

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	12	A1
		21	445103		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

P.- 62.383

PATENTE DE INVENCION

Frech Appn. 73/568
Div.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
73/568	9-1-73	Francia
37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	Nº 422.112
44 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE"		
71 SOLICITANTE (S)		
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
300 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10022, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Hendrik Frans Weyn		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

POOR
QUALITY

Esta invención se refiere a un método para preparar mezclas de parafinsulfonato - sulfato inorgánico y utilizar éstas en la fabricación de composiciones detergentes. Más particularmente, se refiere a un método en el que el ácido sulfúrico obtenido como subproducto de una reacción de sulfoxidación para la fabricación del ácido parafin-monosulfónico, se neutraliza junto con el ácido parafinsulfónico para producir el parafin-monosulfonato y el sulfato inorgánico deseados, después de lo cual tal mezcla se emplea en la fabricación de una composición detergente orgánica sintética integral.

La utilidad de los alcanosulfonatos por sus efectos tensioactivos y detergentes se conoce desde hace muchos años. Recientemente, tales compuestos han alcanzado un mayor interés para aplicaciones de composiciones detergentes tanto para servicio ligero como para servicio severo debido al descubrimiento de métodos para su fabricación industrial a costes competitivos y debido también a una mejor apreciación de sus útiles propiedades detergentes. Asimismo, se ha encontrado que los alcanosulfonatos, y en particular los parafin sulfonatos, son muy fácilmente biodegradables, una característica importante para la aceptación por el consumidor de los detergentes sintéticos en el mercado ac-

tual.

5 Durante la fabricación de perafinsulfonatos se obtiene normalmente como subproducto una proporción importante de ácido sulfúrico, que con frecuencia asciende a tanto como un tercio del producto, en forma de un ácido sulfúrico del 20%. Algunas veces este subproducto es útil, pero con mayor frecuencia representa un problema de eliminación. Hoy en día, en que se está haciendo tanto hincapié sobre la disminución de la contaminación, ya no es aceptable la descarga del ácido en las corrientes de agua o en el terreno. Ni siquiera el ácido neutralizado se puede descargar de manera incontrolable. Adicionalmente, hay que tener en cuenta los gastos implicados en el procedimiento de neutralización. Por consiguiente, el descubrimiento de una forma de empleo del ácido sulfúrico residual y el aprovechamiento de su obtención como subproducto en los procedimientos de sulfonación o sulfoxidación para la fabricación de parafinsulfonatos es una ventaja importante. En el procedimiento de la presente invención, no sólo se convierte el ácido sulfúrico obtenido como subproducto en una forma "eliminable" con un coste reducido y sin que se requieran etapas de operación adicionales, sino que el sulfato producido a partir de aquél mejora las características del parafinsulfonato, haciendo que éste y los pro-

10

15

20

25

ductos que incorporan las mezclas de parafinsulfonato - sulfato inorgánico fluyan libremente con mayor facilidad y tengan mayor cuerpo, facilitando también la separación de la parafina sin reaccionar de tales mezclas.

5

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la fabricación de una composición detergente que contiene parafinsulfonato y sulfato inorgánico comprende producir un ácido parafinsulfónico o una mezcla de ellos por una reacción que produce también ácido sulfúrico y da como resultado dióxido de azufre y parafina libre presentes en la mezcla de ácidos, neutralizar el ácido parafinsulfónico y el ácido sulfúrico acompañante con un hidróxido o carbonato alcalino para producir parafinsulfonato y sulfato inorgánico, elevar la temperatura de la mezcla neutralizada, que contiene el agua de la neutralización, parafina sin reaccionar y dióxido de azufre, hasta un valor suficientemente alto y mantener la mezcla a tal temperatura durante un tiempo suficiente para separar por vaporización el agua, el dióxido de azufre y la parafina, convertir el producto restante en una forma tal que una de las dimensiones del mismo sea lo bastante pequeña para que a la temperatura elevada, la parafina, el dióxido de azufre y el agua residuales, en caso de que existan, se separen del producto, solidificar la mezcla de parafinsulfonato - sulfato

10

15

20

25

tó inorgánico y convertirla en una forma constituida por partículas, mezclar tal mezcla con otros constituyentes de una composición detergente de tal manera que la mezcla así producida tenga un elevado contenido de sólidos y secar tal mezcla y convertirla en forma de partículas que fluyan libremente. En una modificación de tal procedimiento, algunas veces es deseable omitir la etapa en la que la mezcla de parafinsulfonato - sulfato inorgánico se solidifica, y dicha mezcla, en forma líquida o fluida y caliente, se combina con otros constituyentes de la composición detergente, p.ej., un detergente orgánico sintético integral para servicio severo, en un medio acuoso en el agitador, y subsiguientemente se seca y se convierte en la forma de partículas que fluyen libremente.

Un método preferible para la fabricación de ácido parafin-monosulfónico para su neutralización subsiguiente al sulfonato soluble en agua correspondiente se describe en la Patente de los EE.UU. 3.507.909 que expone la sulfoxidación de alcanos, con inclusión de parafinas, por dióxido de azufre en presencia de oxígeno y un iniciador, por una reacción de sulfoxidación. Como se indica en la patente, durante la reacción de sulfoxidación, que normalmente tiene lugar a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde

-50°C a +50°C, preferiblemente a aproximadamente 35°C, el alcano se encuentra en estado líquido y el dióxido de azufre se borbotea a su través, empleándose un diluyente tal como tetracloruro de carbono o cloroformo para licuar aquellos alcanos que puedan ser sólidos a la temperatura de la reacción. Entre los iniciadores mencionados se encuentran el ozono, la luz ultra violeta y el ácido persulfúrico. La reacción se puede llevar a cabo a la presión atmosférica o a presiones elevadas, y el producto de la reacción puede purificarse de la parafina sin reaccionar y del dióxido de azufre obtenido como subproducto por extracción, después de lo cual se neutraliza aquél. Siguiendo el procedimiento de la patente, la temperatura se mantiene por debajo de +50°C, a fin de mejorar el color del producto. En modificaciones de este procedimiento, la purificación se efectúa calentando la mezcla del producto de la reacción a fin de evaporar los componentes de parafina y dióxido de azufre. Para los fines de la presente solicitud de patente, se hará referencia al primer método como el método de Phillips o de la SNPA (Société Nationale Des Pétales D'Aquitaine), y el último método se denominará método Hoechst. El método Hoechst es bien conocido y se describe en una diversidad de publicaciones y patentes, con inclusión del folleto de información de Friedrich Uhde GmbH

de febrero de 1968, titulado Alkane Sulfonate "Hoechst".
Propiedades de los productos fabricados por tal procedi-
miento y descripciones de diversas composiciones en las
que aquéllos pueden incluirse, se dan en la Technical
5 Data Sheet 154, de Hoechst Chemicals Ltd. Dado que estos
métodos para la fabricación de parafinsulfonatos son tan
bien conocidos, no se dará en esta memoria descripción
adicional de los mismos, sino que, con la extensión re-
querida, debe considerarse que las descripciones mencio-
10 nadas se incorporan a la presente memoria como referen-
cia.

Aunque los métodos Phillips ó SNPA y Hoechst
son los que se emplearán normalmente para fabricar los
parafinsulfonatos o los ácidos parafinsulfónicos está
15 comprendida también dentro de la presente invención la
producción de éstos por otros métodos conocidos en la
técnica, en tanto que tales métodos den como resultado
la fabricación de sulfato como subproducto junto con el
ácido alcanosulfónico. Así, debe considerarse que las
20 reacciones de bisulfitos con alquenos están compendi-
das también dentro del ámbito amplio de la invención cuan-
do los productos y los subproductos sean esencialmente los
mismos.

Los procedimientos Phillips y Hoechst, y di-
25 versos otros métodos de sulfoxidación y sulfonación pro-

ducen ácidos disulfónicos, ácidos trisulfónicos y ácidos polisulfónicos, además del producto deseado consistente en el ácido monosulfónico. Sin embargo, las proporciones de ácidos sulfónicos disulfonados y de mayor grado de sulfonación serán usualmente menores que el 20% del producto sulfonado total en peso, y preferiblemente estarán comprendidas dentro del intervalo del 5 al 15%. En tales concentraciones, estos compuestos, si bien no poseen la detergencia de los ácidos monosulfónicos y las sales de los mismos, son útiles por el hecho de que confieren características hidrotrópicas al detergente y contribuyen a mejorar sus propiedades. Para los fines de una descripción adicional en esta memoria descriptiva, no se hará referencia a los mismos, pero se considerará que dichos compuestos estarán normalmente presentes junto con los correspondientes ácidos monosulfónicos o monosulfonatos. La proporción de disulfonatos o sulfonatos superiores en los presentes productos se puede ajustar por modificación de la proporción de agente sulfonante (SO₂) empleada. Por ejemplo, en el procedimiento Hoechst, se produce una proporción comparativamente pequeña de disulfonatos y otros sulfonatos superiores, y aproximadamente se produce un mol o menos de ácido sulfúrico por mol de ácido monosulfónico. Conforme al método Hoechst, después de la fabricación del ácido sulfónico se separan del mismo

las impurezas y después de ello se neutraliza el ácido sulfónico, comparativamente exento de parafina, dióxido de azufre y ácido sulfúrico. Si bien el dióxido de azufre y la parafina separada del producto de la reacción pueden volver a ser utilizados; el ácido sulfúrico se desecha en la mayoría de los casos, a no ser que exista una demanda excepcional para tal producto en el momento de que se trate. Ahora bien, por el método de la presente invención, antes de cualquier intento para separar el dióxido de azufre y las parafinas se neutraliza la mezcla de ácidos de tal modo que el ácido sulfúrico se neutraliza junto con el ácido sulfónico, después de lo cual se calienta la mezcla, preferiblemente bajo presión, para expulsar dióxido de azufre, agua de neutralización y cualquier otra agua que pueda estar presente, así como parafinas. Después de ello, el producto todavía caliente se pulveriza en pequeñas gotitas, se convierte en películas delgadas o se transforma de cualquier otro modo a fin de que una dimensión del mismo sea suficientemente pequeña, p. ej., de 0,5 a 2,5 mm, para que el agua, el dióxido de azufre y la parafina residuales se separen de aquél al aire u otro gas que lo rodee a la temperatura elevada. Subsiguientemente, la mezcla de parafin-monosulfonato - sulfato purificada se convierte en un sólido constituido por partículas que se uti-

liza para cargar una mezcla de agitador o bien, en estado todavía líquido y a una temperatura elevada, se carga a tal mezcla de agitador, junto con otros ingredientes de composición detergente, y la mezcla se seca para obtener una forma constituida por partículas que fluyen libremente, forma que depende en gran medida de la presencia de la sal del ácido sulfúrico, la cual carece de utilidad por lo demás. Una ventaja adicional del procedimiento estriba en que en los productos de este tipo a menudo es deseable que estén presentes sulfato de sodio u otro sulfato soluble en agua a fin de contribuir a conferir cuerpo al producto y hacer que el mismo fluya libremente y sea menos higroscópico. Habitualmente, en el pasado tenía que comprarse el sulfato de sodio para incluirlo en tales fórmulas; ahora se obtiene como resultado del método de fabricación de un constituyente del producto detergente final.

La parafina empleada para fabricar el sulfonato deseado puede ser pura o puede ser una mezcla de parafinas, estando comprendidos tales materiales normalmente dentro del intervalo de longitudes de cadena de C_{10} a C_{20} , preferiblemente entre C_{14} y C_{20} , y siendo más preferiblemente, para uso en detergentes para servicio severo, de longitudes de cadena C_{16} y C_{18} . Cuando se utilizan las mezclas C_{16} a C_{18} , se tendrán preferiblemente

cantidades iguales de ambos componentes, estando comprendidas normalmente las proporciones de los mismos dentro del intervalo de 1:2 a 2:1. Se inicia la reacción con dióxido de azufre a una temperatura comprendida dentro del intervalo de -50 a +60°C, manteniéndose la parafina en estado líquido y haciéndose borbotear el dióxido de azufre a través de la misma en presencia de oxígeno y bajo la influencia de uno o más de los denominados iniciadores de la reacción. Se utiliza aproximadamente la proporción estequiométrica de las sustancias reaccionantes. Una vez que se ha completado la reacción, lo cual puede requerir de 10 minutos a seis horas, dependiendo del tamaño del recipiente de reacción, etc., el ácido parafinsulfónico y el ácido sulfúrico que le acompaña se neutralizan por medio de un material alcalino adecuado, tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino u otro agente de neutralización adecuado. Tal agente es preferiblemente carbonato de sodio o hidróxido de sodio, aun cuando se pueden emplear hidróxido y carbonato de potasio. En algunos casos son satisfactorios óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc., de metal alcalinotérreo, p.ej., de calcio y de magnesio. Rara vez se pueden emplear hidróxido de amonio o alcanolaminas, excepto en una pequeña parte, debido a que dichos compuestos no tienden a producir una sal fuerte que tenga

propiedades que favorezcan el flujo libre de las composiciones detergentes que los contienen. La neutralización efectuada puede hacerse con un agente neutralizante sustancialmente anhidro, pero se prefiere utilizar soluciones acuosas del mismo, en especial hidróxido de sodio acuoso o carbonato de sodio acuoso, normalmente de alta concentración, p.ej., de 10 a 50%, del hidróxido o carbonato. La neutralización se puede efectuar a la temperatura ambiente, o a otra temperatura de reacción adecuada, no siendo necesario rebajar la temperatura de la neutralización a no ser que se quiera fabricar un producto de color muy claro, lo cual no es usualmente necesario en la fabricación de composiciones detergentes sintéticas para servicio severo. Los tiempos de neutralización pueden ser muy breves, llevándose a cabo dicha operación normalmente dentro de uno a treinta minutos.

Una vez que se ha completado la neutralización, está todavía presente algo de parafina sin reaccionar emulsionada, dióxido de azufre disuelto y agua, pero la parafina no se emulsiona tan fácilmente en las presentes composiciones, que contienen sulfato inorgánico, como sucede en un parafinsulfonato de mayor grado de pureza. De acuerdo con ello, la parafina es separada más fácilmente por disolventes o por la acción del calor, y el método preferido empleado en esta invención

consiste en calentar la mezcla acuosa de parafinsulfonato y sulfato metálico inorgánico a una temperatura que sea lo bastante alta y mantenerla a tal temperatura durante un tiempo suficiente para separar por evaporación el agua, el dióxido de azufre y la parafina. Tal temperatura será usualmente superior a 200°C, y preferiblemente es superior a 300°C, habiéndose encontrado especialmente satisfactoria en muchos casos una temperatura de 340°C. El tiempo de permanencia a la temperatura indicada será desde aproximadamente diez segundos a media hora, después de lo cual se habrá eliminado la mayor parte de las impurezas mencionadas. Tal calentamiento se puede realizar a la presión atmosférica durante al menos una etapa inicial del mismo, en el transcurso de la cual se separan los materiales más volátiles tales como vapor de agua y dióxido de azufre, pero para elevar la temperatura lo suficiente para que se evapore la mayor parte de la parafina será deseable usualmente emplear una presión superior, tal como de 0,7 a 14,1 kg/cm² manom. Una parte de las parafinas y otras impurezas se pueden separar durante la operación de calentamiento, y las impurezas restantes, etc., se separan posteriormente, cuando la mezcla, en forma fluida o líquida, se reduce en tamaño o se convierte en película a fin de llevar una gran parte de la masa de la misma más cerca

de las áreas de vapor o de gas hacia las cuales pueden ser transportadas las impurezas debido a los efectos del calor. La presencia del sulfonato neutralizado y del sulfato inorgánico en el material que está siendo calentado contribuye a hacer posible la elevación de la temperatura sin el empleo de una presión excesiva y, debido a su naturaleza polar, aquéllos contribuyen a la separación de la parafina de cualquier emulsión o compuesto que podría formarse en caso contrario. Asimismo, se evita la separación de ácido sulfúrico con una parte de la parafina o del dióxido de azufre.

Un método preferido de reducción de tamaño de la mezcla neutralizada, que posiblemente contiene todavía algunas impurezas, consiste en la pulverización de la misma en forma de gotitas, aun cuando se puede emplear en su lugar el secado por laminación u otra operación de secado en película delgada. Tal pulverización se puede hacer en una torre de secado por pulverización, la cual se puede hacer trabajar de manera convencional o, preferiblemente, como una torre de refrigeración en la que se solidifican los pequeños glóbulos de la mezcla líquida de parafin-monosulfato - sulfato inorgánico. Así, se pueden emplear boquillas de pulverización o un disco rotatorio de tipo Niro para producir gotitas de la mezcla caliente, las cuales, al caer a lo largo de la torre

y encontrarse con la temperatura ambiente o con aire u
otro gas refrigerados, se solidificarán y, debido a la
presencia del sulfato inorgánico, p.ej., sulfato de so-
dio, darán como resultado un producto de parafin-monosul-
5 fonato constituido por partículas secas que fluyen li-
brenmente. Si existen cualesquiera impurezas remanentes
en un producto pulverizado y enfriado fabricado de tal
manera, puede ser deseable utilizar aire de calentamien-
to para ayudar a la separación de las mismas a medida que
10 las partículas descienden a lo largo de la torre. No obs-
tante, el calentamiento y la evaporación instantánea a
partir de una presión elevada arrastrarán normalmente la
mayor parte de los constituyentes más volátiles, dejan-
do que sólo el parafinsulfonato y el sulfato inorgánico
15 caigan a lo largo de la torre y se solidifiquen a medi-
da que se acercan al fondo de la misma, en el que se
enfrian, preferiblemente a una temperatura inferior a
40°C, y más preferiblemente, poco después de ello, a
aproximadamente la temperatura ambiente.

20 Aunque la pulverización y el paso a través de
una zona de torre de purificación y solidificación son
métodos preferidos para la separación de las impurezas
residuales y dan como resultado partículas de forma y
tamaño deseados (los glóbulos pulverizados son usualmen-
25 te de 0,5 mm a 2,5 mm y el producto resultante está com-

5 prendido por regla general en el intervalo definido
por los tamices de 3,36 a 0,105 mm de abertura, confor-
me a la serie de tamices Normalizados en EE.UU.), pue-
den emplearse también otros medios de producir seccio-
nes de producto suficientemente delgadas para promover
la separación de las impurezas bajo la influencia del
calor, y en tales casos, tales como el secado en tam-
bor, en película, en cinta y en lecho fluidizado, pue-
de ser deseable reducir el tamaño de las partículas a
10 intervalos de tamaño finales útiles en los cuales aqué-
llas sean capaces de fluir libremente. Por fluir libre-
mente se entiende que las partículas no formen terrones
ni se aglutinen y puedan vaciarse con facilidad desde un
recipiente en el que se han vertido cuando se inclina
15 dicho recipiente, de tal modo que aquéllas puedan ser
fácilmente transportadas, almacenadas y empleadas como
alimentación a otras operaciones de elaboración de de-
tergentes. Para hacer que los monosulfonatos fluyan li-
bremente será deseable normalmente que esté presente con
20 ellos aproximadamente 1/3 de la composición total, o más,
de sulfato de sodio o un sulfato inorgánico similar que
favorezca la susceptibilidad de fluir. Si el contenido
de sulfato de sodio no está comprendido dentro del inter-
valo que va desde 25 a 75%, puede añadirse una cantidad
25 adicional de este material antes del calentamiento para

la eliminación de las impurezas o antes de la formación de las gotitas o de la película de pequeña dimensión.

5 Cuando la mezcla sulfonato-sulfato se hace pasar a través de la torre de secado o de refrigeración antes de ser añadida al agitador, la temperatura del aire en dicha torre estará comprendida normalmente dentro del intervalo de 0 a 200°C, y preferiblemente será de 0 a 50°C, al menos en las porciones inferiores de la torre. Por supuesto, si se desea, pueden utilizarse flujos en paralelo, pero normalmente el producto descenderá a lo largo de la torre y la corriente de gas, si existe, se desplazará en contracorriente con el recorrido de las partículas.

15 Una ventaja importante de la presente invención, a saber, la posibilidad de producir una mezcla de agitador que tenga un contenido de sólidos alto o muy alto, deriva de la obtención de un producto monosulfonato-sulfato capaz de fluir o (normalmente) de contenido elevado de sólidos, debido a que en ausencia del sulfato inorgánico el monosulfonato tiende a ser adherente y es preciso añadir agua al mismo a fin de convertirlo en un producto pastoso o capaz de fluir, lo suficientemente fino para que se disuelva o se disperse cuando se
20
25 añade al agitador. Así, la humedad añadida aumenta la

carga de secado en un secador de pulverización u otro dispositivo de secado. Esto disminuye el ritmo de la producción y a veces puede dar como resultado una calidad diferente del gránulo de la composición detergente, comparado con el producido a partir de una mezcla de agitador de contenido de sólidos mayor, en la cual la fluidez del producto que se pulveriza puede mejorarse por inyección de aire. El sulfato inorgánico especialmente si se trata de sulfato de sodio, posee la ventaja adicional de ser hidratable y por esta razón contribuye a la "separación" del agua presente ya en la mezcla, e impide que aquélla constituya una carga para el secado.

Tanto si la mezcla sulfonato-sulfato se añade al agitador para la fabricación de un detergente para servicio severo o para servicio ligero en forma de un sólido constituido por partículas como si se añade en forma líquida, una consideración importante es que aquélla debe tener un contenido de humedad comparativamente bajo, p.ej., un contenido usualmente menor del 5% de humedad y preferiblemente menor del 1,5% de humedad y, por consiguiente, no debe incrementar el contenido de humedad del agitador. Esto permite que la mezcla del agitador tenga un elevado contenido de sólidos y sea más fácilmente convertible en una forma constituida por partículas que fluyan libremente mediante secado por pulveri-

zación o un procedimiento análogo. Preferiblemente, el contenido de sólidos de la mezcla del agitador es al menos 50%, y más preferiblemente es de 60 a 80%, realizándose las operaciones del modo más preferible con contenido de sólidos comprendido aproximadamente entre 65 y 75%. La mezcla del agitador se halla normalmente a una temperatura de 60 a 95°C durante el mezclado y antes del secado por pulverización u otra operación de secado. Su composición será usualmente de 5 a 40% del parafin-monosulfonato, de 5 a 40% del sulfato, de 0 a 20% de un detergente orgánico sintético auxiliar seleccionado del grupo constituido por detergentes aniónicos y detergentes no iónicos (con tal que no más del 5% sea de detergente no iónico), de 5 a 65% de mejorador del detergente orgánico sintético y de 20 a 40% de agua. La proporción en peso de parafin-monosulfonato de sodio a sulfato de sodio será aproximadamente de 1:2 a 3:1, preferiblemente de 2:1, y la sal mejoradora se seleccionará preferiblemente del grupo constituido por tripolifosfato pentasódico, pirofosfato tetrasódico, nitrilotriacetato trisódico, carbonato de sodio y silicato de sodio que tenga una proporción $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ comprendida dentro del intervalo de 1:1,6 a 1:2,8, o mezclas de los mismos.

De los detergentes orgánicos sintéticos anió-

cos, los preferidos serán los productos de sulfonación o sulfatación de restos lipófilos orgánicos, preferiblemente en forma de sal soluble tal como las sales de sodio, de potasio, de amonio o las sales de alcanolamonio inferior, p.ej., las sales de trietanolamina. Normalmente, estos materiales son alcoholes, ácidos, monoglicéridos, etoxilatos, etc., todos ellos grasos superiores sulfatados o sulfonados, pero pueden derivarse también de bases aromáticas, p.ej., de alcohol-aril-sulfonatos en los que el grupo alcoholo es superior y lineal y el arilo es fenilo, alcoholo medio fenil-polietoxi-sulfatos, etc. En tales compuestos, el grupo alcoholo o alcohol-aromático contendrá normalmente de 10 a 20 átomos de carbono, siendo por regla general los alcoholos grasos superiores de 12 a 18 átomos de carbono y los alcoholos medios de 7 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de los detergentes aniónicos se pueden citar los siguientes: sulfatos de alcoholos grasos superiores, p.ej., laurilsulfato de trietanolamina, palmitilsulfato de sodio; sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos superiores, p.ej., sulfato de monoglicérido de ácidos grasos de aceite de coco y sodio; alcohol-bencenosulfonatos superiores lineales, p.ej., dodecil-bencenosulfonato sódico lineal; α -olefinsulfonatos, p.ej., tales como los productos de sulfonación obtenidos haciendo reaccionar SO_3 (p.ej., SO_3 gaseoso) con una olefina, tal

como una α -olefina, de 8 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 12 a 20 átomos de carbono, tales como en una proporción SO_3 :olefina de aproximadamente 1:1, pudiendo ser los olefinsulfonatos principalmente alquénil-sulfonatos, o hidroxialcano-sulfonatos, siendo generalmente mezclas de estos dos tipos de materiales junto con proporciones menores de disulfonatos; etoxilato-sulfonatos de alcoholes grasos superiores, p. ej., lauril-trietoxi-sulfato de sodio lineal; y sarcosinatos de acilo graso superior, p.ej., lauroil-sarcosida de potasio. Entre los compuestos no iónicos puede mencionarse: Pluronic[®], los cuales son copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, de cadenas terminadas normalmente con propilenglicol; Ucons[®], polímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno; Igepals[®], p.ej., nonil-fenil-poli-etoxi-etanoles; y éteres de alcohol graso superior de poli-alcoholes grasos superiores alcoxi-lados inferiores, p.ej., poli-etoxilato de alcohol laurílico que contiene 10 moles de óxido de etileno por mol.

Quando está presente un detergente orgánico sintético aniónico auxiliar o una mezcla de los mismos con el parafin-monosulfonato, la proporción de detergente auxiliar será normalmente al menos de 2% ó preferiblemente al menos de 5% de la fórmula total, siendo preferida una proporción comprendida entre el 10% y un máximo

de aproximadamente 20%. Análogamente, cuando están presentes uno o varios detergentes no iónicos, se utilizará al menos 1% normalmente, pero rara vez más de 6% del mismo, debido a problemas de apariencia plumosa y en muchos casos se impondrá un máximo de 3% para evitar pérdidas en la torre debidas a la apariencia plumosa, pudiendo añadirse posteriormente cantidades mayores. Ambos tipos de detergentes auxiliares se pueden emplear juntos, y en tales combinaciones normalmente se encontrará en mayor proporción el detergente aniónico.

Descripciones más detalladas de los detergentes aniónicos y no iónicos mencionados y otros de estas clases se pueden encontrar en el texto Surface Active Agents and Detergents, Vol. II, páginas 25 a 138, por Schwartz, Perry y Berch (1958, Interscience Publishers) y en Detergents and Emulsifiers Annual, de McCutcheon (para los años 1969 y 1970).

Los mejoradores de los detergentes sintéticos serán normalmente sales inorgánicas pero, como se ha mencionado anteriormente, se pueden emplear también útilmente, en caso de que estén permitidos, compuestos orgánicos tales como los nitrilotriacetatos y los etilendiamintetraacetatos, en los cuales el ion formador de la sal es un metal tal como sodio. Las sales mejoradoras contribuyen también a hacer que el producto fluya libremente, siendo sumamen-

te útiles a este respecto los carbonatos y los fosfatos. Si se desea, pueden emplearse también mejoradores suplementarios tales como boratos, citratos, gluconatos, iminodiacetatos, succinatos, etc.

5 Pueden incluirse en la mezcla del agitador diversos materiales coadyuvantes tales como los destinados a aportar color o perfume al producto, espesantes, agentes dispersantes, agentes de suspensión de la suciedad, agentes espumantes, bactericidas, fungicidas, emolientes, 10 ingredientes de "crema fría", tampones, iones que aportan dureza, agentes blanqueantes, enzimas, suavizadores de los tejidos, agentes antiestáticos, etc. Tales coadyuvantes son bien conocidos en la técnica y, como no forman una parte crítica de la presente invención, no se 15 describirán aquí con detalle. Por regla general, los porcentajes de coadyuvantes serán limitados en estas composiciones, y normalmente el producto final no contendrá más de 15% de coadyuvantes totales, y preferiblemente ninguno de los coadyuvantes estará presente en una 20 proporción superior al 2%.

La mezcla de agitador de contenido elevado de sólidos se puede mezclar durante un período de tiempo suficiente para hacerla suave y capaz de ser pulverizada a través de boquillas de pulverización u otros dispositivos para la producción de secciones delgadas de la 25

misma. Por regla general, el mezclado se lleva a cabo durante un período de tiempo comprendido entre dos minutos y dos horas, preferiblemente durante aproximadamente 5 a 30 minutos. La temperatura de la mezcla del agitador, comprendida preferiblemente dentro del intervalo de 60° a 95°C, será lo bastante alta para que la mezcla sea fluida y capaz de ser descargada por pequeñas boquillas de pulverización o mediante un atomizador de disco pulverizador a la presión empleada, la cual, en el caso de las boquillas de pulverización (y del disco rotatorio, en algunas aplicaciones) puede ser de 3,51 a 49,2 kg/cm². Por supuesto, si se va a mezclar aire con el material que se pulveriza, dicho aire deberá encontrarse también a la misma presión. Después de ser descargada de la boquilla de pulverización u otro dispositivo de reducción de tamaño, la mezcla del agitador se deja caer gota a gota o se hace pasar de cualquier otro modo a través de aire de secado a una temperatura de 200 a 400°C (se puede utilizar secado en contracorriente o en paralelo). Los tiempos de secado, calculados, pueden ser de un segundo a cinco minutos, pero usualmente no estarán fuera del intervalo de diez segundos a dos minutos. Por supuesto, cuando se emplean mecanismo de secado equivalentes, es permisible cierta modificación en el tiempo de secado.

Después de pulverizar las partículas a fin de

lograr una dimensión mínima de las mismas comprendida dentro del intervalo de 0,5 a 2,5 mm, y de dejar que las mismas caigan a lo largo de la torre, se enfrían las partículas, preferiblemente por medio de una corriente de aire de enfriamiento, en el fondo de la torre, hasta una temperatura lo bastante baja para que aquéllas puedan fluir libremente cuando se sacan de la torre. Preferiblemente, tal enfriamiento se hace hasta una temperatura inferior a 75°C, y poco tiempo después del enfriamiento en la torre el producto se enfría ulteriormente a la temperatura ambiente. El producto resultante es un detergente de lavandería para servicio severo constituido por partículas, que comprende de 5 a 35% de parafin-mono sulfonatos de sodio mixtos de 16 a 18 átomos de carbono (aproximadamente 50, de cada uno), de 10 a 25% de sulfato de sodio, de 20 a 60% de sal mejoradora, y de 0,1 a 10% de humedad, y tiene una distribución normal de tamaños de partícula comprendida dentro del intervalo de los tamices de 0,105 mm a 3,36 mm de abertura de malla. El producto obtenido contiene menos de 1% de parafinas sin reaccionar y preferiblemente menos de 0,1% de las mismas. El contenido de dióxido de azufre es despreciable. Cuando está presente un detergente auxiliar o una mezcla de detergentes auxiliares, el contenido de los mismos estará comprendido normalmente entre el 2 y 25% del producto.

Para economizar las parafinas y el dióxido de azufre separados de la mezcla de sulfonato y sulfato neutralizada, estos materiales se recirculan a otra etapa de sulfoxidación o sulfonación y se emplean para producir una cantidad adicional de detergente de parafin-mono sulfonato. El dióxido de azufre se puede recuperar también, utilizando un lavador de gases adecuado. Por la reacción de purificación se economiza un peso de parafina (no sulfonada) que corresponde a una proporción comprendida entre el 1 y el 10% del peso de monosulfonato producido, y se recupera de 0,1 a 5% (sobre la misma base) de dióxido de azufre. Tales economías contribuyen a hacer el procedimiento de fabricación económicamente competitivo, y ayudan también a evitar los problemas de contaminación y eliminación, ya que de lo contrario estos materiales se habrían arrojado eventualmente a la atmósfera o habrían tenido que ser eliminados con el agua de lavado que contiene la composición del detergente sintético, después de su empleo.

Los ejemplos que siguen ilustran pero no limitan la invención. A no ser que se indique otra cosa, todas las partes son partes en peso, y todas las temperaturas están expresadas en °C.

EJEMPLO 1

Una mezcla de aproximadamente 50% de cada uno de los tipos de parafinas C_{16} y C_{18} , se calienta a una

temperatura de 35°C, a la cual las parafinas se encuentran en forma líquida. A través de la sustancia reaccionante líquida se borbotea una proporción estequiométrica de dióxido de azufre, en presencia de una proporción estequiométrica de aire (dos moles y medio mol de O₂, respectivamente) bajo la influencia de cantidades iniciadoras de la reacción de ozono y luz ultravioleta. Al cabo de aproximadamente una hora se ha obtenido una conversión suficiente, por lo que el producto se retira de la zona de reacción que contiene el ácido parafin-monosulfónico y ácido sulfúrico en una proporción en peso de aproximadamente 2:1, con ácido parafin-disulfónico en la proporción de aproximadamente 10% del peso del ácido monosulfónico. Sin reducir la temperatura de la mezcla de reacción (la exotermia se contrarresta durante la reacción enfriando para mantener aproximadamente 35°C) y en presencia de un medio refrigerante para mantener la temperatura dentro del intervalo de 25 a 60°C, se añade lentamente una proporción estequiométrica de hidróxido de sodio, en forma de solución al 50%, durante un período de aproximadamente 15 minutos para neutralizar el ácido parafin-disulfónico y el ácido sulfúrico, produciéndose parafin-monosulfonato de sodio y sulfato de sodio, junto con agua de neutralización. Alternativamente, la neutralización se puede hacer también continuamente en lugar de por cargas, proporcio-

nando de modo continuo cantidades estequiométricas de ácidos parafinsulfónicos e hidróxido de sodio a una corriente de recirculación de parafin-monosulfonato de sodio que se mantiene a una temperatura comprendida entre 30 y 50°C, preferiblemente a aproximadamente 40°C. El producto obtenido contiene también aproximadamente 5% de parafina sin reaccionar parcialmente emulsionada y aproximadamente 1% de dióxido de azufre disuelto. La mezcla neutralizada se calienta después a 335°C. Durante la primera parte del calentamiento se escapan proporciones sustanciales de dióxido de azufre y agua, y durante la última parte, a una presión de aproximadamente 3,51 kg/cm², la parafina contenida se calienta por encima de su punto de ebullición a la presión atmosférica de tal modo que aquélla se vaporizará instantáneamente cuando se reduzca la presión, con tal que la temperatura no descienda inicialmente tanto que la parafina pueda llegar a solidificarse en el producto.

Después de calentar a la temperatura elevada, se pulveriza la mezcla sulfonato-sulfato a través de boquillas para dar partículas de tamaños comprendidos dentro del intervalo de 0,5 a 2,5 mm de diámetro, y los glóbulos producidos se dejan caer a lo largo de una torre de refrigeración, en la cual pasan a través de aire más frío y se encuentran con una corriente de aire frío en el fon-

do de la torre, que tiene una temperatura de aproximada-
mente 20°C, lo cual hace que la temperatura de los gló-
bulos descienda a aproximadamente 40°C. En la pulverización
inicial, en que las gotitas pulverizadas permanecen toda-
5 vía a una temperatura superior al punto de ebullición de
las parafinas, las parafinas que no han reaccionado se
arrastran por barrido fuera de la torre de refrigeración
en el extremo superior de la misma por medio de una co-
rriente de aire y/o vacío, y se recuperan y hacen volver
10 a otro procedimiento de sulfonación o sulfoxidación con
objeto de producir una cantidad adicional de ácido parafin-
-monosulfónico. (El dióxido de azufre previamente separa-
do se recupera por medio de un lavador de gases, y se hace
volver también a tal reacción.). Incluso si las partículas
15 de parafina se solidifican por contacto con gas en la to-
rre después de haberse separado de las gotitas líquidas
por vaporización, tales pequeñas partículas sólidas se
separan en el extremo superior de la torre. Tal separa-
ción no se efectúa tan fácilmente cuando la mezcla sulfo-
20 nato-sulfato no se vaporiza instantáneamente a una presión
más baja a medida que se producen las pequeñas gotitas. Ob-
sérvese que el gas de protección de N₂ mantenido sobre el
sulfonato durante el calentamiento, preferiblemente no se
pulveriza con el líquido, sino que se retiene y vuelve a
25 utilizarse.

Si alguno de los productos solidificados que se separan del fondo de la torre queda fuera de los tamaños de partícula deseados, de 3,36 a 0,105 mm, las partículas menores se pueden recircular a la torre de enfriamiento mezclándolas con agente de neutralización para la neutralización de mezclas ácido sulfónico-ácido sulfúrico adicionales, o bien se pueden reducir de tamaño por técnicas convencionales. El producto obtenido fluye libremente, debido en gran parte a su contenido de sulfato de sodio, y el sulfato de sodio se apodera de cualquier cantidad de agua presente en forma de hidrato, aumentando la capacidad de fluir. El producto puede almacenarse y utilizarse en un momento oportuno cuando la composición de detergente de la que forma parte se está fabricando, o bien puede transportarse directamente a agitadores para la fabricación de detergentes secados por pulverización. En cualquier caso, su contenido de humedad, usualmente de 0 a 5%, preferiblemente de aproximadamente 1,5%, hace posible que el mismo sea empleado como componente esencialmente sólido en la mezcla del agitador, elevando el contenido de sólidos de la mezcla que de lo contrario sería menor, debido al empleo de soluciones acuosas de algunos componentes del mismo, p.ej., detergentes y mejoradores. En tanto que podría emplearse una pasta fluida o una solución de parafinsulfonato en ausencia del sulfato de sodio, a

fin de hacer posible que el parafinsulfonato se disuelva sin gelificación, sin aterronamiento o sin que se creen secciones heterogéneas de cualquier otro tipo en el producto, con la mezcla seca constituida por partículas de sulfato de sodio y parafin-monosulfonato de sodio puede conseguirse una disolución satisfactoria sin un aterronamiento excesivo, y el contenido de humedad de la mezcla es menor.

Manteniendo el agitador a una temperatura de aproximadamente 85°C, se añaden al mismo cantidades de parafin-monosulfonato de sodio, sulfato de sodio, tripolifosfato pentasódico, carboximetilcelulosa sódica y silicato de sodio de una proporción $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2,4, para producir una mezcla que contiene 15% de parafin-monosulfonato de sodio, 2% de disulfonatos y otros parafin sulfonatos superiores correspondientes, 2% de carboximetilcelulosa sódica, 5% de sulfato de sodio (con el monosulfonato), 10% de sulfato de sodio adicional, 34% de tripolifosfato pentasódico, 2% de colorantes, bactericidas, fungicidas, estabilizadores, abrillantadores ópticos y cualesquiera otros coadyuvantes diversos, si se desea, así como 34% de agua. El agua está usualmente presente en el agitador con algunos de los coadyuvantes, con el silicato de sodio y como agua de hidratación en la sal mejoradora. Si se precisa más agua para

contribuir a la dispersión de los materiales de la mezcla del agitador, puede añadirse aquella, pero cuando no sea preciso es preferible omitirla a fin de mantener alto el contenido de sólidos en la mezcla del agitador.

5 El orden de adición de los diversos materiales al agitador no es crítico, con tal que esté presente inicialmente una cantidad suficiente de agua. Así, a una solución acuosa de sulfato de sodio con 40% de sólidos pueden añadirse diversas soluciones colorantes, bactericidas y coadyuvantes, exceptuando la carboximetilcelulosa sódica, seguido ello por la adición del tri
10 polifosfato de sodio, que puede ser hidratado, y de la mezcla sulfonato-sulfato. Normalmente, y en el caso presente, se añade en último lugar la carboximetilcelulosa
15 sódica, dispersada y disuelta parcialmente en agua. Como el contenido en parafina del parafinsulfonato se ha reducido desde aproximadamente 5% a aproximadamente 0,5% y en la mezcla del agitador se ha reducido a aproximadamente 0,05% y el contenido en dióxido de azufre se ha
20 modificado desde aproximadamente 1% en los ácidos mezclados hasta una cantidad despreciable, menor de 100 partes por millón en el parafin-monosulfonato y menor de 10 partes por millón en la mezcla del agitador, estos materiales no interfieren con las características deseadas
25 de los productos.

Después del tratamiento en el agitador durante aproximadamente 15 minutos, como tiempo total en el que se incluyen los tiempos de adición de los diversos componentes, a una temperatura de 85° a 90°C, se pulveriza la mezcla del agitador a través de boquillas de pulverización en una torre de secado por pulverización en contracorriente, utilizando una presión de 28,1 kg/cm² en las boquillas y pulverizando en glóbulos dentro del intervalo de diámetros de 0,5 a 2,5 mm. Se emplea aire de secado a una temperatura de entrada de 350°C y a una temperatura de salida de 90°C, y el tiempo de secado medio de las partículas en el secador de pulverización es de 40 segundos. Los productos se enfrían en el fondo de la torre por medio de una corriente de aire de enfriamiento de tal modo que la temperatura de los gránulos secados por pulverización desciende a aproximadamente 75°C cuando los mismos se retiran de la torre, enfriándose los gránulos durante el tratamiento posterior a aproximadamente 38°C. Se encuentra que el aire que se incorpora a la mezcla del agitador que se pulveriza para facilitar la atomización contribuye a producir glóbulos uniformes, de secado rápido, que tienen una densidad aparente baja satisfactoria, de aproximadamente 0,2 a 0,4 g/ml, en el intervalo de tamaños de partícula obtenido, comprendido entre 3,36 y 0,105 mm. El pro-

ducto se tamiza para separar cualesquiera materiales de tamaño excesivamente grande y excesivamente pequeño, y los de tamaño excesivamente grande se reducen en tamaño y se mezclan con otros productos producidos posteriormente, mientras que los materiales de tamaño excesivamente pequeño se recirculan de nuevo a la mezcla del agitador. Como podría esperarse, el producto secado por pulverización fabricado arroja aproximadamente los mismos resultados de análisis que la mezcla del agitador, en base seca, conteniendo 22% de parafin-monosulfonato de sodio, 3% de parafin-disulfonatos y otros parafinsulfonatos superiores correspondientes, 3% de carboximetilcelulosa sódica, 20% de sulfato de sodio, 3% de diversos coadyuvantes, 44% de tripolifosfato pentasódico y 5% de agua. El producto es un detergente de lavandería para servicio severo que fluye libremente, que limpia satisfactoriamente la ropa sucia en una máquina lavadora automática y deja dicha ropa blanca y con aspecto brillante, tanto si los productos textiles son de algodón, como se se trata de tejidos de planchado permanente o de tejidos sintéticos tales como nylon, Dacron[®] y mezclas poliéster-algodón de diversas clases.

Cuando, en lugar de parafin-monosulfonato fabricado por el procedimiento Hoechst, se emplea alcanosulfonato fabricado por la reacción de alquenos de lon-

gitudes de cadena semejantes a las parafinas arriba descritas, con bisulfito, el procedimiento transcurre esencialmente del mismo modo y el producto obtenido es también un detergente útil para servicio severo.

5 Este es también el caso cuando en ambos productos considerados se reemplaza el mejorador de tripolifosfato pentasódico por una mezcla de tal material con nitrilotrigetato trisódico, en partes iguales. Análogamente, cuando se modifican los contenidos del ingrediente o ingredientes activos de tal modo que sean 30%, 15% y 10% en el producto final y cuando las concentraciones de los mejoradores se modifican dentro del intervalo de 20 a 60% (20%, 35% y 60%), se obtienen detergentes integrales satisfactorios. Por supuesto, cuanto mayores son los contenidos en ingrediente activo y mejoradores, tanto más potente es el detergente.

10 Cuando se modifica el procedimiento de tal modo que el calentamiento de la mezcla sulfonato-sulfato se efectúa a 300°C y la disminución de tamaño de la misma consiste en obtener una película de 0,5 mm de espesor, que se extiende sobre un secador de tambor, el producto resultante, cuando se enfría subsiguientemente y se disgrega en piezas suficientemente pequeñas para que se puedan mezclar, es también útil para la producción de mezclas de agitador de alto contenido de sólidos des-

tinadas al secado posterior por pulverización. Asimismo, en tales procedimientos se puede efectuar el secado por pulverización con un atomizador de disco rotatorio y flujo en paralelo en la torre de secado.

5

10

En caso de que las propiedades de flujo del producto no sean tan satisfactorias como sería de desear, éste puede tratarse posteriormente por adición de agentes mejoradores del flujo tales como talcos, silicatos de aluminio, silicatos de aluminio y magnesio, etc., usualmente en un tambor giratorio. Asimismo, si se desea, se pueden incorporar en tales puntos detergentes no iónicos adicionales, junto con perfumes inestables al calor y otros constituyentes sensibles al secado.

15

20

25

En modificaciones del experimento se añaden detergentes aniónicos y no iónicos en el agitador en lugar de una parte del parafin-monosulfonato de sodio. Así, un tal producto contiene 15% de parafin-monosulfonato sódico, 5% de dodecibencenosulfonato de sodio lineal y 2% de Neodol 45-11, siendo el último un producto de condensación de un alcohol graso superior con óxido de etileno, siendo la proporción molar de óxido de etileno a alcohol graso superior de 14 a 15 átomos de carbono aproximadamente 11:1. Este detergente es esencialmente equivalente al basado en 22% del parafin-monosulfonato de sodio, pero posee las ventajas adicionales de lavado

en agua fría y las propiedades de menor formación de espuma atribuibles al componente no iónico. Se pueden añadir agentes reductores de la espuma adicionales.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, pero
en lugar de producir la mezcla de parafin-sulfonato - sul-
fato de sodio en forma constituida por partículas que
fluyen libremente después de enfriar la mezcla purifi-
cada de aquéllos, la mezcla de alta temperatura, a apro-
ximadamente 335°C, se descarga directamente en el agi-
tador a través de boquillas de pulverización, contri-
buyendo al calentamiento de la mezcla del agitador en el
interior de éste. Por lo demás se sigue esencialmente
el mismo procedimiento, y el producto obtenido no puede
distinguirse del producto del Ejemplo 1.

15 En modificaciones de este experimento, la mez-
cla de alta temperatura de sulfonato y sulfato se enfría
al menos parcialmente y se incorpora luego como el com-
ponente ingrediente activo-carga de un detergente líqui-
do basado en parafin-monosulfonato. En una variación
20 más, se mezcla aquélla con ingredientes secos para for-
mar polvos detergentes granulados que tengan esencial-
mente las mismas formulaciones que las del Ejemplo 1.
Tales productos son también detergentes útiles, pero los
25 polvos no poseen propiedades de flujo tan satisfactorias

como los gránulos secados por pulverización del ejemplo 1, y requieren la adición de un agente mejorador de flujo tal como talco o un material similar para evitar la pegajosidad.

5

EJEMPLO 3

Se siguen los procedimientos del Ejemplo 1, con la excepción de que no se añade nada de sulfato de sodio adicional (excepto el producido durante la neutralización de la mezcla ácido sulfónico-ácido sulfúrico). En lugar de ello, se incluye más tripolifosfato pentasódico u otro mejorador. El producto obtenido fluye libremente de un modo tan satisfactorio como el del Ejemplo 1, y es un detergente excelente. En una modificación de este experimento, se añade ácido sulfúrico libre adicional, ácido residual procedente de otras secciones de la instalación de fabricación de detergentes, junto con la mezcla ácido sulfónico-ácido sulfúrico y se neutraliza con ella, obteniéndose un producto rico en sulfato de sodio, el cual se formula después con los restantes constituyentes para producir un detergente secado por pulverización como el del Ejemplo 1. Las propiedades de tal producto son las mismas que las del producto del Ejemplo 1. Análogamente, cuando se sustituye una cierta proporción del sulfato de sodio, p.ej., el 20% del mismo, por sulfato de potasio utilizando hidróxido

10

15

20

25

de potasio en la operación de neutralización, se obtiene un producto ligeramente más soluble, pero por lo demás las propiedades de detergencia no se ven afectadas sustancialmente. Este es también el caso cuando en
5 lugar de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio se emplean carbonato de sodio y carbonato de potasio como agentes neutralizantes, y en algunos casos se puede utilizar también cierta proporción del bicarbonato correspondiente.

10 Se ha descrito la invención con respecto a diversos ejemplos y realizaciones específicas de la misma, pero aquella no debe considerarse limitada a éstos, dado que es evidente que los expertos en la técnica podrán utilizar sustitutos y equivalentes sin apartarse
15 del espíritu o alcance de la invención.

- REIVINDICACIONES -

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 que se
20 recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de una composición detergente que contiene un parafinsulfonato y un sulfato inorgánico, que comprende producir un ácido parafinsulfónico o una mezcla de ellos por una reacción que produce también ácido sulfúrico y da como resultado dióxido de azufre y parafina libre presentes en la mezcla de ácidos, neutralizar el ácido parafinsulfónico y el ácido sulfúrico acompañante con un hidróxido o carbonato alcalino, elevar la temperatura de la mezcla neutralizada, que contiene el agua de la neutralización, parafina sin reaccionar y dióxido de azufre, a un valor suficientemente alto y mantener la mezcla a tal temperatura durante un tiempo suficiente para separar por vaporización el agua, el dióxido de azufre y la parafina, convertir el producto restante en una forma tal que una de las dimensiones del mismo sea lo bastante pequeña para que a la temperatura elevada el agua, el dióxido de azufre y la parafina residuales se separan de aquél, si existen, mientras que el producto se encuentra en un estado líquido o fluido, y mezclar la mezcla de parafinsulfonato y sulfato inorgánico en tal estado líquido con otros constituyentes de la composición detergente en un medio acuoso de tal modo que la mezcla producida tenga un contenido elevado de sólidos, y secar tal mezcla y convertirla en forma de partículas sólidas que fluyen

libremente.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de ácido parafinsulfónico y ácido sulfúrico se produce haciendo reaccionar una mezcla de parafinas de 16 a 18 átomos de carbono con dióxido de azufre en una reacción de sulfoxidación en presencia de un iniciador para tal reacción a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente -50°C a +60°C, la neutralización del ácido se hace con hidróxido de sodio acuoso, la temperatura a la que se eleva la mezcla neutralizada es superior a 300°C y se mantiene dicha mezcla a tal temperatura durante un periodo de aproximadamente diez segundos a media hora, la mezcla resultante, que contiene parafin-monosulfonatos de sodio mixtos y sulfato de sodio en una relación en peso de aproximadamente 2:1, se pulveriza a una temperatura de al menos 300°C en forma de gotitas, teniendo dichas gotitas diámetros comprendidos dentro del intervalo de 0,5 milímetros a 2,5 mm, y las partículas resultantes se añaden a una mezcla de agitador de otros constituyentes de composición detergente que tiene de 65 a 75% de sólidos y tiene una composición que, al secarse, da lugar a un producto final que contiene desde 10 a 40% de sulfato de sodio, 20 a 60% de sal mejoradora de detergencia seleccionada del grupo constituido por tripolifosfato pentasódico, piro-

fosfato tetrasódico, nitrilotriacetato trisódico, carbonato de sodio y silicato de sodio de una proporción en peso $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ comprendida dentro del intervalo de 1:1,6 a 1:2,8 y 0,1 a 10% de humedad, se seca por pulverización dicha mezcla de agitador en aire de secado a una temperatura de 200 a 400°C para producir partículas comprendidas dentro del intervalo definido por los tamices de 0,105 a 3,36 mm de abertura de malla, después de lo cual las partículas se enfrían a una temperatura inferior a 40°C para producir una composición detergente integral que fluye libremente, y la parafina sin reaccionar y el dióxido de azufre, separados por calentamiento después de la neutralización del ácido parafinsulfónico y el ácido sulfúrico, se recirculan y se utilizan como sustancias reaccionantes en una sulfoxidación subsiguiente de parafina.

3ª.- Un procedimiento para la fabricación de una composición detergente.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu
Pop. Poder.

