

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES

11	NUMERO
21	484.666
22	FECHA DE PRESENTACION
	2.10.79

AI

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

**PATENTE DE INVENCION**

484.666

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	39073/78		3.10.78		Gran Bretaña

34	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C11D 1/86, 3/06		

34	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE ALCALINA EN PARTICULAS.

37	SOLICITANTE (ES)
	UNILEVER NV.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Holanda.

38	INVENTOR (ES)
	Hermann Rabitsch, de nacionalidad austriaca, que cedió sus derechos a Unilever Limited, la cual cedió los derechos para España a la Cía solicitante.

39	TITULAR (ES)

40	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU.

1           Esta invención se refiere a composiciones detergentes  
en polvo, adecuadas para el lavado de la ropa, que contienen  
compuestos activos detergentes sintéticos junto con reforzantes  
de la detergencia constituidos por una mezcla de fosfa-  
5           tos. La invención se refiere especialmente a la producción  
de composiciones detergentes que contienen unas proporciones  
de las mezclas de fosfatos reforzantes de la detergencia que  
pueden ser más bajas que las de los reforzantes de fosfato  
convencionales pero conservando todavía buenas propiedades  
10           de detergencia.

          De acuerdo con esta invención, la composición detergen-  
te en partículas a base de reforzantes de la detergencia for-  
mados por una mezcla de fosfatos comprende un compuesto de-  
tergente sintético aniónico, no iónico, anfótero o zwitteri-  
15           ónico o una mezcla de ellos, un ortofosfato de metal alcalino  
y partículas discretas de un fosfato polimérico de metal al-  
calino o de amonio.

          La invención incluye un procedimiento para la prepara-  
ción de la composición detergente, que consiste en formar un  
20           polvo base detergente que contiene parte o la totalidad del  
compuesto o compuestos activos detergentes y opcionalmente  
parte del ortofosfato de metal alcalino y mezclar un fosfato  
polimérico de metal alcalino o de amonio, en forma de partí-  
culas discretas, con el polvo base. Preferiblemente, el polvo  
25           base se prepara por secado por atomización en la forma habi-  
tual, utilizando el equipo y las condiciones de proceso con-  
vencionales. Sin embargo, pueden utilizarse otras técnicas  
convencionales para la preparación del polvo base contien-  
do parte o la totalidad del compuesto o compuestos activos  
30           detergentes y del ortofosfato metálico alcalino. Otros ingre-

1 dientes sensibles al calor pueden ser mezclados con el polvo  
base junto con el fosfato polimérico de metal alcalino o amonio o independientemente, por ejemplo los compuestos blanqueantes oxigenados como el perborato sódico.

5 En la patente británica 1.530.799 hemos descrito unas composiciones detergentes en polvo para el lavado de la ropa que contienen esencialmente una mezcla de tripolifosfatos de metales alcalinos y ortofosfatos de metales alcalinos como reforzantes de la detergencia, en una relación de 10:1 a  
10 1:5 partes en peso. Se ha hallado que estas composiciones presentan unas propiedades detergentes sorprendentemente buenas aunque contienen unas proporciones de reforzantes de la detergencia del tipo de fosfato inferiores a las de las composiciones detergentes convencionales a base de tripolifosfato  
15 sódico. Esto ha permitido reducir el coste de manufactura debido a que la diferencia en contenido de fosfato puede ser compensada con una carga más barata o mejorar la detergencia global por adición de una cantidad extra de blanqueante u otro aditivo en lugar del fosfato. Además, ha sido posible  
20 disminuir las proporciones de fósforo en los productos detergentes para cumplir la legislación vigente o prevista.

Los productos del tipo descrito en nuestra patente antes mencionada ya han tenido un éxito comercial apreciable, especialmente como marcas económicas. Sin embargo, un posible  
25 problema que puede surgir con las composiciones detergentes a base de mezclas de tripolifosfatos y ortofosfatos de metales alcalinos como reforzantes es la cantidad de depósitos inorgánicos que algunas veces se encuentran sobre las ropas lavadas y en menor grado en las superficies de la máquina lavadora, especialmente en los elementos calefactores. Esta in-  
30

1 vención se dirige a reducir el nivel de estos depósitos, con-  
servando al mismo tiempo los beneficios de unas buenas propie-  
dades reforzantes de la detergencia.

5 Sin desear quedar ligados por ninguna teoría, parece  
que la sustitución parcial o completa del tripolifosfato só-  
dico en las composiciones detergentes de nuestra patente  
antes mencionada por el fosfato polimérico de metal alcalino  
o amonio produce menos deposiciones inorgánicas sobre los  
10 tejidos lavados, porque el fosfato polimérico tiene menos  
tendencia a degradarse a pirofosfato metálico alcalino duran-  
te el proceso de lavado. Asimismo, agregando parte y preferi-  
blemente todo o por lo menos la mayor parte del fosfato poli-  
mérico a la composición detergente en forma de partículas  
discretas, en lugar de incluir el fosfato polimérico en un  
15 polvo base secado por atomización, se evita la degradación  
del fosfato polimérico durante el secado por atomización  
que formaría más pirofosfato metálico alcalino. Hemos hallado  
que la presencia de este pirofosfato metálico alcalino en  
la composición detergente contribuye especialmente a la for-  
20 mación de depósitos inorgánicos sobre las máquinas lavadoras.  
Evitando o reduciendo sustancialmente la presencia inicial de  
pirofosfato metálico alcalino y tomando las medidas necesarias  
para impedir su formación durante el proceso de lavado propia-  
mente dicho, parece que es posible ahora controlar la deposi-  
25 ción inorgánica sobre las telas y las superficies de la lava-  
dora mejor de lo que ha sido posible antes de ahora, manteni-  
do todavía las buenas propiedades reforzantes de la detergen-  
cia a niveles relativamente bajos de fosfato.

30 El fosfato polimérico de metal alcalino utilizado en las  
composiciones de esta invención es preferiblemente fosfato po-

1        limérico sódico pero, si se desea, pueden utilizarse las sa-  
les potásica o amónica. Por comodidad, el término fosfato po-  
limérico de metal alcalino se utiliza en lo que sigue y en  
5        las reivindicaciones para referirse a las sales de sodio,  
potasio y amonio. Los fosfatos poliméricos de metales alca-  
linos pueden representarse en general mediante la fórmula  
 $M_2O(MPO_3)_n$ , donde M es sodio, potasio o amonio, n es un núme-  
ro entero igual a 4 como mínimo y que puede valer hasta 100  
aproximadamente o más, preferiblemente un número entero  
10        igual a 6-50. En el caso de los fosfatos poliméricos de so-  
dio preferidos, estas cifras corresponden a un contenido en  
 $P_2O_5$  de alrededor del 60,4 % en peso como mínimo hasta un  
máximo teórico de alrededor del 69,6 %, preferiblemente alre-  
dedor de 63 a 69 % en peso de  $P_2O_5$  en los fosfatos poliméri-  
cos. Para ser eficaz, los fosfatos poliméricos, naturalmente,  
15        deben ser solubles en agua. Debe observarse que las estructu-  
ras químicas de los fosfatos poliméricos no están definidas  
con exactitud y puede producirse cierto grado de forma-  
ción de anillos o ramificación en la estructura polimérica  
normalmente lineal, especialmente en el caso de las longitu-  
des de cadena polimérica más cortas. Algunas veces los fosfa-  
tos poliméricos también son conocidos como fosfatos vítreos  
o sal de Graham.

25        Es preferible que la totalidad o por lo menos la ma-  
yor parte del fosfato polimérico de metal alcalino sea mezcla-  
da con el polvo base detergente, es decir, post-dosificada,  
para obtener los máximos beneficios del bajo contenido de pi-  
rofosfato metálico alcalino en el producto. Sin embargo, si  
se desea, puede incluirse en el polvo base algo de fosfato  
30        polimérico de metal alcalino y esto puede contribuir a mejo-

1 rar las propiedades del polvo, especialmente cuando se utili-  
zan proporciones relativamente bajas de ortofosfato de metal  
alcalino. El fosfato polimérico de metal alcalino que es do-  
5 sificado posteriormente debe tener, naturalmente, una forma  
en partículas adecuada para la post-dosificación, es decir,  
debe presentar una gama de tamaños de partícula apropiada y  
una densidad del polvo adecuada para conseguir una mezcla  
uniforme con el polvo base y evitar la segregación indebida  
en el producto acabado.

10 El ortofosfato de metal alcalino utilizado es orto-  
fosfato potásico o, preferiblemente, sódico, ya que este úl-  
timo es más barato y más fácilmente asequible. Normalmente  
se utilizan las trisales de metales alcalinos pero también  
15 pueden utilizarse en la producción de las composiciones, si  
se desea, el ácido ortofosfórico o las monosales o disales  
de metales alcalinos, v.g. hidrógeno-ortofosfato disódico o  
dihidrógeno-ortofosfato monosódico. En este último caso, de-  
be haber presentes otras sales más alcalinas para mantener  
un pH elevado en el producto final, es decir, para neutra-  
20 lizar totalmente las trisales de ortofosfatos metálicos alca-  
linos. El uso de una mezcla de dihidrógeno-ortofosfato mono-  
sódico e hidrógeno-ortofosfato disódico en una relación de  
1:3 a 2:3, especialmente alrededor de 1:2, es especialmente  
25 ventajoso ya que esta mezcla (conocida como "alimentación de  
horno") se obtiene en la producción de tripolifosfato sódico  
y es fácilmente asequible. Es preferible que la totalidad del  
ortofosfato metálico alcalino se encuentre presente en el pol-  
vo base detergente, es decir, incluyéndolo en la suspensión  
y después secándolo por atomización, pero parte del ortofos-  
30 fato puede ser dosificada posteriormente si se desea, ya sea

1 independientemente o junto con el fosfato polimérico de metal alcalino.

5 El ortofosfato de metal alcalino puede ser utilizado en forma de sales hidratadas o anhidras pero en el segundo caso es preferible provocar la hidratación durante la transformación, por ejemplo agregando el ortofosfato anhidro a una suspensión del detergente y secando por atomización para formar el polvo base. Los fosfatos poliméricos de metales alcalinos no forman sales hidratadas y, normalmente, se utilizan en forma anhidra pero son higroscópicos y suelen absorber la humedad atmosférica. Las cantidades de las sales utilizadas están expresadas en forma anhidra.

10 Las cantidades totales del fosfato polimérico de metal alcalino y del ortofosfato de metal alcalino esenciales y de cualquier otro fosfato que pueda haber presente en las composiciones detergentes, se seleccionan de acuerdo con el nivel global reforzante de la detergencia deseado en las composiciones detergentes o de acuerdo con el contenido máximo de fósforo permitido. Normalmente, la proporción total de reforzante fosfatado, que preferiblemente deriva solamente del fosfato polimérico de metal alcalino y del ortofosfato de metal alcalino, está comprendida aproximadamente entre 10 y 40 % del peso de la composición, empleándose preferiblemente entre un 5 % como mínimo y un 20 % del fosfato polimérico de metal alcalino y entre un 2 % como mínimo y un 20 % de ortofosfato. Preferiblemente, las cantidades de fosfato polimérico alcalino y de ortofosfato metálico alcalino son alrededor de 5 a 15 % de cada uno de ellos, especialmente alrededor de 5 a 10 %, calculado sobre el peso de la composición. La cantidad total de fosfato polimérico de metal alcalino y ortofosfato de metal

1 alcalino es preferiblemente alrededor del 10 al 25 % del peso de la composición y especialmente alrededor del 15 al 20 %.

5 Es preferible que las cantidades de fosfato polimérico de metal alcalino y ortofosfato de metal alcalino presenten en general una relación comprendida aproximadamente entre 3:1 y 1:3, especialmente entre 2:1 y 1:2 partes en peso, respectivamente. Estas relaciones de fosfato polimérico a ortofosfato son especialmente adecuadas para las composiciones  
10 detergentes utilizadas a concentraciones del producto relativamente altas, es decir, 0,3 % a 0,8 % en peso, como es práctica común en Europa, especialmente en las máquinas lavadoras automáticas de carga delantera y donde se permiten proporciones moderadas de fosfatos en los productos, es decir,  
15 equivalentes al 3-7 % de P.

Es preferible que los únicos reforzantes de la detergencia fosfatados utilizados para preparar las composiciones de esta invención sean el fosfato polimérico de metal alcalino y el ortofosfato de metal alcalino. En especial, es conveniente no agregar ningún pirofosfato de metal alcalino, es  
20 decir, sódico o potásico, a las composiciones ya que tienden a aumentar la deposición inorgánica como se ha mencionado antes. También es preferible que no haya presente ningún tripolifosfato metálico alcalino debido a la relativa facilidad  
25 con que se hidroliza para formar el pirofosfato metálico alcalino. Sin embargo, si se desea, puede haber presente algo de tripolifosfato de metal alcalino en el polvo base o puede agregarse posteriormente al mismo, por ejemplo debido a su efecto beneficioso sobre las propiedades del polvo base o  
30 debido a su precio relativamente bajo. Pero para conseguir

1 una relación óptima entre la detergencia y el contenido to-  
tal de fosfatos, es preferible no utilizar más de alrededor  
del 10 % en peso de otros reforzantes del tipo de fosfato me-  
tálico alcalino y especialmente no más de alrededor del 5 %  
5 de tripolifosfato presente en la composición detergente.

Generalmente también se encuentran ciertas cantidades  
de tripolifosfatos y pirofosfatos como impurezas a bajos ni-  
veles en otros fosfatos metálicos alcalinos comerciales y  
puede formarse algo de tripolifosfato y pirofosfato por hi-  
10 drólisis de cualquier fosfato polimérico durante el proceso,  
especialmente si hay algo del mismo en la suspensión en lugar  
de ser agregado posteriormente en su totalidad. Por lo tan-  
to, generalmente es imposible conseguir la ausencia total de  
pirofosfato metálico alcalino en las composiciones detergen-  
15 tes. Es especialmente p r e f e r i b l e que no haya más de alre-  
dedor del 2,5 % de pirofosfato metálico alcalino en las com-  
posiciones, ya que a proporciones más altas, las cantidades  
de depósitos inorgánicos sobre las piezas de la lavadora son  
más perceptibles.

20 Las composiciones detergentes de la invención incluyen  
necesariamente alrededor de 2,5 a 50 % en peso, preferiblemen-  
te alrededor de 5 a 30 % y especialmente alrededor de 10 a  
25 % en peso de un compuesto detergente sintético aniónico,  
no iónico, anfótero o zwitteriónico o de una mezcla de los  
25 mismos. Muchos compuestos detergentes adecuados son produc-  
tos comerciales que están totalmente descritos en la litera-  
tura, por ejemplo en la obra "Surface Active Agents and De-  
tergents", Volúmenes I y II, por Schwartz, Perry & Berch.

30 Los compuestos detergentes preferidos que pueden ser  
utilizados son compuestos sintéticos aniónicos y no iónicos.

1 Los primeros son habitualmente sales de metales alcalinos  
solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que con-  
tienen radicales alquilo de unos 8 a unos 22 átomos de car-  
2 bono, siendo utilizado el término alquilo para referirse a  
5 la porción alquilo de los radicales acilo superiores. Son  
ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos ade-  
cuados los alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente  
los obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores ( $C_8-C_{18}$ )  
10 producidos, por ejemplo, a partir del sebo o del aceite de  
coco; los alquil ( $C_9-C_{20}$ ) bencenosulfonatos de sodio y pota-  
sio, especialmente (alquil secundario lineal  $C_{10}-C_{15}$ ) benceno-  
sulfonatos de sodio; alquilgliceril-éter-sulfatos de sodio,  
especialmente los éteres de los alcoholes superiores deriva-  
15 dos del sebo o del aceite de coco y de los alcoholes sintéti-  
cos derivados del petróleo; sulfatos y sulfonatos sódicos  
del monoglicérido de ácido graso del aceite de coco; sales  
sódicas y potásicas de ésteres de ácido sulfúrico de los pro-  
ductos de reacción de alcoholes grasos superiores ( $C_9-C_{18}$ ) y  
20 óxidos de alquilenos, especialmente óxido de etileno; los pro-  
ductos de reacción de ácidos grasos como ácidos grasos del co-  
co esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con hi-  
dróxido sódico; sales sódicas y potásicas de amidas de ácidos  
grasos y metiltaurina; alcanomonosulfonatos como los obte-  
25 nidos por reacción de  $\alpha$ -olefinas ( $C_8-C_{20}$ ) con bisulfato sódico  
y los obtenidos por reacción de parafinas con  $SO_2$  y  $Cl_2$   
y después hidrólisis con una base para producir un sulfonato  
estadístico; y olefinsulfonatos, término que se utiliza para  
describir el material preparado por reacción de olefinas, es-  
30 pecialmente  $\alpha$ -olefinas  $C_{10}-C_{20}$ , con  $SO_3$  y después neutraliza-  
ción e hidrólisis del producto de reacción. Los compuestos

1 detergentes aniónicos preferidos son los alquil(C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>)ben-  
cenosulfonatos de sodio y alquil(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)sulfatos de sodio.

5 Son ejemplos de compuestos detergentes no iónicos ade-  
cuados que pueden ser utilizados en especial los productos  
de reacción de los compuestos con un grupo hidrófobo y un  
átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo alcoholes alifáti-  
cos, ácidos, amidas o alquilfenoles, como óxidos de alquile-  
no, especialmente óxido de etileno, solo o con óxido de pro-  
pileneno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos  
10 son los condensados de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)fenol-óxido de etileno,  
generalmente de 5 a 25 OE, es decir, 5 a 25 unidades de óxi-  
do de etileno por molécula, los productos de condensación de  
alcoholes alifáticos (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) lineales o ramificados, prima-  
rios o secundarios, con óxido de etileno, generalmente 6 a  
15 30 OE o con óxidos de etileno y propileno y los productos  
preparados por condensación de óxido de etileno con los pro-  
ductos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.  
Otros compuestos detergentes llamados no iónicos son los  
óxidos de aminas terciarias de cadena larga, los óxidos de  
20 fosfinas terciarias de cadena larga y los dialquilsulfóxidos.

Pueden utilizarse en las composiciones detergentes  
mezclas de compuestos detergentes, por ejemplo compuestos mix-  
tos aniónicos o compuestos mixtos aniónicos y no iónicos, es-  
pecialmente en el último caso, para comunicar propiedades de  
25 espuma controlada. Esto es beneficioso para las composiciones  
destinadas a las lavadoras automáticas que no toleran la es-  
puma. También hemos hallado que el uso de algunos compuestos  
detergentes no iónicos en las composiciones disminuye la ten-  
dencia de las sales de fosfato insolubles a depositarse sobre  
30 los tejidos lavados, especialmente cuando se utilizan en mez-

1 cla con algún jabón, como se describe más adelante.

5 También pueden utilizarse en las composiciones de esta invención ciertas cantidades de compuestos detergentes anfóteros o zwitteriónicos pero normalmente esto no conviene debido a su precio de coste relativamente alto. Si se utiliza cualquier compuesto detergente anfótero o zwitteriónico, generalmente es en pequeñas cantidades en composiciones a base de los compuestos detergentes sintéticos aniónicos y/o no iónicos mucho más corrientemente utilizados. Por ejemplo, pueden utilizarse mezclas de óxidos amínicos y compuestos detergentes no iónicos etoxilados.

10 Los jabones pueden estar presentes en las composiciones detergentes de esta invención pero no como único compuesto detergente. Los jabones son especialmente útiles a proporciones bajas en las mezclas binarias y ternarias, junto con los compuestos detergentes no iónicos o aniónicos y no iónicos sintéticos mixtos que presentan propiedades de espuma controlada. Los jabones que se utilizan son las sales sódicas, o menos convenientemente potásicas, de los ácidos grasos  $C_{10}-C_{24}$ . Se prefiere en especial que los jabones estén basados principalmente en los ácidos grasos de cadena más larga dentro de estos límites, es decir, que por lo menos la mitad de los jabones presenten una longitud de la cadena carbonada de 16 o más. La forma más conveniente de conseguir esto es utilizar jabones procedentes de fuentes naturales como sebo, aceite de palma o aceite de colza, que pueden ser endurecidos si se desea, con menores cantidades de otros jabones de cadena más corta, preparados a partir de aceite de nueces tales como aceite de coco o aceite de almendra de palma. La cantidad de estos jabones puede variar aproximadamente entre

1 0,5 y 25 % en peso, siendo generalmente suficientes unas can-  
tidades menores, del orden del 0,5 al 5 % aproximadamente,  
para controlar la espuma. Para obtener un efecto beneficioso  
sobre la detergencia, pueden utilizarse ventajosamente canti-  
5 dades de jabón comprendidas aproximadamente entre 2 y 20 %,  
especialmente entre 5 y 15 %.

Además de los compuestos detergentes y reforzantes de  
la detergencia esenciales, las composiciones detergentes de  
la invención pueden contener cualquiera de los aditivos con-  
10 vencionales en las cantidades en las que estos materiales  
son normalmente empleados en las composiciones detergentes  
para el lavado de la ropa. Son ejemplos de estos aditivos  
los estimulantes de la espuma como las alcanolamidas, espe-  
cialmente las monoetanolamidas derivadas de los ácidos grasos  
15 de la almendra de palma y de los ácidos grasos del coco, de-  
presores de la espuma como alquifosfatos, ceras y siliconas,  
agentes contra la redeposición como carboximetilcelulosa só-  
dica y polivinilpirrolidona, opcionalmente copolimerizada con acetato  
de vinilo, agentes blanqueantes-desorendedores de oxígeno como perborato só-  
20 dico y percarbonato sódico, perácidos precursores  
de blanqueantes, agentes blanqueantes  
desprendedores de cloro como ácido tricloroisocianúrico y sa-  
les de metales alcalinos del ácido dicloroisocianúrico, agen-  
tes suavizantes de los tejidos, sales inorgánicas como sulfa-  
to sódico, carbonato sódico y silicato magnésico y, habitual-  
25 mente en cantidades muy pequeñas, agentes fluorescentes, per-  
fumes, enzimas como proteasas y amilasas, germicidas y colo-  
rantes.

Es especialmente interesante incluir en las composicio-  
nes detergentes una cierta cantidad de perborato sódico, pre-  
30 feriblemente entre 10 y 40 % aproximadamente, por ejemplo

1 alrededor de 15 a 30 % en peso. Se ha hallado que la acción  
blanqueante del perborato sódico es potenciada bajo las con-  
diciones altamente alcalinas que también producen una acción  
5 óptima reforzante de la detergencia para el ortofosfato metá-  
lico alcalino. Así, ahora resulta posible conseguir unas pro-  
piedades de blanqueo intensificadas utilizando las mismas pro-  
porciones de perborato sódico que en los casos normales o pue-  
den utilizarse proporciones menores de perborato sódico para  
obtener propiedades de blanqueo iguales a las de los produc-  
10 tos convencionales con proporciones mayores de perborato y  
tripolifosfato sódico como único reforzante de la detergen-  
cia. Esta última opción también puede ser utilizada para dis-  
minuir todavía más el coste de las materias primas de las  
composiciones, si se utiliza una carga barata en lugar de  
15 parte del perborato sódico.

Es conveniente incluir uno o más agentes antideposi-  
ción en las composiciones detergentes de la invención, para  
disminuir la tendencia a la formación de depósitos inorgá-  
nicos sobre los tejidos lavados. Parece que los agentes anti-  
20 deposición eficaces son materiales que estabilizan las partí-  
culas de ortofosfato cálcico insoluble y con ello inhiben  
su deposición sobre los tejidos. Los agentes antideposición  
más eficaces son polielectrolitos aniónicos, especialmente  
carboxilatos alifáticos poliméricos. La proporción de cual-  
25 quiera de estos agentes antideposición puede ser alrededor  
de 0,01 a 10 % del peso de las composiciones pero normalmente  
es alrededor de 0,1 al 5 % en peso, preferiblemente alrede-  
dor del 0,2 al 2 % del peso de las composiciones.

Los agentes antideposición preferidos son las sales de  
30 metales alcalinos o de amonio, preferiblemente la sal sódica,

1 de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico o ácidos  
acrílicos sustituidos, como poliacrilato sódico, la sal só-  
dica del copolímero de metacrilamida/ácido acrílico y el po-  
5 li- $\alpha$ -hidroxiacrilato sódico, sales de copolímeros de anhídri-  
do maleico con etileno, ácido acrílico, éter vinilmetílico  
o estireno, especialmente copolímeros 1:1 y opcionalmente  
con esterificación parcial de los grupos carboxilo. Estos  
copolímeros tienen preferiblemente unos pesos moleculares  
relativamente bajos, por ejemplo del orden de 1000 a 50.000  
10 aproximadamente. Otros agentes antideposición son las sales  
sódicas del ácido polimaleico, ácido poliitacónico y ácido  
poliaspártico, los ésteres fosfóricos de alcoholes alifáti-  
cos etoxilados, ésteres fosfóricos de polietilenglicol y  
ciertos ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales, tales como  
15 etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato sódico, etilendiaminotetra-  
metilfosfonato sódico y 2-fosfonobutanotricarboxilato só-  
dico. También pueden utilizarse mezclas de ácidos fosfónicos orgánicos  
o ácidos acrílicos sustituidos o sus sales con coloides pro-  
tectores como la gelatina. El agente antideposición más pre-  
20 ferido es el poliacrilato sódico con un peso molecular de  
10.000 a 50.000 aproximadamente, por ejemplo alrededor de  
20.000 a 30.000.

25 En nuestra solicitud de patente británica copendien-  
te 39.071/78, de esta misma fecha, se describen composiciones  
detergentes a base de una mezcla de reforzantes fosfatados  
que incorporan un ortofosfato metálico alcalino y un fosfato  
polimérico metálico alcalino junto con un agente antidepo-  
sición.

30 También es posible incluir en las composiciones deter-  
gentes de la invención cantidades minoritarias, preferible-

1 mente no superiores a alrededor del 20 % en peso, de otros  
reforzantes de la detergencia no fosfatados, que pueden ser  
los llamados reforzantes precipitantes o reforzantes cambia-  
dores de ion o secuestrantes. Esto resulta especialmente be-  
5 neficioso cuando se desea aumentar la detergencia al mismo  
tiempo que utilizar niveles especialmente bajos de los re-  
forzantes esenciales fosfato polimérico de metal alcalino y  
ortofosfato de metal alcalino, con objeto de conseguir un  
10 contenido en fósforo especialmente bajo en las composicio-  
nes detergentes. Son ejemplos de estos otros reforzantes de  
la detergencia los carboxilatos de aminas como nitrilotriace-  
tato sódico, carbonato sódico, aluminosilicato sódico, mate-  
riales cambiadores de ion como zeolitas A y X, citrato sódico  
y jabón, que puede funcionar como reforzante de la detergen-  
15 cia, como se ha indicado antes. Sin embargo, estos otros ma-  
teriales reforzantes no son esenciales y una ventaja espe-  
cial de utilizar la mezcla de fosfato polimérico y ortofos-  
fato de metal alcalino es el que puedan conseguirse propieda-  
des detergentes satisfactorias a niveles totales de fosfato  
20 más bajos que los considerados hasta ahora necesarios sin  
otros reforzantes de la detergencia.

También es generalmente conveniente incluir en las  
composiciones una cierta cantidad de un silicato metálico  
25 alcalino, especialmente ortosilicato sódico, metasilicato só-  
dico o preferiblemente un silicato neutro o alcalino. La pre-  
sencia de estos silicatos de metales alcalinos en proporcio-  
nes de por lo menos el 1 % y preferiblemente alrededor del  
5 al 15 % del peso de las composiciones tiene la ventaja de  
reducir la corrosión de las partes metálicas de las máquinas  
30 lavadoras, además de ventajas en el proceso y de unas propie-

1       dades generalmente mejoradas del polvo. Los ortosilicatos y metasilicatos más alcalinos se emplearán normalmente solo en las proporciones más bajas del intervalo antes dado, en mezcla con los silicatos neutros o alcalinos.

5               Las composiciones de la invención tienen que ser alcalinas pero no demasiado fuertemente alcalinas ya que esto podría producir daños a los tejidos y también ser peligroso para uso doméstico. En la práctica, las composiciones deben producir un pH de 9 a 11 en la solución acuosa de lavado.

10       Es preferible, en especial para los productos de uso doméstico, un pH de 9,25 por lo menos y especialmente un pH de 9,5 o más, ya que los valores más bajos del pH suelen ser menos eficaces para reforzar óptimamente la detergencia, y un pH máximo de 10,5, ya que los productos más alcalinos pueden ser peligrosos si no se utilizan correctamente. El pH se mide a la concentración de uso normal más baja del 0,1 % en peso/volumen del producto en agua de 12° de dureza (Ca), (grados franceses de dureza permanente, calcio solamente) a 50°C, de manera que puede garantizarse un grado satisfactorio de alcalinidad en uso a todas las concentraciones normales del producto.

15               El pH de las composiciones detergentes en uso está controlado por la cantidad de ortofosfato metálico alcalino y de otras sales alcalinas tales como silicatos metálicos alcalinos, perborato sódico y carbonato sódico presentes. La presencia de estas otras sales alcalinas, especialmente los silicatos de metales alcalinos, es especialmente beneficiosa porque la alcalinidad del ortofosfato metálico alcalino es disminuida en agua dura debido a la precipitación de la sal cálcica. Además, el fosfato polimérico de metal alcalino

20

25

30

1 es más estable y resistente a la hidrólisis en condiciones  
muy alcalinas. Los otros ingredientes de las composiciones  
detergentes alcalinas de la invención deben ser elegidos,  
5 naturalmente, teniendo en cuenta su estabilidad en condicio-  
nes alcalinas, especialmente la de los materiales sensibles  
al pH como los enzimas.

Las composiciones detergentes de la invención se en-  
cuentran en forma de partículas después de mezclar el polvo  
base secado por atomización con el fosfato polimérico de me-  
10 tal alcalino. Sin embargo, si se desea, las composiciones  
detergentes pueden comprimirse o compactarse en pastillas o  
bloques o tratarse de alguna otra forma, por ejemplo por  
granulación, antes de su empaquetamiento y venta. Debido al  
carácter higroscópico de los fosfatos poliméricos de metales  
15 alcalinos, puede ser conveniente utilizar envases impermea-  
bles a la humedad para las composiciones detergentes, por  
ejemplo bolsas de plástico o tela que contienen dosis previa-  
mente medidas para uso en las máquinas lavadoras.

20 La invención es ilustrada mediante los siguientes  
ejemplos donde las partes y porcentajes se dan en peso salvo  
indicación en contrario.

EJEMPLOS 1 a 9

Se prepara una serie de polvos detergentes, primero  
secando por atomización un polvo base detergente de la si-  
25 guiente formulación:

<u>Ingredientes</u>	<u>% (sobre el pro- ducto final)</u>
Alquilbencenosulfonato sódico	9
Compuesto detergente no iónico <sup>1</sup>	1
30 Ortofosfato sódico	8

1	Ingredientes	% (sobre el producto final)
	Silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ , 1:2)	10
	Silicato magnésico	0,5
5	Sulfato sódico	27,2
	Agua y aditivos menores	<u>9,3</u>
		65,0

1  
Condensado de alcohol  $\text{C}_{14}\text{-C}_{15}$  - 18 OE.

10  
Después se agregan a este polvo base las cantidades de los aditivos indicados en la tabla dada a continuación, para preparar las formulaciones:

Ingredientes	Ej.	%								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polvo base	65									
15 Fosfato polimérico sódico <sup>2</sup>	10	-	-	10	-	-	10	-	-	-
Fosfato polimérico sódico <sup>3</sup>	-	10	-	-	10	-	-	10	-	-
Fosfato polimérico sódico <sup>4</sup>	-	-	10	-	-	10	-	-	10	-
20 Poliacrilato sódico <sup>5</sup>	-	-	-	2	2	2	1	1	1	1
Sulfato sódico	2	2	2	-	-	-	1	1	1	1
Perborato sódico	20	→								
Detergente no iónico	2	→								
Enzima y perfume	0,4	→								
25 Controlador de la espuma <sup>6</sup>	0,6	→								

2 Longitud de la cadena polimérica 6-8

3 Longitud de la cadena polimérica 15-20 (más 0,36 % NaOH para controlar el pH)

4 Longitud de la cadena polimérica 25-30 (más 0,72 % NaOH para controlar el pH)

30 5 Versicol E7 (peso molecular 27.000)

1 6 Alquilfosfato.

5 Se evaluó la potencia de lavado de estas composiciones detergentes, incluyendo especialmente la deposición inorgánica sobre los tejidos. Los ensayos se realizaron en máquinas laundrometer utilizando una concentración de producto de 8 g/l en agua de 40° franceses de dureza, a 95°C. Los niveles de deposición sobre los tejidos se determinaron después de 10 ciclos de lavado utilizando los tejidos patrón indicados.

10

Tejido	Ej.	Deposición inorgánica, %								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Popelín de algodón		0,6	0,5	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2
Mezcla de poliéster/ algodón (50:50)		0,5	1,0	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Algodón sin apresto		1,8	2,0	2,1	0,6	0,3	0,2	0,8	0,3	0,3

15 Estos resultados son buenos en comparación con otros productos con proporción reducida de reforzante fosfatado y ponen especialmente de manifiesto las ventajas de utilizar poliacrilato en combinación con la mezcla reforzante de ortofosfato y fosfato polimérico. Un producto comparativo que  
20 contenía 12 % de tripolifosfato sódico en lugar del fosfato polimérico y no contenía poliacrilato produjo una deposición de 1,8 %, 2,9 % y 6,0 %, respectivamente, sobre los mismos tejidos y bajo las mismas condiciones de ensayo.

25 EJEMPLO 10

Se prepara una composición detergente de la siguiente formulación, mezclando en seco los ingredientes, a la que se agrega el fosfato polimérico sódico en partículas:

30

Ingredientes	%
Alquilbencenosulfonato sódico	6
Compuestos detergentes no iónicos (mezcla de alcohol - 12 y 18 OE)	4

	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
1	Fosfato polimérico sódico (longitud de cadena 18)	6
	Ortofosfato sódico	6
5	Silicato sódico	12
	Carboximetilcelulosa sódica	1
	Poliacrilato sódico (peso molecular 30.000)	2
	Sulfato sódico	33
	Perborato sódico	22
10	Agua más aditivos menores hasta	100

Se determinó la detergencia y la deposición inorgánica de la composición sobre los tejidos lavados (cenizas). Considerando la baja proporción de reforzante fosfatado, las propiedades de detergencia eran buenas y los niveles de ceniza eran especialmente bajos, siendo del 0,5 % sobre el tejido de popelín de algodón y del 1,5 % sobre el algodón Krefeld después de 10 ciclos de lavado. Los ensayos se realizaron a una concentración de producto de 8 g/l en una launderometer Atlas a 95°C en agua de 23° de dureza. A título comparativo, los niveles de ceniza para una formulación similar reforzada con tripolifosfato sódico/ortofosfato sódico eran 2,0 % y 5,7 % respectivamente, bajo las mismas condiciones.

EJEMPLOS 11 a 14

Se prepararon cuatro composiciones detergentes con la siguiente formulación:

	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Alquilbencenosulfonato sódico	7
	Compuestos detergentes no iónicos (12-18 OE)	5
	Ortofosfato sódico	6,0
30	Fosfato polimérico sódico <sup>1</sup> (longitud de cadena 18)	10,0

1	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Silicato sódico	12,0
	Sulfato sódico	28,0
	Agente antideposición <sup>1,2</sup>	2,0
5	Perborato sódico <sup>1</sup>	22
	Agua y aditivos menores	hasta 100

1 Agregado en forma de partículas al polvo base mezclado en seco

2 En el Ejemplo 11 - poliacrilato sódico (peso molecular 27.000)  
 10 " 12 - ácido etilendiaminotetrametilenfósónico  
 " 13 - ácido polihidroxialquílico  
 " 15 - ácido polimaleico (peso molecular 1400).

15 Se evaluaron la detergencia y la deposición inorgánicas sobre los tejidos de estas composiciones y se halló que eran buenas en ambos aspectos. Las cifras medias de la deposición inorgánica sobre diferentes tipos de algodón después de 10 ciclos de lavado ascendieron solamente a 0,3 %, 0,65%, 0,75 % y 1,3 %, respectivamente, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 10.

20 También se consiguieron resultados similares cuando se utilizaron en las formulaciones etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato sódico y otros poliacrilatos de bajo peso molecular como agentes antideposición.

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

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una composición detergente alcalina en partículas, que contiene alrededor de 2,5 % a 50 % en peso de un compuesto detergente sintético aniónico, no iónico, anfótero o zwitteriónico o de una mezcla de los mismos y una mezcla de refor

*RB*  
30

1 zantes de la detergencia fosfatados, incluyendo por lo menos  
alrededor del 2% en peso de un ortofosfato de metal alcalino  
estando caracterizado dicho procedimiento por las etapas de:

5 (i) formar una suspensión acuosa que comprende  
parte o todo el compuesto detergente o mezcla de los mismos  
y los reforzantes de la detergencia,

10 (ii) secar por atomización en caliente la suspen-  
sión en una torre de secado por atomización de contracorrien-  
te para formar un polvo de base detergente conteniendo parte  
o todo el compuesto activo detergente o mezclas de los mismos  
y opcionalmente parte del ortofosfato de metal alcalino y

15 (iii) combinar con el polvo base por lo menos al-  
rededor del 5 % en peso de partículas discretas de un fosfa-  
to polimérico de un metal alcalino, soluble en agua, de fór-  
mula  $M_2O(MPO_3)_n$ , donde M es un metal alcalino y n es un nú-  
mero entero que vale por lo menos, 4, siendo la relación de  
fosfato polimérico a ortofosfato de metal alcalino de 10:1  
a 1:5 partes en peso aproximadamente y siendo la cantidad to-  
tal de fosfato polimérico y ortofosfato de metal alcalino  
20 del 10 al 40 % en peso aproximadamente de la composición y  
no habiendo en la composición más de alrededor del 10 % de  
otros reforzantes del tipo de fosfato de metal alcalino.

25 2. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindica-  
ción 1, caracterizado porque el polvo base se prepara secan-  
do por atomización.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el fosfato polimérico de metal alcalino  
se encuentra en forma de sal sódica.

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 3, caracterizados porque n es alrededor de 6 a 50 en la

AB  
30

1 fórmula del fosfato polimérico de metal alcalino.

5 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la cantidad de fosfato polimérico de metal alcalino es alrededor del 5 al 15 % del peso de la composición.

10 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque el ortofosfato metálico alcalino es ortofosfato trisódico, monohidrógeno-ortofosfato disódico, dihidrógeno-ortofosfato monosódico o una mezcla de los mismos.

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la cantidad de ortofosfato metálico alcalino es alrededor de 5 a 15 % del peso de la composición.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la cantidad total de fosfato polimérico de metal alcalino y ortofosfato metálico alcalino es alrededor de 10 a 25 % del peso de la composición .

25 9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados porque la relación ponderal de fosfato polimérico de metal alcalino a ortofosfato de metal alcalino es alrededor de 3 :1 a 1:3.

30 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por incorporar no más de alrededor del 5 % en peso de tripolifosfato metálico alcalino a la composición.

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por incorporar no más de alrededor del 2,5 % en peso de pirofosfato metálico

1 alcalino.

5 12. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por incorporar a la composición alrededor de 0,1 a 10 % en peso de un agente antideposición que es un polielectrolito aniónico.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque el agente antideposición es un carboxilato alifático polimérico.

10 14. Un procedimiento según las Reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque el agente antideposición es un ácido fosfónico orgánico o una sal del mismo.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 13, caracterizado porque el carboxilato alifático polimérico es poliacrilato sódico.

16. Un procedimiento según las Reivindicaciones 12 a 15, caracterizados porque la cantidad del agente antideposición, es alrededor de 0,1 a 5 % del peso de la composición.

20 17. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por incorporar a la composición alrededor de 0,5 a 25 % en peso de jabón.

25 18. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por incorporar a la composición alrededor de 10 a 40 % en peso de perborato o percarbonato sódico.

30 19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE ALCALINA EN PARTICULAS.

*pe*

1

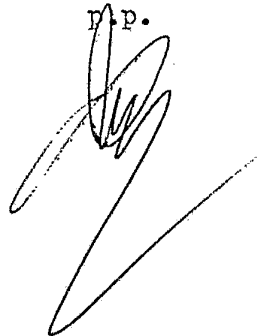
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 2 Octubre 1.979

BERNARDO UNGRIA

r.p.



10

15

20

25

30

