

P - 35.122

U.S. Serial

Nº 553.621

340879



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., estados
Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DETERGENTES EN
PARTICULAS", (Clase Internacional C11d)

12-7-67

- 1 -

7 JUL.



Esta invención se refiere a composiciones detergentes en partículas.

Según un método para la producción de composiciones detergentes en partículas de baja densidad aparente, una
5 mezcla acuosa de sal reforzante o mejoradora de la deter-
gencia hidratable y un detergente expandido por incorpora-
ción en él de pequeñas burbujas de gas, dicha mezcla ex-
pandida se deja fraguar, por ejemplo, por hidratación de
la sal reforzante, y la mezcla así fraguada se rompe en-
10 tonces en partículas finas. Los detergentes mayormente
usados con este objeto son los sulfonatos de alquiloben-
ceno, pero con estas substancias es difícil producir de-
tergentes en partículas con una densidad aparente conve-
nientemente baja, a menos que se les añadan cantidades
15 considerables de ciertos ingredientes relativamente ca-
ros, los cuales, por sí mismos, no poseen efectos deter-
gentes.

Según un aspecto de esta invención, los detergentes en partículas cuya densidad aparente es muy baja y
20 que contienen detergentes de sulfonatos de alquilobence-
no, se obtienen espumando una mezcla acuosa que incluye
la sal reforzante, el detergente de sulfonato de alquilo-
benceno y un detergente de sulfonato de olefina. Se ha ob-
servado que la presencia del detergente de sulfonato de
25 olefina añadido, tiene el efecto inesperado (al contrario
del efecto de los otros detergentes añadidos) de producir
un detergente en partículas con una densidad aparente mu-
cho más baja que la del detergente en partículas hecho con
un detergente de sulfonato alquilobencénico como único de-
30 tergente bajo condiciones semejantes.

340879



Los detergentes de sulfonato de olefina pueden prepararse de la manera conocida, mediante la reacción de SO_3 con olefinas de la fórmula $R\text{CH}=\text{CHR}_1$, en que R es un radical alquílico y R_1 es alquilo o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno.

La reacción de sulfonación es efectuada típicamente poniendo en contacto la olefina, preferiblemente una alfa-olefina, con una corriente de SO_3 , altamente diluído con un gas inerte, tal como aire, a fin de obtener un producto ácido viscoso que se supone contiene ácidos sulfónicos de alqueno y sultonas. En la hidrólisis y neutralización, como por tratamiento con un álcali acuoso concentrado, las sultonas del producto se convierten en los correspondientes sulfonatos de hidroxialcano. El producto, el cual contiene sulfonatos de alqueno de larga cadena y sulfonatos de hidroxialcano, puede extraerse ahora "desaceitarse" para quitarle la materia inactiva e insoluble en agua, tales como sultonas, a fin de mejorar el poder detergente de la mezcla. El rendimiento del detergente puede incrementarse y reducirse el contenido de "aceite libre" tratando el producto de la reacción SO_3 -olefina ("Mezcla Acida") con ácido sulfúrico concentrado bajo condiciones substancialmente no hidrolizantes con anterioridad a su neutralización. El producto del tratamiento con ácido sulfúrico, que se emplea preferiblemente en la práctica de esta invención, posee en ciertos casos, una proporción mucho más alta de sulfonatos de alqueno y una menor proporción (que puede ser, por ejemplo, menos de 1/3 de los sulfonatos totales), o nada, de los sulfonatos de hidroxialcano y una porción considerable de su



contenido de sulfonato de alqueniilo es generalmente sulfonato de Δ -3,4- alqueniilo. Los detergentes de sulfonato de olefina pueden contener también cantidades menores de disulfonatos, producidos, probablemente, durante el tratamiento de sulfonación por la reacción del SO_3 excedente con el sulfonato de alqueniilo formado durante la sulfonación.

La carga de alimentación de olefina que será sulfonada puede contener, por ejemplo, olefinas con 8 a 25 átomos de carbono, preferiblemente, entre 12 y 21 átomos de carbono. Como se indicó previamente, se prefieren las alfa-olefinas. La carga de alimentación puede contener cantidades menores de otros constituyentes, tales como olefinas secundarias o internas, diolefinas, olefinas cíclicas, sustancias aromáticas, naftenos y alcanos y puede producirse mediante cracking de la cera de petróleo, polimerización catalítica del etileno, deshidratación de alcoholes de larga cadena, etc.

En el tratamiento de la Mezcla Acido con ácido sulfúrico, la concentración de H_2SO_4 del ácido sulfúrico añadido es, por lo menos, de 60% y, preferiblemente, mucho más alta, como por ejemplo SO_4H , de 90%, 97% o 100% u óleum del 20% y la cantidad de agua que contiene el ácido añadido es generalmente menos de un 10% del peso de la Mezcla Acida, preferiblemente menos del 5% y, con mayor frecuencia, menos del 3%. La temperatura de este tratamiento puede ser, por ejemplo, entre unos 10 y 100°C., preferiblemente, entre unos 25 y 60°C. y la duración del tratamiento es, ventajosamente, relativamente corta, preferiblemente, de menos de una hora y, para los mejores resultados,

340879



menos de 20 minutos, por ejemplo, 5 minutos o menos. El material tratado se alimenta, preferiblemente, en contacto directo con un material básico para su neutralización, pero puede someterse a un tratamiento intermedio, tal como un tratamiento térmico (por ejemplo, en medio acuoso a 100°-200°C.), antes de neutralizarlo. La neutralización puede efectuarse mezclando completamente el material con un material básico y agua (por ejemplo, con una solución acuosa de 10 a 50% de NaOH, preferiblemente en cantidad tal que el pH sea llevado hasta 10 aproximadamente o más) y manteniendo la mezcla a una alta temperatura, preferiblemente a más de 60°C., por ejemplo a unos 65 - 200°C.

La reacción inicial de SO₃-olefina puede llevarse a cabo de la manera conocida en la industria, por ejemplo alimentando una corriente de SO₃ altamente diluido con aire u otro gas inerte (por ejemplo, una relación molar de gas inerte: SO₃ de 5:1 a 100:1, preferiblemente de más de aproximadamente 10:1, por ejemplo, entre 50:1 y 20:1) hasta contacto con una corriente (por ejemplo, una película fina descendente) de la carga de alimentación olefínica. La relación molar entre el SO₃ y la olefina es generalmente entre aproximadamente un 0,5 y 1,3:1, preferiblemente de aproximadamente un 1:1. Preferiblemente, para la reacción con la olefina se usa SO₃ que no esté en forma de complejo.

El detergente de sulfonato de olefina se usa preferiblemente en forma de una sal sódica, pero queda dentro de los límites más amplios de esta invención usar otras sales solubles en agua, como por ejemplo, de potasio, amonio, trietanolamónio, etc.

340879



5 El detergente de sulfonato de alquilobenceno puede
contener aproximadamente 8 a 16 átomos de carbono en el
grupo alquílico. Ejemplos particularmente adecuados son
los dodecil o tridecil benceno sulfonatos de sodio, los
cuales son bien conocidos en la industria de los detergen-
tes. El grupo alquílico puede ser esencialmente de cadena
lineal o ramificada (por ejemplo, derivado del tetrámero de
propileno) y el sulfonato de alquilobenceno puede ser una
mezcla que contiene varias longitudes de cadena alquíli-
cas. El catión de este detergente es, preferiblemente, un
10 metal alcalino (por ejemplo, Na o K), a pesar de que pue-
den usarse, si así se desea, otras sales solubles, tales
como sales de amonio de monoalquilolamina, dialquilolami-
na o trialquilolamina, u otras sales de metales, alcalino-
15 terreos.

Las proporciones relativas del detergente de sulfo-
nato olefínico y del detergente de sulfonato de alquilo-
benceno están, preferiblemente, entre los límites de aproxi-
madamente 3:1 y 1:4 y, más preferiblemente, entre aproxima-
20 damente 2:1 y 1:3. Dentro de los límites más amplios de es-
ta invención pueden usarse, no obstante, mayores cantida-
des del detergente de sulfonato olefínico y aún puede usar-
se el sulfonato olefínico como único material detergente.

Un método preferible para formar las burbujas de
25 gas en la mezcla consiste en usar un compuesto que despren-
da oxígeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno, el cual
forma oxígeno y agua al descomponerse, suministrando así
un blanqueo e hinchamiento efectivos. Otra técnica para for-
mar las pequeñas burbujas que se desean, consiste en some-
30 ter una mezcla del detergente acuosa y un gas (por ejemplo,



nitrógeno, oxígeno o dióxido de carbono y, preferiblemente, aire) a un alto efecto de cizallamiento, preferiblemente, bajo presión superatmosférica, como por ejemplo una presión entre 1,41 y 3,52 kg/cm², presión manométrica.

5 En lugar de emplear un compuesto que desprenda oxígeno, según se describió previamente, pueden usarse otros métodos para formar burbujas in situ. En una técnica adecuada, el gas es vapor, de agua, el cual es generado por calefacción interna, como por reacción de un trimetafosfato de metal alcalino con una base. En esta reacción, el
10 trimetafosfato se convierte en tripolifosfato y se desarrolla una gran cantidad de calor, el cual puede elevar la temperatura de la mezcla acuosa hasta el punto de ebullición, convirtiendo parte del agua libre en vapor y generando así pequeñas burbujas de gas discontinuas. El tripolifosfato obtenido por la reacción es, a su vez, convertido en cristales hidratados, extrayendo así el agua libre de la mezcla espumosa y contribuyendo a que sea más viscosa o sólida.

20 Pueden emplearse también combinaciones de estos métodos. Por ejemplo, usando alto cizallamiento o compuesto peroxigenado, todo el contenido de tripolifosfato, o parte de él, que posee la mezcla puede ser generado in situ por la reacción del trimetafosfato y una base. Igualmente,
25 una mezcla que contiene peróxido puede someterse a alto cizallamiento, si así se desea.

30 La sal reforzante usada en la mezcla será, preferiblemente, una que forme un hidrato estable a la temperatura ambiente. La sal inorgánica de mayor preferencia es el tripolifosfato de pentasodio, Forma II; pero pueden



usarse también otros polifosfatos hidratables alcalinos, tales como el tripolifosfato de pentasodio, Forma I y el pirofosfato de tetrasodio. Igualmente, si así se desea, puede usarse silicato de sodio, ortofosfato de trisodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio u otras sales reforzantes para detergentes, alcalinas o neutras, para llevar a cabo el procedimiento de esta in 5
vención. Como se indicó previamente, la sal hidratable puede ser el trimetafosfato de sodio, el cual reacciona con una base acuosa para producir el hexahidrato de tri- 10
polifosfato sódico.

Un margen adecuado de proporciones de la sal inor-
gánica es de aproximadamente 10 a aproximadamente 75% del
producto acabado.

15 El agua que contiene la mezcla que se está espuman-
do dependerá del procedimiento de espumación empleado. En
el procedimiento en que la mezcla es una masa pastosa an-
tes de espumarla, el contenido de agua puede variar entre
los límites de aproximadamente 15 a 40%, preferiblemente
20 entre aproximadamente 15 y 30%. Se han obtenido, en par-
ticular, buenos resultados usando pastas cuyo contenido
de agua era entre 20 y 25% y cuyo contenido de materias
sólidas era, correspondientemente, entre aproximadamente
25 80 y 75%. La cantidad de agua debe ser tal que la masa po-
sea una viscosidad y fluidez tales que pueda formar una
pasta uniforme cuya consistencia le permita hincharse, o
expandirse pero que impida a las burbujas de gas atravesar
la pasta y mantenga así sustancialmente una estructura de
finas burbujas de gas completamente dispersadas evitando
30 la coalescencia de las burbujas de gas o la pérdida de gas



del sistema.

La cantidad total de detergente orgánico es adecuadamente entre aproximadamente 2 a 65%, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 40% del producto final.

5 Para facilitar la manipulación cuando la mezcla total contiene una baja y conveniente cantidad de agua, toda, o la mayor parte del agua puede mezclarse previamente con una porción de las sustancias sólidas y el resto de dichas sustancias sólidas pueden añadirse después,
10 incrementando así la viscosidad de la mezcla, precisamente antes de la operación de espumación.

 Cuando la etapa de espumación va acompañada de la conversión del trimetafosfato en tripolifosfato hidratado, la mezcla, antes de ser espumada puede ser una pasta con
15 una viscosidad comparativamente baja, la cual aumenta considerablemente al formarse una cantidad considerable de hidrato de tripolifosfato in situ durante la operación de espumación.

 El peróxido de hidrógeno puede suministrarse en forma de solución acuosa de calidad comercial, como, por
20 ejemplo, de una concentración de un 20 a 50% y puede contener un estabilizador. La cantidad empleada puede estar por ejemplo, entre los límites de 1/4% y 1% de H_2O_2 , basada en el peso total de la pasta. Bajo las condiciones
25 alcalinas (por ejemplo un pH de aproximadamente 9-1/2 a 11) y las temperaturas (por ejemplo de unos 35 a 60°C) que son preferibles en la etapa de mezclado, el peróxido de hidrógeno no requiere la presencia de ningún reactivo adicional, sino que se descompone a una velocidad
30 continua y adecuada para blanquear efectivamente la composición detergente y producir burbujas de gas pequeñas



y uniformes.

5 Otros per-compuestos que producen oxígeno, distintos del peróxido de hidrógeno, y que pueden emplearse en el presente procedimiento incluyen las per-sales, tales como, por ejemplo, el perborato de sodio, a pesar de que en tal caso es generalmente necesario usar condiciones más vigorosas, como por ejemplo, una temperatura de la pasta de por lo menos unos 65°C, o usar un catalizador para la descomposición, a fin de obtener la generación adecuada de oxígeno mientras la pasta está en un estado fluido o plástico conducente a la expansión.

10 En el procedimiento según el cual la mezcla se somete a un alto cizallamiento es preferible introducir aire comprimido dentro de la pasta y someter después la mezcla bajo presión, a cizallamiento en un mezclador adecuado, capaz de impartir grandes cantidades de energía y altas velocidades de cizallamiento a la mezcla, a fin de que la mayor proporción del material gaseoso se divida en cuerpos gaseosos discontinuos de un diámetro medio menor de aproximadamente 0,085 milímetros y, preferiblemente, menor de 20 unos 0,054 milímetros.

25 El término "cizallamiento", según se emplea aquí, se refiere a una acción resultante de la aplicación de fuerzas, acción que hace que las porciones contiguas de la mezcla que se está tratando, se deslicen una con relación a la otra. Las fuerzas aplicadas a la mezcla varían según sean el equipo empleado y los parámetros operativos del procedimiento. Por "alto cizallamiento" se entiende una acción del tipo indicado previamente, en que hay un 30 "Factor de Cizallamiento (f)" según se define más abajo,

340879



en exceso de aproximadamente 5 y, preferiblemente en exceso de aproximadamente 6,5.

$$\text{Factor de Cizallamiento (F)} = \frac{2 \times 10^{-5}}{dC} \frac{\pi r R T}{dC}$$

en que:

- 5 r = radio del rotor del mezclador en mm.
 o su equivalente en el caso de un mez-
 clador de tipo distinto;
- R = número de revoluciones del rotor del
 mezclador por minuto, o su equivalente;
- 10 T = velocidad de alimentación del material
 que se va a cizallar, en kg. por hora;
- d = holgura entre las paletas del rotor y
 las del estator, o su equivalente; y
- C = capacidad volumétrica del aparato mez-
15 clador, en cm³

Los mezcladores de gran cizallamiento son, por lo general, de capacidad relativamente pequeña, de manera que en un momento dado solo se puede trabajar con una pequeña cantidad de pasta y, por consiguiente, permiten que la mayor parte de la potencia consumida se utilice directamente en la pasta sin necesidad de disiparla en tratar de mezclar grandes cantidades de material de una vez. De este modo, el mezclador tendrá ventajosamente una capacidad menor de unos 4 litros y, por consiguiente, el material puede pasarse por el mezclador en menos de unos 30 segundos después de haberlo sometido a cizallamiento extremadamente alto durante este corto periodo de tiempo. El aparato mezclador puede ser de cualquier construcción estructural apropiada y puede incluir, por ejemplo, ventajosamente una cámara mezcladora con dos estatores y un



rotor adaptado para girar entre los estatores. Las caras
internas de ambos estatores y ambas caras del rotor pue-
den estar provistas de hileras concéntricas de paletas
dispuestas de modo que las paletas del rotor engranen ín-
5 timamente pero sin tocar las paletas de los estatores. La
pasta puede pasar convenientemente desde una entrada en
el centro de un estator, entre las paletas de ese estator
y el rotor, al través del rotor y entre las paletas del
otro estator y el rotor y, después, pasar a una salida
10 situada en el otro extremo del mezclador. Al atravesar
este curso por el aparato mezclador, la mezcla y el mate-
rial gaseoso, son rotos, estirados y cortados por las pa-
letas en innumerables corrientes, y las pequeñísimas ma-
sas de material gaseoso se distribuyen uniformemente por
15 toda la pasta.

El material espumado se descarga, preferiblemente,
del mezclador de alto cizallamiento a través de un tubo
que sirve también para ajustar o graduar la presión del
mezclador. Así, aumentando el largo o disminuyendo el diá-
20 metro del tubo de descarga, se puede aumentar la presión
del mezclador. Es preferible emplear un miembro de este
tipo para controlar la presión en lugar de una válvula de
estrangulación para evitar una baja repentina de la pre-
sión, lo que puede causar la inestabilidad del producto.
25 El largo y el diámetro del tubo pueden modificarse a fin
de mantener la presión del mezclador dentro de los lími-
tes de unos 1,4 a 7 kg/cm², presión manométrica y, prefe-
riblemente, dentro de unos 3,5 a 4,5 kg/cm², presión mano-
métrica. Convenientemente, el largo del tubo deberá ser
30 por lo menos igual a diez veces su diámetro equivalente.

340879



Al generar espuma mediante formación de vapor in situ por reacción de trimetafosfato con una base fuerte, es preferible usar como base un hidróxido de metal alcalino (preferiblemente Na o K), un carbonato o silicato (con una proporción entre $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ menor que 2, en que M es el metal alcalino), siendo la cantidad de la base preferiblemente lo suficiente para convertir por lo menos la mitad del trimetafosfato en el correspondiente tripolifosfato y, más preferiblemente, para la completa conversión, por lo menos unos 2 equivalentes (por ejemplo, 2 a 6 equivalentes) de una base fuerte por mol de trimetafosfato.

Es también preferible calentar la mezcla, bien suministrando la pasta precursora a una elevada temperatura (como por ejemplo a más de unos 50°C , preferiblemente a más de unos 70°C .) antes de añadir la base fuerte, o calentar la mezcla que contiene la base y el trimetafosfato para que la temperatura de la mezcla suba, eventualmente, hasta el punto de ebullición aproximadamente.

Por lo general conviene mezclar la mezcla espumable final rápidamente y hacer seguir al mezclado un periodo de reposo en que ocurre una parte importante de la hidratación de la sal, sin agitación externa. El gas debe expandir la masa hasta el grado deseado antes de que la hidratación de la sal endurezca indeseablemente la pasta, pero el mezclado de la pasta no debe continuar hasta el grado de que ocurra una pérdida sustancial del gas. Así, cuando se emplea peróxido de hidrógeno en una operación continua, los ingredientes se mezclan entre si rápidamente, extrayéndose casi instantáneamente, la pasta del mezclador a un receptáculo en menos de un minuto, para que



pueda expandirse, enfiarse y fraguar en estado de reposo.

En una operación discontinua con peróxido de hidrógeno, se ha observado que es conveniente añadir el tripoli fosfato de pentasodio preferible y el peróxido de hidrógeno al mezclador, como los dos últimos constituyentes, y añadir cada uno de estos dos constituyentes a los componentes previamente mezclados de la pasta tan pronto como sea posible. El mezclado de la pasta final se continúa después sólo durante el mínimo periodo de tiempo necesario para efectuar el mezclado completo de todos los constituyentes. Este periodo puede ser menos de un minuto y, preferiblemente, del orden de unos 30 segundos. Después de descargar su contenido, no es necesario limpiar el mezclador, puesto que una nueva carga de material puede prepararse en dicho mezclador en presencia del remanente de los materiales previamente mezclado (que puede ser hasta el 10% de la nueva carga) sin que sea necesario un aumento de la cantidad de peróxido empleado.

Igualmente, en la operación de espumación con alto cizallamiento, el tiempo necesario después de que todos los componentes del producto final han sido mezclados y antes de empezar la etapa de mezclado con alto cizallamiento, se mantiene adecuadamente a menos de unos 5 segundos. El tiempo de paso por el mezclador de alto cizallamiento será, ventajosamente, inferior a unos 30 segundos y, preferiblemente, entre unos 5 y 20 segundos.

Durante el periodo de reposo, el material espumado puede guardarse en tinas, bandejas u otros receptáculos, o bien en una banda que se mueve continuamente. La masa alcanza un volumen, por lo general, entre 2 y 2-1/2 veces



5 el volumen que el material tenía antes de ser espumado,
por lo general, dentro de un espacio de tiempo relativa-
mente corto, por ejemplo, 15 minutos. Debido a las reac-
ciones exotérmicas, tales como la hidratación del fosfa-
to y la reacción entre la base y el metafosfato, la mez-
cla está generalmente a una elevada temperatura, por lo
menos durante las primeras etapas del periodo del repo-
so; también puede aplicarse calor externo. El material es
10 pumado puede conservarse sin perturbarlo hasta quedar rí-
gido y, preferiblemente, hasta que se haya enfriado a una
temperatura menor de 30°C. (por ejemplo, después de unas
10 a 48 horas cuando se mantiene como una masa entera, al
aire). Puede recurrirse al enfriamiento acelerado y la ma-
sa puede subdividirse después de haberse endurecido en su
15 estado expandido, para promover el enfriamiento.

La composición detergente friable y expandida se
rompe después, pasándola, por ejemplo, por un molino de
jaula, o por trituración manual u otro método y, después,
puede cribarse, preferiblemente por un tamiz (por ejem-
20 plo, uno que tenga aberturas de 2 mm). El contenido de hu-
medad puede ajustarse colocando las partículas en una at-
mósfera desecante a la temperatura ambiente, o bien en un
horno de desecación; con este objeto, las partículas pue-
den suspenderse en una corriente de aire caliente o colo-
25 carse en un tambor giratorio por donde se hace pasar una
corriente de aire caliente.

La mezcla puede contener otros ingredientes que fa-
ciliten el tratamiento o que impartan cualidades deseables
al producto final, o ambas cosas. Entre dichos ingredien-
30 tes pueden mencionarse los materiales coloidales orgáni-

340879



cos con propiedades de suspensión de la suciedad, hidrotropos, incrementadores de la espuma, mejoradores de la detergencia, cargas, agentes colorantes (si se desea un producto coloreado), y otros semejantes.

5 El material coloidal orgánico es, preferiblemente, carboximetil celulosa sódica, la cual sirve, no sólomente como agente para la suspensión de la suciedad durante el lavado de la ropa con el producto detergente, sino que también tiene un conveniente efecto retardante sobre la hidratación del tripolifosfato y contribuye a la estabilidad de la espuma. Otras materias poliméricas coloidales solubles en agua son el alcohol polivinílico y los polímeros vinílicos ácidos, tales como los copolímeros de anhídrido maleico-etileno o de anhídrido maleico-éter vinil metílico hidrolizados, o sus sales de metales alcalinos. 10 El material polimérico puede estar presente en la mezcla en cantidades que varían entre aproximadamente 0,1 y 1%, por ejemplo. 15

Un hidrotropo, por ejemplo un alquilo inferior aril sulfonato hidrotrópico soluble en agua, tal como el tolueno sulfonato sódico o el xileno sulfonato sódico, es un ingrediente recomendable durante el tratamiento. Ayuda a la operación de mezclado y mejora en general las características de expansión o hinchamiento de la mezcla y contribuye a la producción de un polvo seco y quebradizo y que no tiene la propensión a humedecerse en un ambiente húmedo. La proporción del hidrotropo es generalmente menor de un 10%, preferiblemente, menor de un 6%, por ejemplo, entre 1 y 4%. 20 25

30 Un incrementador de la espuma, como por ejemplo la



5 manoetanolamida de ácidos grasos de aceite de coco, que es una sustancia sólida y cerosa a temperaturas menores de unos 65°C., puede usarse ventajosamente con los productos de esta invención, típicamente, en una proporción de aproximadamente entre un 2 y 7% del producto final.

 La melamina puede incorporarse para inhibir el ataque de las soluciones de lavado contra el cobre y las aleaciones que contienen cobre.

10 En las composiciones de la presente invención puede también haber presentes abrillantadores ópticos, pigmentos, agentes conservadores y otras sustancias semejantes en las cantidades que comúnmente se emplean en las composiciones detergentes.

15 Las partículas obtenidas de acuerdo con esta invención son de estructura esponjosa y substancialmente áspera y contienen huecos esferoidales. La mayoría de estos huecos tienen diámetros que no exceden de unos 0,2 mm. y, por lo general, ninguno de dichos huecos tienen diámetros mayores de 0,6 mm. Las partículas están formadas por agregados coherentes de formas irregulares de material amorfo y cristalino, incluso plaquetas cristalinas no orientadas.

20

 Los siguientes ejemplos ilustran la invención pero no deben considerarse como ejemplos limitadores de dicha invención. El término "densidad aparente" usado en estos ejemplos y otras partes de la presente memoria y reivindicaciones se refiere al peso por unidad volumétrica del material en partículas no apisonado según se carga en el envase. La densidad aparente es, preferiblemente, menor

25

30 de 0,45 gramo por centímetro cúbico, y el diámetro medio



de las partículas es, preferiblemente, menor de 2 mm.

Ejemplo 1

5 Se prepara un sulfonato de olefina haciendo reaccio
nar continuamente SO_3 (6,5 kg. por hora) y una carga de
alimentación de alfa-olefina (18 kg. por hora) en una pro
10 porción molar de aproximadamente 1:1, tratando después la
mezcla resultante con H_2SO_4 acuoso al 90% (2,7 kg. por ho
ra), y neutralizando después con hidróxido de sodio acuo
so caliente. La carga de alimentación de olefina emplea
15 da contiene como un 88% de olefinas de cadena recta ter
minalmente insaturada cuyo peso molecular medio es de 230
y su longitud de cadena media es de unos 15 a 18 átomos
de carbono (aproximadamente C_{15} -24%, C_{16} -29%, C_{17} -30%,
 C_{18} -17%) y con límites de ebullición a la presión atmos
férica, de unos 265 a 300°C (con 11% de residuo). El ja
20 rabe resultante tiene un contenido de 41% de sólidos y
un contenido de 35% de material aniómicamente activo.

1629 partes de este jarabe, 57 partes de agua y
144 partes de sosa cáustica acuosa de 50%Be, se mezclan
20 en un mezclador de paletas en sigma provisto de una cami
sa para el enfriamiento. Se añaden después 558 partes de
un ácido tridecilobenceno sulfónico de 96% (que contiene
96% de ácido sulfónico, 2% de H_2SO_4 libre, 1% de agua y
1% de material no sulfonado) a la mezcla agitada, mien
25 tras su temperatura se mantiene entre los límites de unos
49° y 60°C. Cuando la resultante neutralización del ácido
alquilo-benceno sulfónico es completa, se añaden, mientras
continúa la mezcla, 466 partes de sulfato de sodio (anhí
dro), 49 partes de un polvo que contiene carboximetil ce
30 lulosa sódica de 74% de pureza, 4,6 partes de un tinte

340879



5 fluorescente y 332 partes de silicato de sodio sólido de
82,5% finamente dividido (en que la proporción entre el
Na₂O:SiO₂ es de 1:2) para formar una pasta uniforme a
45,5°C. Después se añaden 1688 partes de tripolifosfato
de pentasodio (anhidro) y el mezclado se efectúa rápida-
mente durante un minuto, después de lo cual se añaden
71,4 partes de peróxido de hidrógeno acuoso al 35% mien-
tras se continúa rápidamente el mezclado. Medio minuto
después de la adición del peróxido, la pasta resultante
10 se descarga del mezclador a un recipiente abierto donde
se deja en reposo durante 15 minutos en un recinto calien-
te a una temperatura de 66°C; durante este periodo de
tiempo la pasta se expande hasta 2 a 2-1/2 veces su volu-
men original. La pasta expandida, después de dejarla to-
15 da la noche a la temperatura ambiente, se tritura mecáni-
camente y se criba por un tamiz de malla 10 (U.S.S.). La
densidad aparente del producto triturado es de 0,34 g/cc.
Contiene como un 20,4% de humedad, como 12% del sulfona-
to de olefina aniónicamente activo, y como el 12% de tri-
20 decilobenceno sulfonato sódico.

Cuando se usa este mismo procedimiento, salvo que
todo el sulfonato de olefina se substituye por tridecilo-
benceno sulfonato sódico adicional (de modo que el produc-
to contiene un 25% de ese ingrediente), la densidad apa-
25 rente del producto es 0,43 g/cc, lo cual es como un 38%
mayor que la densidad aparente cuando está presente el
sulfonato de olefina.

Ejemplo 2

30 Se repite aquí el Ejemplo 1, salvo que el 2% (basa-
do en el peso del producto final) del tolueno sulfonato

340879



sódico se incluye en la mezcla con anterioridad a la adición del tripolifosfato, y el sulfonato de olefina se suministra como un sólido seco, en proporción tal que la cantidad de su contenido aniómicamente activo es de 12,5% (basada en el peso del producto final). El sulfonato de olefina empleado es un producto que contiene 72% de ingrediente aniómicamente activo (sobre una base seca) y se prepara haciendo reaccionar SO_3 y una carga de alimentación de alfa-olefina (descrita a continuación) en una proporción molar de aproximadamente 1:1, tratando después la mezcla ácida resultante con óleum de 20%, y neutralizando después con hidróxido de sodio acuoso caliente. La carga de alimentación de alfa-olefina tiene un peso molecular medio de aproximadamente 224, consiste esencialmente de olefinas que tienen una longitud de cadena de 12 a 22 átomos de carbono y contiene aproximadamente un 92% de 1-olefinas y un 4% de transolefinas. El contenido total de agua de la mezcla, antes de la espumación, se ajusta de modo que sea casi igual al del Ejemplo 1.

El producto tiene una densidad aparente de 0,29.

Los productos obtenidos en los anteriores Ejemplos 1 y 2 tienen un diámetro medio menor de dos milímetros y poseen una estructura esponjosa y substancialmente uniforme y áspera, con huecos esferoidales, la mayoría de los cuales tienen un diámetro que no excede de aproximadamente 0,2 milímetros y casi ninguno de ellos es de un diámetro mayor de aproximadamente 0,6 milímetros. Las partículas están formadas de agregados coherentes de forma irregular, de material amorfo y cristalino, incluidas plaquetas cristalinas no orientadas.

340879

17 JUL



5 El contenido de humedad de las partículas finales de los productos de esta invención es generalmente entre aproximadamente 15 y 35%, preferiblemente (después de de secación parcial, si se desea) de aproximadamente 15 a 20%.

10 A pesar de que la presente invención se describió con referencia a ciertas realizaciones y ejemplos particulares, los entendidos en esta técnica comprenderán claramente que pueden substituirse por ellas variaciones y modificaciones, sin apartarse de los principios y verdadero espíritu de esta invención.

15 La presente solicitud que corresponde a la formulada en Estados Unidos de América, con fecha 31 de Mayo de 1.966, bajo el número 553.621, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la producción de detergentes en partículas por expansión con pequeñas burbujas de gas, de una mezcla acuosa de sal mejoradora de la detergencia e hidratable y un detergente orgánico sintético so



luble en agua, dejando fraguar después la mezcla expandida, bajo condiciones de reposo, para formar una masa friable y granulando dicha masa friable para formar dicho detergente en partículas, caracterizado por la mejora que
5 consiste en incluir en dicha mezcla, un detergente de sulfonato de olefina de unos 8 a 25 átomos de carbono.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicho detergente orgánico incluye un detergente de sulfonato de alquilobenceno.

10 3.- El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en que la sal mejoradora de la detergencia e hidratable incluye tripolifosfato de pentasodio.

15 4.- El procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en que la proporción entre el sulfonato de olefina y el sulfonato de alquilobenceno es, por lo menos, 1:4.

5.- El procedimiento según la reivindicación 4 en que dicha proporción está entre los límites de aproximadamente 3:1 y 1:4.

20 6.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el detergente de sulfonato de olefina es un producto obtenido por reacción de SO_3 gaseoso y diluído, con una alfa-olefina superior, para producir una mezcla de ácido alquenilo superior-sulfónico y sultona superior, seguida por la conversión de la sultona en ácido sulfónico superior, y neutralización de dicho ácido sulfónico con un base, poseyendo dicha olefina superior, dichos ácidos sulfónicos superiores y dicha sulfona superior, entre 8 y 25 átomos de carbono.

25 7.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que dicho detergente de sulfonato de
30



olefina incluye sulfonato de alquenoilo y sulfonato de hidroxialcano.

5 8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que dicho detergente de sulfonato de olefina contiene sulfonato de alquenoilo, siendo la cantidad de cualquier sulfonato de hidroxialcano presente en dicho detergente de sulfonato de olefina, menor que la cantidad de dicho sulfonato de alquenoilo.

10 9.- El procedimiento según la reivindicación 6, en que dicha mezcla de ácido sulfónico y sultona se trata con ácido sulfúrico concentrado, con anterioridad a dicha neutralización.

15 10.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que las burbujas se producen por la descomposición del peróxido de hidrógeno.

11.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que las burbujas se producen sometiendo la mezcla a cizallamiento, bajo una presión su peratmosférica de gas.

20 12.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que las burbujas de gas se forman por el vapor de agua generado en la mezcla por el calor de reacción de un trimetafosfato y una base.

25 13.- Procedimiento para la producción de detergentes en partículas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.



Esta Memoria consta de veinticuatro hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 JUL 1967

P. A.

Alberto de Elzaberr
[Handwritten signature]

340879