	20
Silicato sódico	5
Percarbonato sódico o perborato sódico	17
Carboximetilcelulosa	1
Silicato magnésico	1
Colorante fluorescente, perfume	0,7

1	Sulfato sódico	25,3 % en peso
	Agua	10

* Con fines comparativos, se sustituyó el percarbonato sódico por perborato sódico y se utilizó el tamiz molecular 4A comercial como aluminosilicato. Se deduce de los resultados que el perborato sódico no presenta ningún problema de estabilidad.

Con un grado de cristalización inferior al 75 % se observa en todos los casos una estabilidad excelente del percarbonato sódico mientras que con un grado de cristalización superior al 75 %, la estabilidad del percarbonato sódico disminuye bruscamente.

EJEMPLO 8

15	Dodecil(lineal)bencenosulfonato sódico	15 % en peso
	Alquilsulfato sódico (conteniendo 14,5 átomos de carbono por término medio: derivado de alcohol oxo)	5
	Alquiletoxisulfato sódico (conteniendo 12,8 átomos de carbono por término medio: derivado de alcohol oxo con adición de 1,5 moles de óxido de etileno por término medio)	5
20	Aluminosilicato sódico (P-2)	15
	Tripolifosfato sódico	15
	Silicato sódico	3
	Percarbonato sódico	20
25	Colorante fluorescente, perfume	0,7
	Jabón de sebo de buey	5
	Agua	5
	Sulfato sódico	19,8

Se prepara una composición detergente conteniendo los componentes anteriores y se almacena durante 30 días; después se mide el oxígeno residual disponible de la misma for-

30

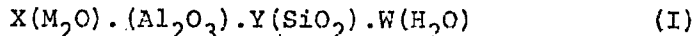
1 ma que en el Ejemplo 7 y se observa que asciende al 80 %.

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de una composición detergente blanqueadora, caracterizado por las siguientes etapas:

10 (1) mezclar una solución o suspensión acuosa de una sal de aluminio, una solución o suspensión acuosa de un silicato y una solución acuosa de un álcali, después calentar la mezcla obtenida a 5-100°C con agitación durante 5 minutos a 72 horas, para obtener un aluminosilicato insoluble en agua con un grado de cristalización de 0 a 75 %, de fórmula:



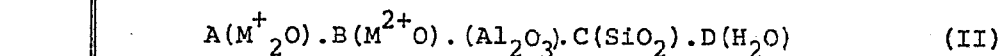
15 donde M es sodio y/o potasio y los símbolos X, Y y W representan cada uno de ellos el número de moles de los constituyentes, dentro de los siguientes límites:

$$0,7 \leq X \leq 1,2$$

$$1,8 \leq Y \leq 2,2 \text{ y}$$

20 W es 0 o un número positivo,

o alternativamente, en lugar de la etapa (1), tratar un aluminosilicato, con un grado de cristalización de 0 a 100 %, con una solución acuosa que contiene iones calcio o magnesio, para formar un aluminosilicato insoluble en agua con cationes intercambiables parcialmente sustituidos por iones calcio y/o magnesio, de fórmula (I):



30 donde M⁺ es un metal alcalino, M²⁺ es calcio y/o magnesio y los símbolos A, B, C y D representan cada uno de ellos el número de moles de los componentes respectivos, donde A y B

1 son números positivos que satisfacen las ecuaciones siguientes: $0,7 \leq A + B \leq 1,2$ y $B/(A + B) = 0,001$ a $0,1$; C es un número comprendido entre $1,6 \leq C \leq 2,2$ y D es un número positivo;

5 (2) después mezclar el aluminosilicato (I) o (II) resultante con un agente tensoactivo seleccionado entre agentes tensoactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros y mezclas de los mismos y

(3) agregar percarbonato sódico.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se mezclan de 3 a 50 % en peso del aluminosilicato (I) o (II), de 5 a 50 % en peso del agente tensoactivo y de 3 a 50 % en peso de percarbonato sódico.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la cantidad de aluminosilicato (I) es de 5 a 50 % en peso.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se mezclan de 3 a 50 % en peso del aluminosilicato (II), de 3 a 50 % en peso del agente tensoactivo y de 3 a 50 % en peso de percarbonato sódico.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la cantidad del agente tensoactivo es de 10 a 30 % en peso.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el grado de cristalización del aluminosilicato insoluble en agua (I) es de 0 a 50 %.

25 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el aluminosilicato (II) tiene la misma estructura cristalina que un aluminosilicato de tipo A.

30 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde en la fórmula general (II), M^+ es sodio, potasio o una mezcla de los mismos.

1 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde
en la fórmula general (II), M^+ es sodio.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el aluminosilicato (II) es un aluminosilicato insoluble en
agua que está parcialmente sustituido por calcio.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el aluminosilicato (II) es un aluminosilicato insoluble en
agua que está parcialmente sustituido por calcio y magnesio.

10 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el agente tensoactivo está seleccionado entre el grupo for-
mado por:

(a) alquil-bencenosulfonatos de cadena lineal o ramificada,
de 10 a 16 átomos de carbono por término medio en el
grupo alquilo,

15 (b) alquil- o alquenil-etoxisulfatos con un grupo alquilo
o alquenilo lineal o ramificado, de 8 a 20 átomos de
carbono por término medio y conteniendo un promedio de
0,5 a 8 moles de óxido de etileno adicional en la mo-
lécula,

20 (c) alquil- o alquenil-sulfatos con un grupo alquilo o alque-
nilo de 10 a 20 átomos de carbono por término medio,

(d) alcanosulfonatos de 10 a 20 átomos de carbono por tér-
mino medio en la molécula y

25 (e) olefinsulfonatos de 10 a 20 átomos de carbono por tér-
mino medio en la molécula.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 11,
donde el tamaño de partícula del aluminosilicato no es ma-
yor de 100 micras.

30 14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el aluminosilicato (II) tiene una capacidad de intercam-

1 bió de ión calcio de 150 mg como mínimo.

5 15. 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 BLANQUEADORA ".

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

10 Madrid, 24 de Enero de 1979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30