



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 226**

51 Int. Cl.:
C11D 11/04 (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02795170 .6**
96 Fecha de presentación : **12.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1456340**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos que contienen adyuvantes.**

30 Prioridad: **21.12.2001 DE 101 63 603**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Rähse, Wilfried;**
Orlich, Bernhard y
Weber, Henriette

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos que contienen adyuvantes.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos que contienen adyuvantes así como a granulados de tensioactivos o bien a mixturas especiales.

10 Aún cuando la síntesis económica de los tensioactivos aniónicos de color claro constituye, en la actualidad, un estado asegurado del conocimiento técnico, a la hora de la obtención y de la elaboración de tales tensioactivos se presentan problemas desde el punto de vista de la aplicación industrial. De este modo, los tensioactivos aniónicos se obtienen en su forma ácida en el transcurso del procedimiento de obtención y tienen que transformarse en sus sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos con agentes de neutralización adecuados.

15 Esta etapa de neutralización puede llevarse a cabo con soluciones de hidróxidos alcalinos o bien con sustancias alcalinas sólidas, especialmente con el carbonato de sodio. A la hora de la neutralización con álcalis acuosos, las sales tensioactivas se presentan en forma de preparaciones acuosas, pudiéndose ajustar el contenido en agua en el intervalo comprendido entre aproximadamente un 10 y un 80% en peso y, de manera especial, en el intervalo comprendido entre aproximadamente un 35 y un 60% en peso. Los productos de este tipo tienen una característica pastosa hasta susceptible de ser cortada a temperatura ambiente, con lo que se limita o incluso se pierde por completo la aptitud a la fluencia y al bombeo de tales pastas ya en el intervalo de aproximadamente un 50% en peso de sustancia activa de tal manera, que a la hora de la elaboración ulterior de tales pastas, especialmente a la hora de su incorporación en mezclas de productos sólidos, por ejemplo en agentes de lavado y de limpieza sólidos, se presentan problemas considerables. Por lo tanto constituye una necesidad antigua poder poner a disposición tensioactivos aniónicos para agentes de lavado en forma seca, especialmente esparcible. En realidad se consigue también la obtención de polvos o de granulados de tensioactivos, esparcibles, especialmente de aquellos constituidos por los sulfatos de los alcoholes grasos (FAS) según la tecnología de secado tradicional, por ejemplo en la torre de pulverización. En este caso, se observan, sin embargo, graves limitaciones puesto que las preparaciones obtenidas son frecuentemente higroscópicas, forman grumos por absorción de agua procedente del aire durante el almacenamiento e incluso tienen tendencia a la formación de grumos en el producto acabado que constituye el agente de lavado.

30 Se presentan dificultades comparables o de otro tipo a la hora de la transformación de las formas acuosas de las preparaciones, especialmente en forma de pasta de un gran número de otros compuestos tensioactivos con actividad de lavado y de limpieza para obtener los productos sólidos estables al almacenamiento. A título de otros ejemplos de compuestos tensioactivos aniónicos en la química de grasas deben citarse los conocidos ésteres de metilo de los ácidos sulfograsos (los metiléstersulfonatos de los ácidos grasos, MES), que se preparan mediante la α -sulfonación de los ésteres de metilo de los ácidos grasos de origen vegetal o animal preponderantemente con 10 hasta 20 átomos de carbono en la molécula del alcohol graso y subsiguiente neutralización para dar las monosales, especialmente para dar las sales alcalinas correspondientes. Mediante la disociación del éster se forman, a partir de los mismos, los correspondientes ácidos sulfograsos o bien sus disales, que tienen propiedades importantes en la tecnología del lavado y de la limpieza así como las mezclas formadas por las disales y por las monosales de los ésteres de metilo de los ácidos sulfograsos. Finalmente puede plantear problemas también el secado de una pasta acuosa de las sales alcalinas de los jabones con actividad de lavado y/o de las pastas de ABS.

45 Una alternativa al secado por pulverización de las pastas tensioactivas está constituida por la granulación. Del mismo modo existe en la literatura de patentes un amplio estado de la técnica relativo a la obtención sin torre (Non-Tower) de agentes de lavado y de limpieza. Muchos de estos procedimientos parten de la forma ácida de los tensioactivos aniónicos puesto que esta clase de tensioactivos representa, desde el punto de vista cuantitativo, la mayor parte de las sustancias con actividad de lavado y los tensioactivos aniónicos se obtienen en el transcurso de su obtención en forma de los ácidos libres, que tienen que neutralizarse para dar las sales correspondientes.

50 De este modo, la solicitud de patente europea EP-A-0 678 573 (Procter & Gamble) describe un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos desparramables con pesos a granel por encima de 600 g/l, en el que se hacen reaccionar ácidos tensioactivos aniónicos con un exceso de agente de neutralización para dar una pasta con al menos un 40% en peso de tensioactivo y esta pasta se mezcla con uno o varios polvos, uno de los cuales al menos tiene que ser secado por pulverización, y que contiene el polímero aniónico y el tensioactivo catiónico, pudiéndose secar de manera opcional el granulado formado. Esta publicación reduce ciertamente la proporción de los granulados secados por pulverización en los agentes de lavado y de limpieza pero, sin embargo, no evita por completo el secado por pulverización.

60 La solicitud de patente europea EP-A-0 438 320 (Unilever) divulga un procedimiento, que se realiza por tandas, para la obtención de granulados de tensioactivos con pesos a granel por encima de los 650 g/l. En este caso, se combina una solución de un producto inorgánico, alcalino, en agua con adición eventual de otros productos sólidos, con los ácidos tensioactivos aniónicos y se granula en un mezclador/granulador de alta velocidad con un aglutinante líquido. La neutralización y la granulación se llevan a cabo ciertamente en el mismo aparato, pero en etapas del procedimiento separadas entre sí, de manera que el procedimiento únicamente puede llevarse a cabo por tandas.

65 Se conoce por la solicitud de patente europea EP-A-0 402 112 (Procter & Gamble) un procedimiento en continuo de neutralización/granulación para la obtención de granulados FAS y/o ABS a partir de los ácidos, en el que los ácidos

ABS se neutralizan con NaOH al 62% al menos y, a continuación, se granula, bajo adición de productos auxiliares, por ejemplo alcoholes etoxilados o alquifenoles o de un polietilenglicol, que funde por encima de los 48,9°C, con un peso molecular comprendido entre 4.000 y 50.000.

5 La solicitud de patente europea EP-A-0 508 543 (Procter & Gamble) cita un procedimiento en el que se neutraliza un ácido tensioactivo con un exceso de álcali para dar una pasta de tensioactivo al 40% en peso como mínimo que, a continuación, se acondiciona y se granula, llevándose a cabo una refrigeración directa con hielo seco o con nitrógeno líquido.

10 Los procedimientos de neutralización en seco, en los cuales se neutralizan los ácidos sulfónicos y se granulan, han sido divulgados en la publicación EP 555 622 (Procter & Gamble). Según las enseñanzas de esta publicación, la neutralización de los ácidos tensioactivos aniónicos tiene lugar en un mezclador de alta velocidad mediante un exceso de agente de neutralización finamente dividido con un tamaño medio de las partículas por debajo de 5 μm .

15 Un procedimiento similar, que se lleva a cabo también en un mezclador de alta velocidad y en el cual sirve como agente de neutralización el carbonato de sodio molido con una tamaño comprendido entre 20 y 20 μm , se describe en la publicación WO 98/20104 (Procter & Gamble).

20 También se describen en la publicación EP 265 203 (Unilever) mezclas de tensioactivos, que se pulverizan a continuación sobre absorbentes sólidos y que, de este modo, proporcionan composiciones de agentes de lavado o bien componentes. Las mezclas de tensioactivos líquidos, divulgadas en esta publicación, contienen sales de sodio o de potasio de ácidos alquilbencenosulfónicos o de ácidos alquilsulfúricos en cantidades de hasta un 80% en peso, tensioactivos no iónicos etoxilados en cantidades de hasta un 80% en peso así como agua en un 10% en peso como máximo.

25 Se divulgan mezclas de tensioactivos similares también en la publicación más antigua EP 211 493 (Unilever). Según las enseñanzas de esta publicación las mezclas de tensioactivos, a ser pulverizadas, contienen entre un 40 y un 92% en peso de una mezcla de tensioactivos así como más de un 8 hasta un 60% en peso como máximo de agua. La mezcla de tensioactivos está constituida, por su parte, al menos por un 50% de tensioactivos no iónicos polialcoxilados y por tensioactivos iónicos.

30 Se describe en la publicación EP 507 402 (Unilever) un procedimiento para la obtención de una mezcla de tensioactivos, líquida, a partir de los tres componentes constituidos por tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico y agua. Las mezclas de tensioactivos, divulgadas en este caso, que deben contener una pequeña cantidad de agua, se fabrican mediante combinación de cantidades equimolares del agente de neutralización y del ácido tensioactivo aniónico en presencia del tensioactivo no iónico.

35 La solicitud de patente alemana publicada, no examinada DE-A-42 32 874 (Henkel KGaA) divulga un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos aniónicos, con actividad de lavado y de limpieza, mediante neutralización de tensioactivos aniónicos en su forma ácida. Como agentes de neutralización se divulgan, en este caso, productos sólidos, pulverulentos, especialmente el carbonato de sodio, que reacciona con los ácidos tensioactivos aniónicos para dar tensioactivo aniónico, dióxido de carbono y agua. Los granulados obtenidos tienen contenidos en tensioactivos próximos al 30% en peso y pesos a granel por debajo de 550 g/l.

45 La solicitud de patente europea publicada, no examinada EP 642 576 (Henkel KGaA) describe una granulación en dos etapas en dos mezcladores/granuladores conectados en serie, efectuándose una granulación previa en un primer granulador, con un bajo número de revoluciones, del 40 al 100% en peso, referido a la cantidad total de los componentes empleados, de componentes sólidos y líquidos y, en un segundo granulador, con elevado número de revoluciones, se mezcla el pregranulado, en caso dado con los componentes restantes y se transforma en un granulado.

50 En la solicitud de patente europea EP 772 674 (Henkel KGaA) se describe un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos mediante secado por pulverización, en el cual se tratan separadamente él o los ácidos tensioactivos aniónicos y las soluciones alcalinas, altamente concentradas, con un medio gaseoso y se mezclan en una tobera para varios productos, se neutralizan y se secan por pulverización mediante pulverizado en una corriente de gas caliente. Las partículas de tensioactivos finamente divididas, obtenidas de este modo, se aglomeran a continuación en un mezclador para dar granulados con pesos a granel por encima de los 400 g/l.

55 La memoria descriptiva de la solicitud de patente alemana publicada, no examinada, DE-A-43 14 885 (Süd-Chemie) divulga un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos aniónicos con actividad de lavado y de limpieza mediante neutralización de la forma ácida de los tensioactivos aniónicos con un compuesto de acción básica, haciéndose reaccionar la forma ácida, sensible a la hidrólisis, de un tensioactivo aniónico, sensible a la hidrólisis, con el agente de neutralización sin liberación de agua. De manera preferente, se utiliza como agente de neutralización el carbonato de sodio, que reacciona en este procedimiento para dar hidrógenocarbonato de sodio.

65 La presente invención tenía como tarea poner a disposición un procedimiento que permitiese la obtención de agentes de lavado y de limpieza, con un contenido en adyuvantes, sin el empleo, o con el empleo reducido de etapas de secado por pulverización. Por lo tanto debía conseguirse otra optimización de los costes en comparación con el procedimiento divulgado en el estado de la técnica. El procedimiento, que debe ser proporcionado, debería posibilitar

así mismo la elaboración directa y atractiva desde el punto de vista económico de las formas ácidas de las materias primas para los agentes de lavado, evitando ampliamente, sin embargo, el inconveniente de la evaporación del agua que es costosa desde el punto de vista energético. Los pesos a granel de los granulados que contienen adyuvantes y tensioactivos, que deben ser preparados, deberían ser variables, en este caso, dentro de amplios límites, constituyendo un objetivo especial de la presente invención, el poder conseguir también con ayuda de un procedimiento Non-Tower, los bajos pesos a granel de los productos tradicionales secados por pulverización. De igual modo, las solubilidades de los productos finales, de conformidad con el procedimiento, deberían ser equivalentes o ser más ventajosos que a las de los productos finales de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

Se ha encontrado ahora, que pueden prepararse granulados de tensioactivos, que contienen adyuvantes, fácilmente solubles, con pesos a granel variables y con un excelente perfil de solubilidad, si se combinan los ácidos tensioactivos aniónicos con ácidos adyuvantes en determinadas cantidades como paso previo a la neutralización.

El objeto de la presente invención consiste, en una primera forma de realización, en un procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos que contienen adyuvantes mediante la neutralización de mezclas de ácidos de tensioactivos aniónicos y de ácidos adyuvantes con agentes de neutralización sólidos, según el cual se ponen en contacto los citados ácidos con el o con los agentes de neutralización sólidos, estando comprendida la proporción en peso entre el o los ácidos adyuvantes y el o los ácidos tensioactivos aniónicos en la mezcla de ácidos que debe ser neutralizada entre 1:500 y 50:1 y estando presentes en estado suspendido el o los ácidos adyuvantes en el o en los ácidos tensioactivos aniónicos y presentando el o los ácidos adyuvantes un tamaño de partícula situado por debajo de 200 μm .

De conformidad con la invención se mezclan entre sí el o los ácidos tensioactivos aniónicos y el o los ácidos adyuvantes como paso previo a la neutralización, es decir como paso previo a la puesta en contacto con el o con los agentes de neutralización sólidos. Esta mezcla ácida se neutraliza a continuación con agentes de neutralización sólidos. La mezcla ácida contiene, al menos, aproximadamente un 0,2% en peso y, como máximo, aproximadamente un 98% en peso del o de los ácidos adyuvantes según una proporción en masa entre los ácidos adyuvantes y los ácidos tensioactivos aniónicos en la mezcla ácida comprendida entre 1:500 y 50:1. De manera preferente, se emplean los ácidos adyuvantes en una proporción en peso más estrecha con respecto a los ácidos tensioactivos aniónicos, siendo especialmente preferente que la mezcla ácida contenga más ácidos tensioactivos aniónicos que ácidos adyuvantes. Los procedimientos preferentes de conformidad con la invención se caracterizan porque la proporción en peso entre el o los ácidos adyuvantes y el o los ácidos tensioactivos aniónicos en la mezcla ácida, que debe ser neutralizada, está comprendida entre 1:400 y 1:10, de manera preferente está comprendida entre 1:250 y 1:15, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1:100 y 1:20 y, de manera especial, está comprendida entre 1:75 y 1:25. De este modo la mezcla ácida contiene, de manera preferente, al menos un 0,25% en peso aproximadamente y como máximo un 90% en peso aproximadamente del o de los ácidos adyuvantes, de manera preferente contiene al menos un 0,4% en peso aproximadamente y como máximo un 67% en peso aproximadamente del o de los ácidos adyuvantes, de manera especialmente preferente al menos de un 1% en peso aproximadamente y como máximo un 80% en peso aproximadamente del o de los ácidos adyuvantes y, de manera especial, al menos un 1,3% en peso aproximadamente y como máximo un 4% en peso aproximadamente del o de los ácidos adyuvantes.

Las cantidades preferentes del o de los ácidos adyuvantes en la mezcla ácida que debe ser neutralizada se encuentran, de manera preferente, en un 1,5% en peso, en un 1,75% en peso, en un 2% en peso, en un 2,25% en peso, en un 2,5% en peso, en un 2,75% en peso, en un 3% en peso, en un 3,25% en peso, en un 3,5% en peso y en un 3,75% en peso, referido respectivamente a la masa de la mezcla que debe ser neutralizada.

Como tensioactivos aniónicos en forma ácida se emplearán preferentemente uno o varios productos del grupo formado por los ácidos carboxílicos, los semiésteres del ácido sulfúrico y de los ácidos sulfónicos, preferentemente del grupo formado por los ácidos grasos, los ácidos alquilsulfúricos grasos y los ácidos alquilarilsulfónicos. Para presentar propiedades tensioactivas suficientes deberían disponer los compuestos citados, en este caso, de restos hidrocarbonados de cadena larga, es decir que deben presentar en el resto alquilo o en el resto alquenilo al menos 6 átomos de carbono. Usualmente la distribución de la cadena carbonada del tensioactivo aniónico se encuentra en el intervalo desde 6 hasta 40, preferentemente desde 8 hasta 30 y, especialmente, desde 12 hasta 22 átomos de carbono.

Los procedimientos preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque se emplean, a título de tensioactivos aniónicos en forma ácida, uno o varios productos del grupo formado por los ácidos carboxílicos, los semiésteres del ácido sulfúrico y los ácidos sulfónicos, de manera preferente del grupo formado por los ácidos grasos, de los ácidos alquilsulfúricos grasos y de los ácidos alquilarilsulfónicos. Éstos se describen más adelante.

Los ácidos carboxílicos, que encuentran aplicación en forma de sus sales de metales alcalinos a modo de jabones en los agentes para el lavado y la limpieza, se obtienen a escala industrial a partir de grasas y de aceites nativos mediante hidrólisis. Mientras que el saponificado alcalino, realizado en los siglos pasados, conducía directamente a las sales alcalinas (jabones), en la actualidad se emplea únicamente agua a escala industrial para la disociación, que disocia las grasas en glicerina y en los ácidos grasos libres. Los procedimientos empleados a escala industrial son, por ejemplo, la disociación en autoclaves o la disociación continua, a alta presión. Los ácidos carboxílicos, que pueden ser empleados como tensioactivos aniónicos en forma ácida, en el ámbito de la presente invención son, por ejemplo, el ácido hexanoico (ácido caprónico), el ácido heptanoico (ácido enantoico), el ácido octanoico (ácido caprílico), el ácido nonanoico (ácido pelargónico), el ácido decanoico (ácido caprílico), el ácido undecanoico, etc. En el ámbito de la presente invención es preferente el empleo de ácidos grasos tales como el ácido dodecanoico (ácido láurico), el ácido

tetradecanoico (ácido mirístico), el ácido hexadecanoico (ácido palmítico), el ácido octadecanoico (ácido esteárico), el ácido eicosanoico (ácido araquínico), el ácido docosanoico (ácido behénico), el ácido tetracosanoico (ácido lignocerínico), el ácido hexacosanoico (ácido cerotinoico), el ácido triacotanoico (ácido melisínico) así como las especies insaturadas el ácido 9c-hexadecenoico (ácido palmitoleico), el ácido 6c-octadecenoico, (ácido petroselínico), el ácido 5 6t-octadecenoico (ácido petroselaidínico), el ácido 9c-octadecenoico (ácido oleico), el ácido 9t-octadecenoico (ácido elaidínico), el ácido 9c,12c-octadecadienoico (ácido linoleico), el ácido 9t,12t-octadecadienoico (ácido linolaidínico) y el ácido 9c,12c,15c-octadecatréinico (ácido linolénico). Por motivos de coste es preferente no utilizar las especies puras, sino las mezclas industriales de los ácidos individuales, como las que se obtienen a partir de la disociación de grasas. Tales mezclas son, por ejemplo, ácidos grasos de aceite de coco (aproximadamente 6% en peso de C₈, 6% en peso de C₁₀, 48% en peso de C₁₂, 18% en peso de C₁₄, 10% en peso de C₁₆, 2% en peso de C₁₈, 8% en peso de C_{18'}, 1% en peso de C_{18''}), ácidos grasos de aceite de semillas de palma (aproximadamente 4% en peso de C₈, 5% en peso de C₁₀, 50% en peso de C₁₂, 15% en peso de C₁₄, 7% en peso de C₁₆, 2% en peso de C₁₈, 15% en peso de C_{18'}, 1% en peso de C_{18''}), ácidos grasos de sebo (aproximadamente 3% en peso de C₁₄, 26% en peso de C₁₆, 2% en peso de C_{16'}, 2% en peso de C₁₇, 17% en peso de C₁₈, 44% en peso de C_{18'}, 3% en peso de C_{18''}, 1% en peso de C_{18'''}), ácidos grasos de sebo endurecidos (aproximadamente 2% en peso de C₁₄, 28% en peso de C₁₆, 2% en peso de C₁₇, 63% en peso de C₁₈, 1% en peso de C_{18'}), ácido oleico industrial (aproximadamente 1% en peso de C₁₂, 3% en peso de C₁₄, 5% en peso de C₁₆, 6% en peso de C_{16'}, 1% en peso de C₁₇, 2% en peso de C₁₈, 70% en peso de C_{18'}, 10% en peso de C_{18''}, 0.5% en peso de C_{18'''}), ácido palmítico/esteárico industrial (aproximadamente 1% en peso de C₁₂, 2% en peso de C₁₄, 45% en peso de C₁₆, 2% en peso de C₁₇, 47% en peso de C₁₈, 1% en peso de C_{18'}), así como ácidos grasos de aceite de judías 20 (aproximadamente 2% en peso de C₁₄, 15% en peso de C₁₆, 5% en peso de C₁₈, 25% en peso de C_{18'}, 45% en peso de C_{18''}, 7% en peso de C_{18'''}).

Los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes de cadena larga son igualmente tensioactivos aniónicos en su forma ácida y pueden emplearse en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención. Sus sales de metales 25 alcalinos, especialmente sus sales de sodio, los sulfatos de alcoholes grasos, pueden obtenerse a escala industrial, a partir de los alcoholes grasos, que se hacen reaccionar con ácido sulfúrico, con ácido clorosulfónico, con ácido amidosulfónico o con trióxido de azufre para dar los correspondientes ácidos alquilsulfónicos y, a continuación, se neutralizan. Los alcoholes grasos se obtienen, en este caso, a partir de los correspondientes ácidos grasos o bien de las mezclas de ácidos grasos mediante hidrogenación a alta presión de los ésteres de metilo de los ácidos grasos. El proceso 30 industrial, más importante desde el punto de vista cuantitativo, para la obtención de los ácidos alquilsulfónicos grasos es el sulfatado de los alcoholes con mezclas de SO₃/aire en reactores especiales en cascada, de película descendente o de haces tubulares.

Otra clase de ácidos tensioactivos aniónicos, que puede emplearse de conformidad con la invención, está constituida por los ácidos alquiletersulfónicos, sus sales, los alquiletersulfatos, que se caracterizan, frente a los alquilsulfatos 35 por una mayor solubilidad en agua y una menor sensibilidad frente a la dureza del agua (solubilidad de las sales de Ca). Los ácidos alquiletersulfónicos se sintetizan, como los ácidos alquilsulfónicos, a partir de alcoholes grasos, que se hacen reaccionar con óxido de etileno para dar los correspondientes etoxilatos de alcoholes grasos. En lugar del óxido de etileno puede emplearse también el óxido de propileno. La sulfonación subsiguiente con trióxido de azufre gaseoso 40 en reactores de sulfonación durante un período corto de tiempo proporciona rendimientos mayores que el 98% en los correspondientes ácidos alquiletersulfónicos.

También pueden emplearse en el ámbito de la presente invención, como tensioactivos aniónicos, los ácidos alcanosulfónicos y los ácidos olefinasulfónicos. Los ácidos alcanosulfónicos pueden contener los grupos de ácido sulfónico 45 enlazados en el extremo (ácidos alcanosulfónicos primarios) o a lo largo de la cadena carbonada (ácidos alcanosulfónicos secundarios), teniendo un significado comercial únicamente los ácidos alcanosulfónicos secundarios. Éstos se preparan mediante sulfocloración o mediante sulfoxidación de hidrocarburos lineales. En el caso de la sulfocloración según Reed se hacen reaccionar n-parafinas con dióxido de azufre y cloro bajo irradiación con luz UV para dar los sulfocloruros correspondientes, que proporcionan por hidrólisis con álcalis directamente los alcanosulfonatos, y mediante 50 reacción con agua los ácidos alcanosulfónicos. Puesto que en la sulfocloración pueden presentarse como productos secundarios de la reacción por medio de radicales disulfocloruros y polisulfocloruros así como hidrocarburos clorados, se llevará a cabo la reacción usualmente sólo hasta un grado de conversión del 30% y se interrumpe a continuación.

Otro procedimiento para la obtención de los ácidos alcanosulfónicos es la sulfoxidación, en la cual n-parafinas 55 se hacen reaccionar con dióxido de azufre y oxígeno bajo irradiación con luz UV. En esta reacción por medio de radicales se forman sucesivamente radicales alquilsulfonilo, que reaccionan ulteriormente con el oxígeno para dar los radicales alquilpersulfonilo. La reacción con parafina no convertida proporciona un radical alquilo y el ácido alquilpersulfónico, que se descompone en un radical alquilperoxisulfonilo y en un radical hidroxilo. La reacción de ambos radicales con parafina no convertida proporciona los ácidos alquilsulfónicos o bien agua, que reacciona con los 60 ácidos alquilpersulfónicos y con el dióxido de azufre para dar ácido sulfúrico. Para mantener tan elevado como sea posible el rendimiento de ambos productos finales constituidos por el ácido alquilsulfónico y por el ácido sulfúrico y para reprimir las reacciones secundarias, se llevará a cabo esta reacción, usualmente, sólo hasta un grado de conversión del 1% y a continuación se interrumpe.

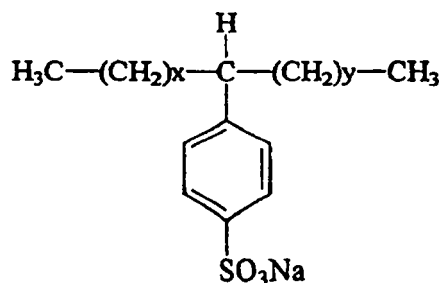
Los olefinasulfonatos se preparan industrialmente mediante reacción de α -olefinas con trióxido de azufre. En este caso, se forman zwitteriones intermedios, que se ciclan para dar las denominadas sultonas. Bajo condiciones 65 adecuadas (hidrólisis alcalina o ácida) estas sultonas reaccionan para dar ácidos hidroxialcanosulfónicos o bien ácidos alquenosulfónicos, pudiéndose emplear ambos también como ácidos tensioactivos aniónicos.

Los alquilbencenosulfonatos se conocen desde los años treinta del siglo pasado como tensioactivos aniónicos potentes. En aquel entonces, por medio de la monocloración de fracciones de Kogasin y la alquilación subsiguiente de Friedel-Craft se produjeron alquilbencenos que se sulfonaron con oleum y se neutralizaron con lejía sódica. Al comienzo de los años cincuenta, para la producción de alquilbencenosulfonatos se tetramerizó propileno para dar α -dodecilenos ramificados y el producto se hizo reaccionar por una reacción de Friedel-Craft, utilizando tricloruro de aluminio o fluoruro de hidrógeno, para dar el tetrapropilbenceno que a continuación se sulfonó y neutralizó. Esta posibilidad económica de producción de tetrapropilbencenosulfonatos (TPS) llevó al éxito de esta clase de tensioactivos, que subsiguientemente sustituyó a los jabones como tensioactivos principales en los agentes de lavado y de limpieza.

Debido a la biodegradabilidad deficiente de los TPS existía la necesidad de preparar nuevos alquilbencenosulfonatos que se caracterizaran por su comportamiento ecológico mejorado. Los alquilbencenosulfonatos lineales cumplen con estas exigencias, siendo en la actualidad los alquilbencenosulfonatos los únicos que son fabricados y que se conocen por la abreviatura ABS.

Los alquilbencenosulfonatos lineales se producen a partir de alquilbencenos, que se obtienen a su vez a partir de olefinas lineales. Para ello, las fracciones de petróleo se separan a escala industrial con tamices moleculares en las n-parafinas de pureza deseada y se deshidrogenan para dar las n-olefinas, dando como resultando tanto α -olefinas como i-olefinas. A continuación, las olefinas obtenidas se hacen reaccionar en presencia de catalizadores ácidos con benceno para dar los alquilbencenos, teniendo la elección del catalizador de Friedel-Craft influencia sobre la distribución de los isómeros de los alquilbencenos lineales obtenidos: si se utiliza tricloruro de aluminio, el contenido en isómero 2-fenilo, en la mezcla con los 3-, 4-, 5- o otros isómeros, es aproximadamente del 30% en peso, si, por el contrario, se utiliza fluoruro de hidrógeno como catalizador, el contenido en isómero 2-fenilo puede reducirse hasta aproximadamente el 20% en peso. Finalmente, la sulfonación de los alquilbencenos lineales se consigue en la actualidad, a escala industrial, con oleum, ácido sulfúrico o trióxido de azufre gaseoso, teniendo éste último, ampliamente, la mayor importancia. Para la sulfonación se utilizan reactores de película o de haces tubulares especiales, que proporcionan como producto un ácido alquilbencenosulfónico (ABSS) al 97% en peso, que puede ser empleado en el ámbito de la presente invención como ácido tensioactivo aniónico.

Por medio de la elección del agente de neutralización, a partir de ABSS pueden obtenerse las más diferentes sales, es decir, los alquilbencenosulfonatos. A este respecto, por motivos económicos se prefiere producir y utilizar las sales de metales alcalinos y, entre éstos, preferentemente las sales de sodio del ABSS. Estas pueden describirse por medio de la fórmula I general:



(I),

en la que la suma formada por x e y toma un valor comprendido, usualmente, entre 5 y 13. De conformidad con el procedimiento según la invención, son preferentes, como tensioactivos aniónicos en forma ácida los ácidos alquilbencenosulfónicos con 8 hasta 16 átomos de carbono, preferentemente con 9 hasta 13 átomos de carbono. En el ámbito de la presente invención son preferentes, además, los ácidos alquilbencenosulfónicos con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 9 a 13 átomos de carbono, que se derivan de los alquilbencenos, que presentan un contenido de tetralina menor que el 5% en peso, referido al alquilbenceno. Además, es preferente la utilización de ácidos alquilbencenosulfónicos, cuyos alquilbencenos hayan sido obtenidos según el procedimiento HF, de tal manera que los ácidos alquilbencenosulfónicos con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 9 a 13 átomos de carbono, empleados, presenten un contenido en isómero 2-fenilo menor que el 22% en peso, referido a los ácidos alquilbencenosulfónicos.

Los tensioactivos aniónicos, anteriormente citados, en su forma ácida pueden emplearse solos o en mezcla entre sí en el procedimiento de conformidad con la invención. No obstante es posible y preferente también aportar al tensioactivo aniónico en forma ácida, como paso previo a la adición del o de los agentes de neutralización, otros componentes, preferentemente ácidos, de los agentes de lavado y de limpieza, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 40% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 15% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 2 y un 10% en peso, referido respectivamente al peso de la mezcla que contiene ácidos tensioactivos aniónicos.

De conformidad con la invención, se añadirán a los ácidos tensioactivos aniónicos, como paso previo a la neutralización, uno o varios ácidos adyuvantes en determinadas proporciones cuantitativas. Estos ácidos se mezclan y se neutralizan con los ácidos tensioactivos aniónicos, teniendo sus sales acción adyuvante en el granulado acabado o bien

en la mixtura, es decir que actúan de manera formadora de complejos sobre los formadores de la dureza del agua. En este caso, pueden servir como ácidos adyuvantes las formas ácidas de los adyuvantes y de los coadyuvantes que se mezclan usualmente en forma de sal, siendo preferentes los representantes de determinadas clases de productos, de manera especial de la clase de productos de los ácidos carboxílicos. Los procedimientos especialmente preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque se emplean, como ácidos adyuvantes, uno o varios productos del grupo formado por el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico, el ácido glucónico y/o el ácido nitrilotriacético, el ácido asparagínico, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido aminotrimetilenfosfónico, el ácido hidroxietanodifosfónico y/o el grupo formado por los ácidos poliasparagínicos, los ácidos poliacrílicos y los ácidos polimetacrílicos así como sus copolímeros. Estos productos se describen más adelante.

El ácido cítrico (el ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) tiene, en forma de monohidrato, una densidad de 1,542 y tiene un punto de fusión de 100°C, en forma anhidra tiene una densidad de 1,665 y un punto de fusión de 153°C. El ácido cítrico es muy fácilmente soluble en agua con sabor ácido y con reacción ácida de igual modo es fácilmente soluble en alcohol, por el contrario es difícilmente soluble en éter y no es soluble ni en benceno ni en cloroformo. Cuando se calienta por encima de 175°C se produce la descomposición con formado de anhídrido del ácido metilmaleico. El ácido cítrico es un producto intermedio del ciclo del ácido cítrico obteniéndose a partir de jugo de limón mediante la precipitación con lechada de cal, en forma de citrato de calcio, que se descompone con ácido sulfúrico en sulfato de calcio y ácido cítrico libre. Desde el punto de vista industrial se obtiene el ácido cítrico con una proporción mayor que el 90% mediante fermentación aerobia.

El ácido tartárico (el ácido 2,3-dihidroxiutanodioico, el ácido 2,3-dihidroxisuccínico, el ácido tetrárico, el ácido tártrico) se presenta en 3 formas estereoisómeras: la forma L-(+) [el denominado ácido tartárico natural, forma (2R, 3R)], la forma D-(-) [la forma (2S, 3S)] y la forma meso [el ácido eritrárico]. El ácido tartárico es un ácido fuerte, fácilmente soluble en agua (la forma L se disuelve mejor que el racemato), en metanol, en etanol, en 1-propanol, en glicerina, es insoluble en cloroformo. La forma L está presente en muchas plantas y frutos, en forma libre y como sal de potasio, de calcio o de magnesio, por ejemplo en el jugo de uvas en parte como ácido tartárico libre, en parte como hidrógenotartarato de potasio, que se separa como tártaro junto con el tartrato de calcio tras la fermentación del vino. Para la obtención del ácido tartárico se transforma tártaro por ejemplo con cloruro de calcio o con hidróxido de calcio en el tartrato de calcio. A partir de este se liberan, con ácido sulfúrico, el ácido tartárico y el yeso, el ácido tartárico es, por lo tanto, un producto secundario de la obtención del vino. El ácido tartárico DL o bien meso se obtiene a escala industrial por oxidación del ácido fumárico o del anhídrido del ácido maleico con peróxido de hidrógeno, con permanganato de potasio, con perácidos, en presencia de ácido wolfrámico.

El ácido succínico (el ácido butanodioico), $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, tiene una densidad de 1,56, un punto de fusión de 185-187°C y un punto de ebullición de 235°C con formación del anhídrido. El ácido succínico es muy soluble en agua a ebullición, y es perfectamente soluble en alcoholes y en acetona, no siendo soluble, por el contrario, en benceno, en tetracloruro de carbono y en éter de petróleo. La obtención del ácido succínico se lleva a cabo mediante hidrogenación del ácido maleico, oxidación del 1,4-butanodiol, oxosíntesis de acetileno o mediante fermentación a partir de glucosa.

El ácido malónico (el ácido propanodioico), $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, tiene una densidad de 1,619 y un punto de fusión de 135°C, aproximadamente por encima de esta temperatura se forma ácido acético con disociación de dióxido de carbono. El ácido malónico es muy fácilmente soluble en agua y en piridina, es soluble en alcohol y en éter y no es soluble en benceno; en solución acuosa se descompone aproximadamente a partir de 70°C para dar ácido acético y dióxido de carbono. La obtención del ácido malónico se consigue, por ejemplo, mediante reacción de ácido cloroacético con NaCN y a continuación hidrólisis del ácido cianoacético formado.

El ácido adípico (el ácido hexanodioico), $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$, tiene un punto de fusión de 153°C y un punto de ebullición de 265°C (a 133 hPa). Éste es poco soluble en agua. La obtención preferentemente industrial del ácido adípico consiste en la disociación por oxidación del ciclohexano. El ácido adípico se prepara de este modo en dos etapas a través de los productos intermedios constituidos por el ciclohexanol/ciclohexanona.

El ácido maleico [el ácido (Z)-2-butenodioico] tiene una densidad de 1,590, un punto de fusión de 130-131°C (en alcohol y benceno), o bien de 138-139°C (en agua), es perfectamente soluble en agua y en alcohol, tiene una solubilidad menos buena en acetona, en éter y en ácido acético, siendo prácticamente insoluble en benceno. El ácido maleico es estereoisómero con el ácido fumárico, en el que puede transformarse por reagrupamiento térmico o catalítico. Éste no constituye, en contra de lo que ocurre con el ácido fumárico, un compuesto de origen natural y se prepara, en general, mediante adición de agua sobre el anhídrido del ácido maleico.

El ácido fumárico [el ácido (E)-butenodioico o el ácido trans-butenodioico], tiene una densidad de 1,625 y es moderadamente soluble en agua a ebullición y en alcohol, apenas es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. El ácido fumárico pertenece a los ácidos frutales y está presente en una serie de plantas, por ejemplo en el Erdrauch (*Fumaria officinalis*), en el musgo islandés así como en hongos y en líquenes. En el ciclo del ácido cítrico se presenta como producto intermedio en la deshidrogenación del ácido succínico. El ácido fumárico es estereoisómero con el ácido maleico, a partir del cual puede ser preparado mediante isomerización; la obtención industrial se lleva a cabo también mediante fermentación a partir de azúcar o almidón.

ES 2 309 226 T3

El ácido oxálico (el ácido etanodioico, el ácido de trébol), HOOC-COOH , tiene una densidad de 1,653, un punto de fusión de $101,5^{\circ}\text{C}$ y un punto de ebullición de 150°C . El ácido oxálico se disuelve de una manera muy buena en agua (120 g/l) y en etanol, por el contrario, se disuelve poco en éter y no se disuelve en absoluto en benceno, en cloroformo, en éter de petróleo. El ácido oxálico pertenece a los ácidos vegetales más extendidos y se encuentra, ante
5 todo, en el trébol ácido en forma de sal potásica ácida, en la vinagrilla y en el ruibarbo. La obtención del ácido oxálico se efectuaba antiguamente mediante hidrólisis ácida de diciano, en la actualidad se lleva a cabo mediante oxidación de hidratos de carbono, de glicoles, de olefinas, de acetilenos o de acetaldehído con ácido nítrico concentrado en presencia de catalizadores o mediante fusión alcalina del formiato de sodio.

10 El ácido nitrilotriacético (abreviatura en inglés NTA), $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_3$, tiene un punto de fusión de 242°C (con descomposición), apenas es soluble en agua, es perfectamente soluble en alcohol. La obtención de la sal sódica del NTA se lleva a cabo mediante cianometilación de amoníaco con formaldehído y cianuro de sodio y subsiguiente saponificación del producto intermedio constituido por la tris(cianometil)amina formado de manera intermedia (proceso alcalino), que
15 puede ser obtenido también mediante la reacción de la hexametilentriamina con cianuro de hidrógeno en ácido sulfúrico (proceso ácido). Las sales de sodio del NTA representan formadores de complejos (formadores de quelatos) fácilmente biodegradables, de la clase de productos de los aminocarboxilatos, que en algunos países, tal como en Canadá y en Suiza, se emplean como parte integrante de los sistemas adyuvantes en los agentes de lavado. En la República Federal de Alemania y en otros países europeos no están impuestos en el mercado los agentes de lavado que contienen NTA debido a que las diferencias con respecto al formador de complejos, que es difícilmente biodegradable, constituido
20 por el EDTA (véase más adelante) son ciertamente demostrables pero no pueden ser transmitidas a la opinión pública.

El ácido asparagínico (el ácido 2-aminosuccínico, la abreviatura de la forma L es Asp o D), tiene una densidad de 1,66, funde a 270°C (bajo descomposición) y es difícilmente soluble en agua, no es soluble en alcoholes. El aminoácido, no esencial, constituido por el ácido L-asparagínico se encuentra, por ejemplo, en la proteína de maíz en un 1,8%
25 en peso, en la caseína de la leche de vaca en un 1,4% en peso, en la hemoglobina del caballo en un 4,4% en peso, en la queratina de la lana en un 5 a un 10%. Éste puede obtenerse por vía sintética a partir del ácido maleico o del ácido fumárico y de amoníaco bajo presión y mediante subsiguiente separación del racemato o - a escala industrial de aproximadamente 1.000 toneladas/año - por vía enzimática con aspartasa (L-aspartato-amoníaco-liasa, EC 4.3.1.1).

30 Los ácidos poliasparagínicos son polipéptidos constituidos por el ácido asparagínico. Las secuencias del ácido poliasparagínico se encuentran, de manera natural, en las conchas de moluscos o de caracoles, en las que regulan el crecimiento de la concha. El producto industrial se prepara a partir de anhídrido del ácido maleico mediante amonólisis y polimerización con subsiguiente hidrólisis básica (Bayer) y contiene enlaces α así como enlaces β . Los ácidos poliasparagínicos son agentes dispersantes excelentes para productos sólidos y son estabilizantes especialmente activos
35 para los formadores de la dureza en agua. Éstos son adecuados como agentes secuestrantes excelentes para eliminar e impedir las incrustaciones. Éstos se emplean ya en agentes de lavado ecológicos de elevada calidad.

El ácido etilendiaminotetraacético (el ácido etilendinitrilotetraacético, EDTA), se descompone a partir de 150°C con pérdida de CO_2 y es poco soluble en agua. El ácido etilendiaminotetraacético y sus sales alcalinas y alcalinotérricas (los denominados edetatos) - de manera similar a como lo hace la etilendiamina - con muchos iones metálicos con
40 formación de quelatos no ionizados, lo cual es aprovechado para desprender y para eliminar los depósitos molestos de sales metálicas; el ácido etilendiaminotetraacético se prepara a partir de la etilendiamina y del ácido cloroacético o mediante cianometilación ácida o alcalina de la etilendiamina con formaldehído y ácido cianúrico.

45 Otra clase de sustancias de los ácidos adyuvantes está representada por los ácidos fosfónicos. En este caso, se trata, de manera especial, de los ácidos hidroxialcanofosfónicos o bien de los ácidos aminoalcanofosfónicos. Entre los ácidos hidroxialcanofosfónicos tiene un significado especial el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP). Éste se neutraliza, de manera preferente, para dar la sal de sodio, teniendo la sal disódica una reacción neutra y teniendo la sal tetrasódica una reacción alcalina (pH 9).
50

Otros ácidos adyuvantes, adecuados, son, por ejemplo, los policarboxilatos polímeros, siendo estos, por ejemplo, los ácidos poliacrílicos o los ácidos polimetacrílicos, por ejemplo aquellos con un peso molecular relativo comprendido entre 500 y 70.000 g/mol.

55 En cuanto a los pesos moleculares, que han sido indicados para los ácidos policarboxílicos polímeros, se trata, en el sentido de esta publicación, de pesos moleculares, promedios en peso, M_w de la correspondiente forma ácida, que se determinaron, básicamente, por medio de la cromatografía de permeación de gel (GPC), para lo cual se utilizó un detector de rayos UV. A este respecto, la medición se realizó contra un patrón externo de ácido poliacrílico, que proporciona valores del peso molecular similares a los reales, debido a su parentesco estructural con los polímeros
60 analizados. Estos datos difieren marcadamente de los datos de pesos moleculares para los cuales se utilizan los ácidos poliestirenosulfónicos como patrón. Los pesos moleculares, medidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son, en general, marcadamente mayores que los pesos moleculares indicados en esta publicación.

Los polímeros adecuados son especialmente los ácidos poliacrílicos, que presentan, de manera preferente, un peso
65 molecular comprendido entre 2.000 y 20.000 g/mol. Como consecuencia de la mayor solubilidad de sus sales neutralizadas, pueden ser preferentes, dentro de este grupo, a su vez, los ácidos poliacrílicos de cadena corta, que presenten pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 10.000 g/mol y, de forma especialmente preferente, comprendidos entre 3.000 a 5.000 g/mol.

Además, son adecuados los ácidos policarboxílicos copolímeros, especialmente aquellos que están constituidos por el ácido acrílico con ácido metacrílico y los que están constituidos por el ácido acrílico o por el ácido metacrílico con el ácido maleico. Han demostrado ser especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen entre un 50 y un 90% en peso de ácido acrílico y entre un 50 y un 10% en peso de ácido maleico.

5 Su peso molecular relativo, referido al ácido libre, se encuentra, por regla general, comprendido entre 2.000 a 70.000 g/mol, preferentemente está comprendido entre 20.000 a 50.000 g/mol y, de manera especial, está comprendido entre 30.000 y 40.000 g/mol.

Otros ácidos adyuvantes adecuados son el ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (EDTMP), el ácido dietilentríaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), el ácido 1-hidroxi-2,2,4,4-tetra(metilenfosfónico) (HEDP), el ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), el ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico) (HDTMP), el ácido dietilentríaminopentaacético (DTPA), el ácido propilendiaminotetraacético (PDPA), el ácido metilenglicinodiacético (MGDA), el ácido iminodisuccínico (IDS), el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (Octaquest E).

15 No obstante es posible, también, mezclar componentes estables a los ácidos con los ácidos tensioactivos aniónicos. Con esta finalidad son adecuados, por ejemplo, los denominados componentes pequeños, que tendrían que ser aportados en otro caso en otras etapas complicadas, es decir, por ejemplo, los abrillantadores ópticos, los colorantes, etc., teniéndose que verificar en cada caso particular la estabilidad frente a los ácidos.

20 De manera preferente, se aportarán tensioactivos no iónicos al tensioactivo aniónico en forma ácida. Esta adición puede mejorar las propiedades físicas de la mezcla que contiene los ácidos tensioactivos aniónicos y puede hacer innecesaria una incorporación ulterior de tensioactivos no iónicos en el granulado de tensioactivos o en el conjunto del agente de lavado y de limpieza. Los diversos representantes del grupo de los tensioactivos no iónicos han sido descritos más adelante. Los procedimientos preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque se

25 aportan a la mezcla formada por el o por los ácidos adyuvantes y por el o por los ácidos tensioactivos aniónicos, como paso previo a la neutralización, otros componentes de los agentes de lavado o de limpieza, de manera preferente el o los tensioactivos no iónicos, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 5 y un 90% en peso, de manera especialmente preferente comprendidas entre un 25 y un 80% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 30 y un 70% en peso, respectivamente referido al peso de la mezcla a la que debe añadirse el agente de neutralización.

30 Son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, según los cuales el o los ácidos adyuvantes se presenten suspendidos en el o en los ácidos tensioactivos aniónicos y en los que el o los ácidos adyuvantes presenten un tamaño de partícula por debajo de 150 μm y, de manera especial, por debajo de 100 μm .

35 Independientemente de que se aporte un solo ácido tensioactivo aniónico o de que se aporten varios ácidos tensioactivos aniónicos - en caso dado en mezcla con otros componentes ácidos o estables a los ácidos - al agente de neutralización sólido o bien a la mezcla formada por varios productos sólidos, es preferente que la temperatura de la mezcla que debe ser aportada, sea tan baja como sea posible. En este caso, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, según los cuales los ácidos tensioactivos aniónicos presenten en el momento de su adición al lecho de productos sólidos, una temperatura comprendida entre 15 y 70°C, de manera preferente comprendida entre 20 y 60°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 25 y 55°C y, de manera especial, comprendida entre 40 y 50°C. De manera análoga es preferente, también, que el lecho de productos sólidos presente una temperatura tan baja como sea posible. En este caso, son preferentes aquellas temperaturas comprendidas entre 0 y 30°C, de manera preferente comprendidas entre 5 y 25°C y, de manera especial, comprendidas entre 10 y 20°C.

45 El procedimiento, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo, por ejemplo, en todos aquellos dispositivos en los que pueda llevarse a cabo una neutralización simultáneamente con granulación. Ejemplos a este respecto son los mezcladores y los granuladores, especialmente los granuladores del tipo Turbo dryer® (dispositivo de la firma Vomm, Italia).

50 A la hora de la elección de las máquinas adecuadas y de los parámetros adecuados correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención, el técnico en la materia puede referirse a las máquinas y a los aparatos que son conocidos por la literatura así como a las operaciones de la ingeniería química, como los que se han descrito en la publicación de W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991, y en la literatura allí citada.

55 Las siguientes explicaciones representan, en este caso, sólo una pequeña parte de las posibilidades que tiene el técnico en la materia para llevar a cabo la reacción de neutralización entre el o los ácidos tensioactivos aniónicos y el carbonato de sodio.

A título de ejemplo, es preferente la realización de la reacción en uno o varios mezcladores. Tal como ya se ha indicado, puede llevarse a cabo la obtención de los granulados mixtos en una pluralidad de dispositivos usuales mezcladores y granuladores. Los mezcladores, adecuados para la realización del procedimiento, de conformidad con la invención, son, por ejemplo, los mezcladores Eirich® de las series R o RV (marca registrada de la firma Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), el Schugi® Flexomix, los mezcladores Fukae® FS-G (marcas registradas de la firma Fukae Powtech, Kogyo Co., Japón), y los mezcladores Lödige® FM, KM y CB (marcas registradas de la firma Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) o los mezcladores Drais® series T o K-T (marcas registradas de la firma Drais-Werke GmbH, Mannheim). Algunas formas preferentes de configuración del procedimiento, de conformidad con la invención, para ser realizados en mezcladores han sido descritas a continuación.

A título de ejemplo, es posible y preferente que el procedimiento, de conformidad con la invención, sea llevado a cabo en un mezclador/granulador con un reducido número de revoluciones con velocidades periféricas de la herramienta comprendidas entre 2 m/s y 7 m/s. De manera alternativa puede llevarse a cabo el procedimiento, en variantes preferentes de proceder, en un mezclador/granulador con elevado número de revoluciones con velocidades periféricas comprendidas entre 8 m/s y 35 m/s.

Mientras que las dos variantes del procedimiento, precedentemente descritas, describen el empleo respectivamente de un mezclador, es posible, de conformidad con la invención, combinar entre sí dos mezcladores. De este modo son preferentes, por ejemplo, aquellos procedimientos en los cuales se aporta un agente líquido auxiliar de la granulación (en el caso presente el o los ácidos tensioactivos aniónicos que contienen, opcionalmente, aditivos) en un primer mezclador/granulador, con un bajo número de revoluciones, sobre un lecho en movimiento de productos sólidos (en el procedimiento de conformidad con la invención el carbonato de sodio opcionalmente con otros componentes), efectuándose una granulación previa de una cantidad comprendida entre un 40 y un 100%, referido a la cantidad total de los componentes empleados, de los componentes sólidos y líquidos y mezclándose en un segundo mezclador/granulador, con un elevado número de revoluciones, el pregranulado, que procede de la primera etapa del procedimiento, en caso dado con los componentes restantes sólidos y/o líquidos y se transforma en un granulado. En esta variante del procedimiento se aporta un agente auxiliar de la granulación sobre el lecho de productos sólidos, en el primer mezclador/granulador y la mezcla se somete a una granulación previa. La composición del agente auxiliar de la granulación y del lecho de los productos sólidos, dispuesto de antemano en el primer mezclador, se han elegido, en este caso, de tal manera, que se encuentre en el "pregranulado" entre un 40 y un 100% en peso, de manera preferente entre un 50 y un 90% en peso y, de manera especial, entre un 60 y un 80% en peso de los componentes sólidos y líquidos, referido a la cantidad total de los componentes empleados. Este "pregranulado" se mezcla ahora en el segundo mezclador con otros productos sólidos y se granula superficialmente, con adición de otros componentes líquidos, para dar el granulado de tensioactivos acabado.

El orden indicado para los mezcladores con bajo número de revoluciones-elevado número de revoluciones puede invertirse también de conformidad con la invención de tal manera que resulte un procedimiento, de conformidad con la invención, según el cual se aporte el agente auxiliar líquido para la granulación en un primer mezclador/granulador con elevado número de revoluciones, sobre un lecho en movimiento de productos sólidos, efectuándose la granulación previa de una cantidad comprendida entre un 40 y un 100% en peso, referido a la cantidad total de los componentes empleados, de los componentes sólidos y líquidos y mezclándose en un segundo mezclador/granulador, con bajo número de revoluciones, el pregranulado procedente de la primera etapa del procedimiento, en caso dado con los componentes sólidos y/o líquidos restantes y se transforma en un granulado.

Todas las variantes de configuración, que han sido descritas precedentemente, correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención pueden llevarse a cabo, en este caso, por tandas o de manera continua. En las variantes de configuración, que han sido descritas precedentemente, del procedimiento de conformidad con la invención, se emplean en parte mezcladores/granuladores con elevado número de revoluciones. Es especialmente preferente en el ámbito de la presente invención, que como mezclador con elevado número de revoluciones sea empleado un mezclador que presente tanto un dispositivo mezclador así como también un dispositivo desmenuzador, haciéndose trabajar el árbol mezclador a velocidades periféricas comprendidas entre 50 y 150 revoluciones/minuto, de manera preferente comprendidas entre 60 y 80 revoluciones/minuto y haciéndose trabajar el árbol del dispositivo desmenuzador con velocidades periféricas comprendidas entre 500 y 5.000 revoluciones/minuto, de manera preferente comprendidas entre 1.000 y 3.000 revoluciones/minuto.

Los procedimientos de granulación preferentes para la obtención de los granulados mixtos se llevan a cabo en mezcladores granuladores, en los cuales estén realizadas algunas partes del mezclador o el conjunto del mezclador de manera que pueda ser refrigerado con objeto de poder disipar los calores liberados en caso dado durante la reacción de neutralización (especialmente en el caso de cargas elevadas y con ocasión del empleo de materias primas no diluidas).

En los procedimientos de granulación, que han sido descritos precedentemente, puede aportarse la mezcla constituida por el o por los ácidos tensioactivos aniónicos y por el o por los ácidos adyuvantes a lecho de productos sólidos mediante riego con un chorro más o menos intenso, lo cual es menos preferente debido a la conducción de la reacción y a la homogeneidad de la distribución de los ácidos tensioactivos aniónicos y de los ácidos adyuvantes en el agente de neutralización. La mezcla puede aportarse al lecho de productos sólidos mediante pulverización o bien mediante inyección por medio de toberas incluso en forma de gotículas o de una niebla fina. Otra alternativa consiste en la preparación de una espuma ácida, que se añade al agente de neutralización (o a la que se añade el agente de neutralización). Un procedimiento de conformidad con la invención de este tipo es preferente y se caracteriza porque la mezcla constituida por el o por los ácidos adyuvantes y por el o por los ácidos tensioactivos aniónicos se impulsa con un medio gaseoso y se transforma en espuma con ayuda del medio gaseoso y la espuma formada se aporta a continuación sobre un lecho de productos sólidos que está dispuesto de antemano en un mezclador.

El concepto de "espuma", que se emplea en el ámbito de la presente invención, caracteriza estructuras constituidas por células (poros) rellenas de gas, en forma de bola o de poliedro, que están limitadas por nervaduras celulares líquidas, semilíquidas o altamente viscosas.

Cuando la concentración en volumen del gas, que forma la espuma, en el caso de una distribución homodispersada, sea menor que el 74%, las burbujas de gas serán esféricas debido al efecto reductor de la superficie de la tensión

superficial. Por encima de los límites del empaquetado esférico más denso, las burbujas se deforman para dar laminillas poliédricas, que están limitadas por escamas delgadas de 4-600 nm aproximadamente. Las nervaduras celulares, unidas a través de los denominados puntos de nudo, forman una estructura coherente. Entre las nervaduras celulares quedan tensadas las laminillas de la espuma (espuma celular cerrada). Cuando se destruyan las laminillas de la espuma o cuando éstas retornen hasta las nervaduras celulares al final de la formación de la espuma, se obtendrá una espuma de células abiertas. Las espumas son termodinámicamente inestables puesto que, mediante la reducción de la superficie, puede obtenerse energía superficial. La estabilidad y, por lo tanto, la existencia de las espumas de conformidad con la invención dependen, por lo tanto, del grado en que se impida su autodestrucción.

Para la generación de las espumas se insufla el medio gaseoso en los líquidos citados, o se consigue el espumado mediante vivo batido, sacudida, inyección o agitación del líquido en la atmósfera gaseosa correspondiente. Con el fin de controlar y llevar a cabo el espumado de una manera mas fácil y mejor controlada, es claramente preferente, en el ámbito de la presente invención, la generación de la espuma mediante el insuflado del medio gaseoso ("gasificado") frente a las otras variantes. El gasificado se lleva a cabo, en este caso, según la variante deseada del procedimiento, de manera continua o de manera discontinua a través de placas perforadas, discos sinterizados, apliques tamizadores, toberas de Venturi, mezcladores en línea, homogeneizadores u otros sistemas usuales.

Como medio gaseoso para el espumado pueden emplearse gases o mezclas de gases arbitrarios. Ejemplos de gases, empleados en la industria, son nitrógeno, oxígeno, gases nobles y mezclas de gases nobles tales como, por ejemplo, helio, neón, argón y sus mezclas, dióxido de carbono, etc. Por motivos de coste se llevará a cabo el procedimiento de conformidad con la invención preferentemente con aire a modo de medio gaseoso. Cuando los componentes a ser espumados sean estables a la oxidación, el medio gaseoso podrá estar constituido también total o parcialmente por ozono, con lo cual se evitan las impurezas destruibles por oxidación o las coloraciones en los componentes esparcibles, que contienen tensioactivos, a ser espumados o puede evitarse un ataque por parte de gérmenes sobre estos componentes.

La mezcla constituida por uno o varios ácidos tensioactivos aniónicos y por uno o varios ácidos adyuvantes se transforma en espuma, de manera preferente, empleándose el medio gaseoso, respectivamente, en cantidades de un 20% en volumen, como mínimo, referido a la cantidad de líquido que debe ser transformada en espuma.

Así pues, cuando tenga que transformarse en espuma un litro de la mezcla formada por uno o varios ácidos tensioactivos aniónicos/uno o varios ácidos adyuvantes, se utilizarán, de manera preferente, al menos 200 ml de medio gaseoso para el espumado. En los procedimientos preferentes la cantidad de medio gaseoso está claramente por encima de este valor de manera que son preferentes aquellos procedimientos en los cuales la cantidad de gas, empleada para el espumado, corresponda de una hasta trescientas veces, preferentemente de cinco hasta doscientas veces y, especialmente, de diez hasta cien veces el volumen de la cantidad, que debe ser transformada en espuma, de la mezcla formada por uno o varios ácidos adyuvantes y por uno o varios ácidos tensioactivos aniónicos, así como, en caso dado, por otros componentes adicionales. Tal como se ha citado ya anteriormente, se empleará como medio gaseoso, en este caso, preferentemente el aire. No obstante, es posible también emplear otros gases o mezclas de gases para el espumado. De manera ejemplificativa, puede ser preferente hacer pasar oxígeno puro o el aire, a ser empleado para el espumado, a través de un ozonizador, antes de utilizar el gas para el espumado. De este modo, puede prepararse una mezcla gaseosa, que contenga, por ejemplo, entre un 0,1 y un 4% en peso de ozono. El contenido en ozono en el gas para el espumado conduce entonces a la destrucción por oxidación de los componentes indeseados en los líquidos a ser espumados. Especialmente en el caso de ácidos tensioactivos aniónicos parcialmente coloreados, puede conseguirse un aclarado considerable mediante el mezclado de ozono.

Los procedimientos preferentes se caracterizan porque se emplea aire como medio gaseoso.

La espuma ácida, que se utiliza como agente auxiliar para la granulación, puede caracterizarse por medio de otros parámetros físicos. De este modo, son preferentes, por ejemplo, aquellos procedimientos, en los que la espuma ácida presente una densidad de $0,80 \text{ gcm}^{-3}$ como máximo, preferentemente comprendida entre $0,10$ y $0,60 \text{ gcm}^{-3}$ y, de manera especial, comprendida entre $0,30$ y $0,55 \text{ gcm}^{-3}$. Así mismo, es preferente que la espuma presente un tamaño medio de los poros por debajo de 10 mm , de manera preferente, por debajo de 5 mm y, de manera especial, por debajo de 2 mm . El tamaño medio de los poros se calcula, en este caso, a partir de la suma de todos los tamaños de los poros (diámetro de los poros), que se divide por el número de los poros y puede determinarse, por ejemplo, con ayuda de métodos fotográficos.

Los parámetros físicos citados de la temperatura, la densidad y el tamaño medio de los poros caracterizan la espuma ácida en el instante de su generación. Preferentemente se elegirá la conducción del procedimiento desde luego de tal manera que la espuma ácida cumpla los criterios citados todavía en el instante de su introducción en el mezclador.

En este caso, son posibles conducciones del procedimiento, en los que la espuma cumpla sólo uno o dos de los criterios citados en el momento de la introducción en el mezclador, de manera preferente tanto la temperatura así como, también, la densidad y el tamaño de los poros se encuentran, sin embargo, en los intervalos citados cuando la espuma llega hasta el mezclador.

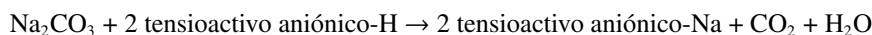
Independientemente de que la mezcla ácida constituida por el o por los ácidos tensioactivos y por el o por los ácidos adyuvantes haya sido añadida en forma de líquido, en forma de finas gotitas o como espuma sobre el lecho

ES 2 309 226 T3

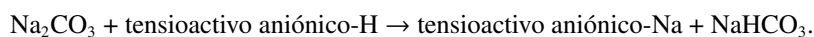
de los productos sólidos, es preferente, así mismo, que se utilice carbonato de sodio como agente de neutralización para los ácidos y que la reacción se lleve a cabo de tal manera que éste reaccione para dar bicarbonato de sodio. En este caso, están ajustadas entre sí las cantidades del o de los ácidos tensioactivos aniónicos, del o de los ácidos adyuvantes y del carbonato de sodio de tal manera que se mantenga en el producto una determinada proporción entre carbonato/bicarbonato.

Los procedimientos preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque los agentes de neutralización sólidos comprenden carbonato de sodio que reacciona, al menos en parte, para dar bicarbonato de sodio, siendo la proporción de las partes en peso entre el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio en los productos finales del procedimiento, de manera preferente, de 2 : 1 o por encima de este valor, siendo especialmente preferentes los intervalos comprendidos entre 50 : 1 y 2 : 1, de manera preferente comprendidos entre 40 : 1 y 2,1 : 1, de forma especialmente preferente entre 35 : 1 y 2,2 : 1 y, en particular, entre 30 : 1 y 2,25 : 1.

En esta variante del procedimiento se llevará a cabo la reacción entre el o los ácidos tensioactivos aniónicos y el carbonato de sodio de tal manera que se impida ampliamente la reacción



y que, en su lugar, se produzca la reacción



En este caso, se emplea en exceso el carbonato de sodio de tal manera que el carbonato de sodio no convertido permanezca en el producto, mientras que se forma durante la reacción bicarbonato de sodio adicional. La cantidad de carbonato de sodio en el agente (referido al agente, sin tener en consideración el contenido en agua de hidratación presente en caso dado) se empleará en relación con la cantidad del bicarbonato de sodio en el agente (referido al agente, sin tener en consideración el contenido en agua de hidratación presente en caso dado) y debe encontrarse en esta variante preferente entre 5 : 1 y 2 : 1. En otras palabras, por gramo del NaHCO_3 , contenido en los agentes, están contenidos, de manera preferente entre 2 y 5 gramos de Na_2CO_3 .

Así mismo, en otras palabras, el concepto “al menos en parte” significa que tiene que reaccionar una cantidad determinada de carbonato de sodio en todo caso para dar bicarbonato de sodio (en otro caso no tendría sentido la definición de una proporción entre $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$), sin embargo, por otro lado, significa también que, por los mismos motivos, está presente en el producto también carbonato de sodio no transformado. Al mismo tiempo la proporción de carbonato de sodio, que ciertamente reacciona pero que no forma bicarbonato de sodio en la reacción, debe ser tan pequeña como sea posible. En este caso, es preferente que se transforme al menos el 70%, de manera preferente al menos el 80%, de manera especialmente preferente al menos el 90% y, de manera especial, la cantidad total del carbonato de sodio, que reacciona, para dar bicarbonato de sodio. La proporción del carbonato de sodio, que reacciona, puede determinarse, en este caso, por medio del cálculo estequiométrico a través de la cantidad de ácido tensioactivo aniónico empleada. De manera alternativa, puede ser medida la proporción del carbonato de sodio, que reacciona de manera “en falso”, a partir de la formación de dióxido de carbono y de su determinación cuantitativa.

En los procedimientos preferentes, el contenido en agua de los productos del procedimiento, determinado mediante la pérdida por secado a 120°C, es < 15% en peso, de manera preferente es < 10% en peso, de manera especialmente preferente es < 5% en peso y, en particular, es < 2,5% en peso. En general es preferente la realización del procedimiento con poca cantidad de agua para garantizar la reacción deseada para la formación del bicarbonato de sodio. Por lo tanto, las materias primas empleadas deberían estar tan secas como fuera posible, empleándose en estado seco o bien con poca cantidad de agua. En el caso de los ácidos tensioactivos aniónicos deben elegirse, de conformidad con la invención, preferentemente concentraciones tan elevadas como sea posible en tanto en cuanto la conducción industrial del procedimiento (movimiento de los ácidos tensioactivos aniónicos y aplicación superficial sobre el carbonato de sodio) se garantice de una manera perfecta.

Otra posibilidad para favorecer la formación del bicarbonato de sodio y para evitar la formación de dióxido de carbono y de agua, consiste en el mantenimiento de temperaturas tan bajas como sea posible. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante refrigeración, así como también mediante una conducción adecuada del procedimiento o mediante el ajuste de las cantidades de los reactivos. En este caso, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que se mantenga la temperatura, durante el procedimiento, por debajo de 100°C, de manera preferente por debajo de 80°C, de manera especialmente preferente, por debajo de 60°C y, de manera especial, por debajo de 50°C.

Los procedimientos preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque los reactivos se emplean en aquellas cantidades mutuas con las que la relación de la proporción en peso entre el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio en los productos finales del procedimiento tome un valor de 2 : 1 o por encima del mismo. De manera preferente, esta proporción en peso se encuentra en límites más acotados de tal manera que los procedimientos preferentes están caracterizados porque la proporción en peso entre el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio en los productos finales del procedimiento se encuentra entre 50 : 1 y 2 : 1, de manera preferente entre 40 : 1 y 2,1 : 1,

ES 2 309 226 T3

de manera especialmente preferente entre 35 : 1 y 2,2 : 1 y, de manera especial, entre 30 : 1 y 2,25 : 1. Los agentes de conformidad con la invención, que han sido descritos más arriba, constituyen productos finales del procedimiento muy especialmente preferentes del procedimiento de conformidad con la invención. En otras palabras, son especialmente preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, caracterizados porque la proporción en peso entre el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio en los productos finales del procedimiento se encuentra entre 5 : 1 y 2 : 1, de manera preferente entre 4,5 : 1 y 2 : 1, de manera especialmente preferente entre 4 : 1 y 2,1 : 1, de manera más preferente entre 3,5 : 1 y 2,2 : 1 y, de manera especial, entre 3,25 : 1 y 2,25 : 1.

En este caso, son especialmente preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que el contenido de los productos finales del procedimiento en bicarbonato de sodio se encuentre comprendido entre un 0,5 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso, de manera especialmente preferente entre un 2,5 y un 12,5% en peso y, de manera especial, entre un 3 y un 10% en peso, respectivamente referido al peso de los productos finales del procedimiento.

El procedimiento, de conformidad con la invención, está basado en la reacción de los ácidos tensioactivos aniónicos y de los ácidos adyuvantes con agentes de neutralización sólidos. En el caso más sencillo, se harán reaccionar entre sí, únicamente, los ácidos tensioactivos aniónicos, los ácidos adyuvantes y el carbonato de sodio. Sin embargo, pueden estar contenidos, también, otros productos en la mezcla de la reacción que pueden participar o no en la reacción. Estos productos reactivos o inertes pueden mezclarse como paso previo a la reacción bien con el carbonato de sodio o bien con el o con los ácidos tensioactivos aniónicos; de manera alternativa ambos reactivos pueden contener, también, componentes reactivos o inertes.

Es preferente, en el ámbito de la presente invención, mezclar con el carbonato de sodio otros componentes, especialmente otros agentes de neutralización y/o materiales de soporte, preferentemente sólidos. Esta mezcla forma el lecho de productos sólidos, sobre la cual se aplica o se aplican el o los ácidos tensioactivos aniónicos - en caso dado en mezcla con otras sustancias -. De este modo pueden mezclarse con el carbonato de sodio, por ejemplo, otros agentes de neutralización, siendo preferentes los agentes de neutralización sólidos. De igual modo pueden aplicarse superficialmente sobre el carbonato de sodio las soluciones acuosas de los agentes de neutralización (especialmente las lejías), en tanto en cuanto no se sobrecargue el balance total en agua del procedimiento (el contenido en agua de los productos finales del procedimiento) más allá de los límites citados. Por lo tanto, es preferente el empleo de materias primas pobres en agua o bien incluso exentas de agua. Son especialmente preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que los agentes sólidos de neutralización comprendan, además, uno o varios productos del grupo formado por el hidróxido de sodio, el sesquicarbonato de sodio, el hidróxido de potasio y/o el carbonato de potasio.

De manera alternativa o como complemento a la adición de otros agentes de neutralización sólidos, pueden añadirse al carbonato de sodio, también, materiales de soporte que no participen en la reacción. Estos deberían presentar entonces una estabilidad suficiente frente a los ácidos aportados para evitar una descomposición local y, por lo tanto, una coloración no deseada o una carga de otro tipo para el producto. En este caso, son preferentes aquellos procedimientos en los cuales el lecho de productos sólidos contenga otros productos sólidos del grupo formado por los silicatos, los aluminosilicatos, los sulfatos, los citratos y/o los fosfatos.

Independientemente de que un ácido tensioactivo aniónico individual o de que varios ácidos tensioactivos aniónicos - y de que un ácido adyuvante o bien de que varios ácidos adyuvantes - sea o bien sean añadidos al agente de neutralización sólido o bien a la mezcla formada por varios productos sólidos, será preferente que la temperatura de la mezcla, que debe ser añadida, sea lo más baja posible. En este caso, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los cuales los ácidos tensioactivos aniónicos presenten, en el momento de la adición al lecho de productos sólidos, una temperatura comprendida entre 15 y 70°C, preferentemente comprendida entre 20 y 60°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 25 y 55°C y, de manera especial, comprendida entre 40 y 50°C. De manera análoga es preferente, así mismo, que el lecho de productos sólidos presente una temperatura tan baja como sea posible. En este caso, son preferentes las temperaturas comprendidas entre 0 y 30°C, de manera preferente comprendidas entre 5 y 25°C y, de manera especial, comprendidas entre 10 y 20°C. En conjunto son preferentes aquellos procedimientos en los cuales la temperatura se mantenga durante el procedimiento por debajo de 100°C, de manera preferente por debajo de 80°C, de manera especialmente preferente por debajo de 60°C y, de manera especial, por debajo de 50°C.

Con relación a las cantidades de agentes de neutralización o bien a las proporciones cuantitativas entre los ácidos/agentes de neutralización son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los cuales el contenido en bicarbonato de sodio, de los productos finales del procedimiento, se encuentre comprendido entre un 0,5 y un 40% en peso, de manera preferente entre un 3 y un 30% en peso, de manera especialmente preferente entre un 5 y un 25% en peso y, de manera especial, entre un 10 y un 20% en peso, referido respectivamente al peso de los productos finales del procedimiento.

Tal como ya se ha indicado, el procedimiento, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo en todos aquellos dispositivos en los que pueda llevarse a cabo una neutralización bajo granulación simultánea. Ejemplos a este respecto son los mezcladores y los granuladores, especialmente los granuladores del tipo Turbo dryer® (dispositivo de la firma Vomm, Italia).

A la hora de efectuar la elección de las máquinas y de los parámetros del procedimiento adecuados para el procedimiento de conformidad con la invención, el técnico en la materia puede recurrir a las máquinas y aparatos, que son conocidos por la literatura, así como a las operaciones de ingeniería química, como los que se describen por ejemplo en la publicación de W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991, y en la literatura allí citada. Las realizaciones siguientes representan, en este caso, únicamente una pequeña parte de las posibilidades que el técnico en la materia tiene para la realización de la reacción de neutralización entre el o los ácidos tensioactivos aniónicos y el carbonato de sodio.

Como alternativa al empleo de los mezcladores granuladores puede llevarse a cabo el procedimiento, de conformidad con la invención, también en un lecho fluidificado. En una forma preferente de realización, la invención prevé la realización del procedimiento, de conformidad con la invención, en un lecho fluidificado que trabaje por tandas o de manera continua. Es especialmente preferente llevar a cabo el procedimiento de manera continua en el lecho fluidificado. En este caso, pueden introducirse en el lecho fluidificado los tensioactivos aniónicos líquidos en su forma ácida o bien los diversos componentes líquidos, de manera simultánea o sucesiva, por ejemplo, a través de una tobera con varios orificios o a través de varias toberas. La tobera o bien las toberas y el sentido de pulverización de los productos, que deben ser pulverizados, pueden ordenarse de manera arbitraria. Los soportes sólidos, que representan el agente de neutralización y, en caso dado, otros productos sólidos, pueden espolvorearse a través de uno o varios conductores de manera simultánea (procedimiento continuo) o de manera sucesiva (procedimiento por tandas), preferentemente de manera neumática por medio de conductos insufladores, espolvoreándose el agente de neutralización como primer producto sólido en el procedimiento por tandas.

Los aparatos de lecho fluidificado, que son empleados de manera preferente, tienen placas de fondo con unas dimensiones de 0,4 m como mínimo. Son especialmente preferentes aquellos aparatos de lecho fluidificado que tengan una placa de fondo con unas dimensiones comprendidas entre 0,4 y 5 m, por ejemplo de 1,2 m o de 2,5 m. Sin embargo, son adecuados también, aquellos aparatos de lecho fluidificado que presenten una placa de fondo con un diámetro mayor que 5 m. Como placa de fondo se emplea, de manera preferente, una placa de fondo perforada o una placa de Conidur (producto comercial de la firma Hein & Lehmann, República Federal de Alemania). De manera preferente, se llevará a cabo el procedimiento, de conformidad con la invención, con velocidades del aire fluidificante comprendidas entre 1 y 8 m/s y, de manera especial, comprendidas entre 1,5 y 5,5 m/s, por ejemplo de hasta 3,5 m/s. La descarga de los granulados a partir del lecho fluidificado se lleva a cabo, de manera ventajosa, a través de una clasificación de tamaño de los granulados. Esta clasificación puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de un dispositivo tamizador o por medio de una corriente de aire conducida a contracorriente (aire de clasificación), que se regula de tal manera, que únicamente se separa del lecho fluidificado las partículas a partir de un determinado tamaño de partícula y son retenidas en el lecho fluidificado las partículas más pequeñas. En una forma preferente de realización, el aire entrante está constituido por el aire de clasificación, que preferentemente no ha sido calentado, y por el aire del fondo que, de manera preferente únicamente ha sido ligeramente calentado o que no ha sido calentado en absoluto. La temperatura del aire del fondo se encuentra comprendida, en este caso, entre 10 y 70°C, de manera preferente está comprendida entre 15 y 60°C, de manera especialmente preferente está comprendida entre 18 y 50°C. En este caso, son especialmente ventajosas temperaturas comprendidas entre 20 y 40°C. El aire fluidificante se enfría en general debido a la pérdida de calor y, en caso dado, debido al calor de evaporación de los componentes. Esta pérdida de calor puede ser compensada, sin embargo, por medio de los calores de neutralización en el procedimiento de conformidad con la invención o incluso puede ser sobrepasada. En este caso, es posible, incluso, que la temperatura de salida del aire sobrepase la temperatura del aire fluidificante aproximadamente a 5 cm por encima de la placa de fondo. En una forma especialmente preferente de realización, la temperatura del aire fluidificante se encuentra comprendida, aproximadamente 5 cm por encima de la placa de fondo, entre 30 y 100°C, de manera preferente entre 35 y 80°C y, de manera especial, entre 40 y 70°C. La temperatura de salida del aire se encuentra comprendida, de manera preferente, entre 20 y 100°C, de manera especial se encuentra por debajo de 70°C y de una manera especialmente ventajosa está comprendida entre 25 y 50°C. En el caso del procedimiento realizado, de manera preferente, en el lecho fluidificado, es necesario que al inicio del procedimiento esté presente una masa de partida, que sirva como soporte inicial para los tensioactivos aniónicos introducidos por pulverización, en su forma ácida. Como masa de partida son adecuados, además del agente de neutralización, constituido por el carbonato de sodio, por ejemplo también componentes de los agentes de lavado y de limpieza, de manera especial aquellos que puedan ser empleados, también, como productos sólidos en el procedimiento de conformidad con la invención y que presenten una distribución del tamaño de grano que corresponda aproximadamente a la distribución del tamaño de grano de los granulados acabados. Sin embargo, es especialmente preferente emplear carbonato de sodio como masa de partida.

En resumen, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los cuales el procedimiento se lleve a cabo en un lecho fluidificado y la temperatura del aire entrante se encuentre comprendida entre 10 y 70°C, de manera preferente entre 15 y 60°C, de manera especialmente preferente entre 18 y 50°C y, de manera especial, entre 20 y 40°C.

De manera alternativa, pueden combinarse también entre sí la granulación en el mezclador y el procedimiento en lecho fluidificado. De este modo, pueden hacerse reaccionar entre sí los reactivos en un mezclador y el producto neutralizado formado puede enviarse a un aparato de lecho fluidificado para la realización de una "maduración final". En este caso, los procedimientos de conformidad con la invención preferentes se caracterizan porque el procedimiento se lleva a cabo en un mezclador, y se verifica una maduración final del producto después en un lecho fluidificado con una temperatura del aire entrante comprendida entre 10 y 70°C, de manera preferente comprendida entre 15 y 60°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 18 y 50°C y, de manera especial, comprendida entre 20 y 40°C.

ES 2 309 226 T3

Los granulados de tensioactivos, obtenidos de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, presentan en los procedimientos preferentes un peso a granel comprendido entre 300 y 1.000 g/l, de manera preferente comprendidos entre 350 y 800 g/l, de manera especialmente preferente comprendidos entre 400 y 700 g/l y, de manera especial, comprendidos entre 400 y 500 g/l, y están exentos de polvo, es decir que no contienen, de manera especial, partículas con un tamaño de partícula por debajo de 50 μm . Por otro lado, la distribución del tamaño de grano de los granulados corresponde a la distribución del tamaño de grano usual de un agente de lavado y de limpieza del estado de la técnica. De manera especial, los granulados tienen una distribución del tamaño de grano, en la que como máximo el 5% en peso, de manera especialmente ventajosa, como máximo el 3% en peso de las partículas presenta un diámetro por debajo de 0,1 mm, de manera especial por debajo de 0,2 mm. La distribución del tamaño de grano puede influenciarse, en este caso, a través de la disposición de las toberas en la instalación de lecho fluidificado. Los granulados se caracterizan por su color claro y por su aptitud al desparramamiento. En este caso, no se requiere otra medida para impedir el pegado de los granulados, que han sido preparados de conformidad con la invención. Sin embargo, en caso deseado puede conectarse a continuación una etapa del procedimiento en la que sean espolvoreados los granulados, de manera conocida, con materiales finamente divididos, por ejemplo con zeolita NaA, carbonato de sodio, con objeto de aumentar todavía más el peso a granel. Este espolvoreado puede llevarse a cabo, por ejemplo, durante una etapa de esferonización. Sin embargo, los granulados preferentes tienen ya una estructura que, de manera especial, es aproximadamente esférica con una regularidad tal que no se requiere una etapa de esferonización por regla general y que, por lo tanto, tampoco es preferente.

Los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento, de conformidad con la invención, pueden añadirse directamente a los agentes de lavado o de limpieza, de igual modo pueden ser empaquetados y comercializados también directamente como agentes de lavado y de limpieza para determinadas aplicaciones.

Además de la mezcla de otros componentes, tales como los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, etc., los productos finales del procedimiento, correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención, pueden servir, así mismo, como base para otras mixturas de mayor calidad. De este modo, es posible y preferente, de manera especial, que los productos finales del procedimiento, correspondientes al procedimiento de neutralización - en caso dado tras mezcla con otros productos sólidos - sean granulados mediante la adición de sustancias activas líquidas.

Esta granulación puede llevarse a cabo, a su vez, en los aparatos más diversos, siendo preferentes los mezcladores granuladores para esta etapa de tratamiento final. En este caso, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que la adición de las sustancias líquidas se lleve a cabo poco antes o durante la maduración final. Esto puede llevarse a cabo en un mezclador con, de manera preferente, tiempos de residencia cortos comprendidos entre 0,1 y 5 segundos o incluso en un lecho fluidificado. Será preferente una neutralización total previa pero, sin embargo, no es obligatoriamente necesaria.

Como sustancias activas líquidas para la granulación ulterior de los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención, pueden servir los líquidos de granulación conocidos por el técnico en la materia, es decir, de manera especial, el agua o las soluciones acuosas de sales, el vidrio soluble, los alquilpoliglicósidos, los hidratos de carbono (los monosacáridos, los oligosacáridos y los polisacáridos), los polímeros sintéticos (PEG, PVAL, los policarboxilatos), los biopolímeros, etc. También son posibles mezclas de tensioactivos no iónicos con agua, con aceite de silicona y agua, con disolventes sobresaturados o con mezclas de tensioactivos/aire. Como líquidos de granulación pobres en agua o exentos de agua encuentran aplicación, por ejemplo, los jabones, las soluciones de tensioactivos no iónicos/polímeros, las mezclas de tensioactivos no iónicos/pigmentos, las fusiones, los alcoholes monovalentes, divalentes, trivalentes, la acetona, el tetracloruro de carbono, las fusiones con productos sólidos, los polímeros hinchados, exentos de agua (disolventes orgánicos que contienen agua con polímeros hinchados) o fusiones que contengan gas.

Son especialmente preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los cuales se utilicen como sustancias activas líquidas las soluciones acuosas de silicatos y/o de polímeros, preferentemente las soluciones acuosas de vidrios solubles y/o de polímeros y/o de copolímeros del ácido (met)acrílico.

Estos productos se describen a continuación de manera detallada. Después de la granulación, que ha sido descrita precedentemente, como tratamiento final de los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención, los granulados pueden ser secados y/o pueden ser tratados con otros productos. En este caso, son especialmente preferentes aquellas variantes del procedimiento en las que los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de granulación sean aglomerados y, en caso dado, sean secados en un lecho fluidificado.

Los productos finales del procedimiento, correspondientes al procedimiento según la invención, que han sido sometidos a un tratamiento final de este tipo, presentan una elevada aptitud de absorción de sustancias líquidas, de manera especial de tensioactivos no iónicos sin que por ello se perjudique su excelente solubilidad. Otra variante preferente del procedimiento, de conformidad con la invención, prevé que los granulados, que son descargados del lecho fluidificado, sean tratados con otras sustancias, especialmente con tensioactivos no iónicos.

Como tensioactivos no iónicos se emplearán, en este caso, de manera preferente alcoholes primarios alcoxilados, ventajosamente etoxilados con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono y en promedio 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el resto alcohólico puede ser lineal o, preferentemente, puede

estar ramificado por metilo en la posición 2 o bien puede contener en mezcla restos lineales y ramificados por metilo, como los que se presentan, usualmente, en los oxoalcoholes. Sin embargo, son especialmente preferentes los etoxilatos de alcoholes con restos lineales procedentes de alcoholes de origen nativo con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo a partir de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u olefíco, y en promedio 2 a 8 EO por mol de alcohol.

A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes con 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO o con 4 EO, alcohol con 9 a 11 átomos de carbono con 7 EO, alcoholes con 13 a 15 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO, con 7 EO o con 8 EO, alcoholes con 12 a 18 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO o con 7 EO y mezclas de los mismos, así como mezclas constituidas por alcohol con 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO y alcohol con 12 a 18 átomos de carbono con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores estadísticos medios, que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferentes presentan una distribución de los homólogos acotada (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden emplearse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos a este respecto son alcoholes grasos de sebo con 14 EO, con 25 EO, con 30 EO o con 40 EO.

De igual modo, pueden emplearse, a título de otros tensioactivos no iónicos, también, los alquilglicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la que R significa un resto alifático primario, de cadena lineal o ramificado con metilo, de manera especial ramificado con metilo en la posición, 2, que comprende 8 hasta 22, de manera preferente 12 hasta 18 átomos de carbono y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 a 6 átomos de carbono, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que representa la distribución de los monoglicósidos o de los oligoglicósidos, es un número arbitrario, que está comprendido entre 1 y 10; de manera preferente x se encuentra comprendido entre 1,2 y 1,4.

Otra clase preferente de tensioactivos no iónicos, que son empleados, que son utilizados bien como tensioactivo no iónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los ésteres de alquilo de los ácidos grasos alcoxilados, de manera preferente etoxilados o etoxilados y propoxilados, de manera preferente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

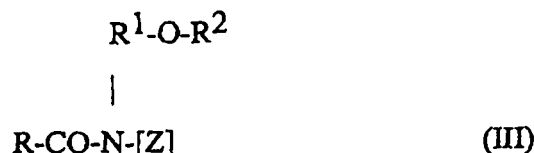
Así mismo, pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de óxidos de amina, a modo de ejemplo el óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxiethylamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. De manera preferente, la cantidad de estos tensioactivos, no iónicos, no es mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no asciende a más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidroxigrasos de la fórmula (II),



en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de productos conocidos, que se pueden obtener habitualmente mediante aminación por reducción de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina, y subsiguiente acilación con un ácido graso, un éster alquilíco de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos pertenecen también los compuestos de la fórmula (III),



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^1 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R^2 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferentes restos alquilo o fenilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está substituida al menos con dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este resto.

De manera preferente, se obtiene [Z] mediante aminación por reducción de un azúcar reductor, a modo de ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos substituidos con N-alcoxi o N-ariloxi se pueden transformar mediante reacción con ésteres de metilo de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, en las amidas de ácidos polihidroxi grasos deseadas.

En función de las finalidades de aplicación posteriores de los granulados de tensioactivos, que son fabricados de conformidad con la invención, pueden ser aplicados superficialmente diversos tensioactivos no iónicos. Como tensioactivos preferentes se emplearán los tensioactivos no iónicos, débilmente espumantes. De manera especialmente preferente, los agentes fabricados de conformidad con la invención contienen un tensioactivo no iónico, que presenta un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto los agentes preferentes, fabricados de conformidad con la invención, se caracterizan porque contienen uno o varios tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20°C, de manera preferente, por encima de 25°C, de forma especialmente preferente entre 25 y 60°C y, especialmente, entre 26,6 y 43,3°C.

Los tensioactivos no iónicos adecuados, que presentan puntos de fusión o bien de reblandecimiento en todo el intervalo de temperaturas citado, son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos generadores de poca espuma, que pueden ser sólidos o altamente viscosos a temperatura ambiente. Cuando se utilicen tensioactivos no iónicos, que sean altamente viscosos a temperatura ambiente, será preferente que éstos presenten una viscosidad por encima de 20 Pas, preferentemente por encima de 35 Pas y, especialmente, por encima de 40 Pas. También son preferentes los tensioactivos no iónicos que tienen una consistencia de tipo céreo a temperatura ambiente.

De manera preferente, los tensioactivos a ser empleados, sólidos a temperatura ambiente, proceden del grupo de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, especialmente de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos constituidos por una estructura más complicada tales como los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan, además, por un buen control de la espuma.

En una forma preferente de realización de la presente invención, el tensioactivo no iónico con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, es un tensioactivo no iónico, etoxilado, que ha sido producido a partir de la reacción de un monohidroxi alcohol o de un alquilfenol con 6 hasta 20 átomos de carbono con, preferentemente, al menos 12 moles, de forma especialmente preferente al menos con 15 moles, de forma especial al menos con 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o bien de alquilfenol.

Un tensioactivo no iónico a ser empleado de forma especialmente preferente, sólido a temperatura ambiente, se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcoholes con 16 a 20 átomos de carbono), preferentemente a partir de un alcohol con 18 átomos de carbono y, al menos, 12 moles, preferentemente, al menos, 15 moles y, especialmente, al menos 20 moles de óxido de etileno. En este caso, son especialmente preferentes los denominados etoxilatos de distribución acotada "narrow range ethoxylates" (véase más arriba).

Así pues, los agentes especialmente preferentes, que son preparados de conformidad con la invención, contienen uno o varios tensioactivos no iónicos etoxilado(s), que se obtiene(n) a partir de monohidroxi alcoholes con 6 hasta 20 átomos de carbono o a partir de alquilfenoles con 6 hasta 20 átomos de carbono o a partir de alcoholes grasos con 18 hasta 20 átomos de carbono y con más de 12 moles, de manera preferente, con más de 15 moles y, de manera especial, con más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

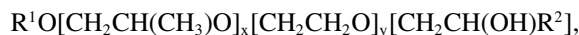
Por otra parte, el tensioactivo no iónico, sólido a temperatura ambiente, tiene, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. De manera preferente, tales unidades de PO constituyen hasta un 25% en peso, de forma especialmente preferente hasta un 20% en peso y, especialmente, hasta un 15% en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferentes son los monohidroxi alcoholes o los alquilfenoles etoxilados, que presentan, además, unidades copolimerizadas en bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte alcohólica o bien alquilfenólica de tales moléculas de tensioactivos no iónicos supone, en este caso, preferentemente más del 30% en peso, de forma especialmente preferente más del 50% en peso y, especialmente, más del 70% en peso del peso molecular total de tales tensioactivos no iónicos. Los productos finales del procedimiento preferentes correspondientes al procedimiento, de conformidad con la invención, con etapas de tratamiento final, se caracterizan porque contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno, en la molécula, suponen hasta un 25% en peso, inclusive, de manera preferente hasta un 20% en peso, inclusive y, de manera especial, hasta un 15% en peso, inclusive de todo el peso molecular.

Otros tensioactivos no iónicos, a ser empleados de forma especialmente preferente, con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, contienen entre un 40 y un 70% en peso de una mezcla de polímeros bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75% en peso de un copolímero bloque inverso de polioxietileno y de polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25% en peso de un copolímero bloque de polioxietileno y de polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Los tensioactivos no iónicos, que pueden ser empleados de forma especialmente preferente, pueden ser adquiridos, por ejemplo, bajo el nombre Poly Tergent® SLF-18 de la firma Olin Chemicals. Otro producto final del procedimiento,

ES 2 309 226 T3

preferente de conformidad con la invención, sometido a un tratamiento final, contiene tensioactivo no iónicos de la fórmula



en la que R^1 significa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado, alifático, con 4 hasta 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con 2 hasta 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x significa valores comprendidos entre 0,5 y 1,5 e y significa un valor de 15 como mínimo.

Otros tensioactivos no iónicos, que pueden ser empleados de manera preferente, son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores comprendidos entre 1 y 30, k y j significan valores comprendidos entre 1 y 12, preferentemente comprendidos entre 1 y 5. Cuando el valor de x sea ≥ 2 , cada R^3 podrá ser diferente en la fórmula anteriormente indicada. Preferentemente R^1 y R^2 son restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 hasta 22 átomos de carbono, siendo preferentes los restos con 8 hasta 18 átomos de carbono. Los significados especialmente preferentes para R^3 son H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo desde 1 hasta 20, especialmente desde 6 hasta 15.

Tal como se ha descrito precedentemente, cada R^3 puede ser diferente en la fórmula anteriormente indicada, en el caso en que se cumpla que $x \geq 2$. En este caso, puede variar la unidad de óxido de alquileo situada en el interior de los corchetes. Si, por ejemplo, x significa 3, el resto R^3 podrá elegirse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) o unidades de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden encontrarse en cualquier orden sucesivo, por ejemplo, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). En este caso, se ha elegido, de manera ejemplificativa, el valor 3 para x y puede ser perfectamente mayor, aumentando la amplitud de las variaciones a medida que aumentan los valores de x e incluyéndose, por ejemplo, un elevado número de grupos (EO) combinado con un pequeño número de grupos (PO), y a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, que son especialmente preferentes, de la fórmula anteriormente indicada, presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de manera que la fórmula anterior se simplifica a



En la fórmula citada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado anteriormente definido y x significa números desde 1 hasta 30, preferentemente desde 1 hasta 20 y, especialmente, desde 6 hasta 18. Son especialmente preferentes los tensioactivos en los cuales los restos R^1 y R^2 presenten desde 9 hasta 14 átomos de carbono, R^3 significa H y x tome valores desde 6 hasta 15.

Si se resumen las indicaciones citadas en último lugar, son preferentes aquellos agentes preparados y sometidos a un tratamiento final de conformidad con la invención, que contengan tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados), cerrados en los grupos extremos, de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores comprendidos entre 1 y 30, k y j significan valores comprendidos entre 1 y 12, de manera preferente comprendidos entre 1 y 5, siendo especialmente preferentes aquellos tensioactivos del tipo

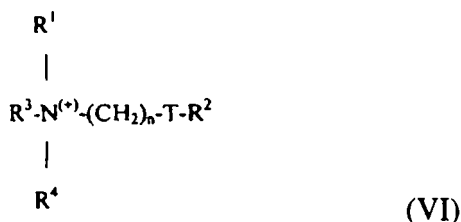
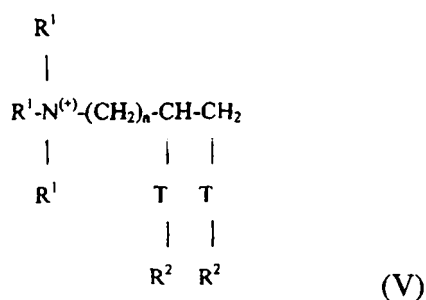
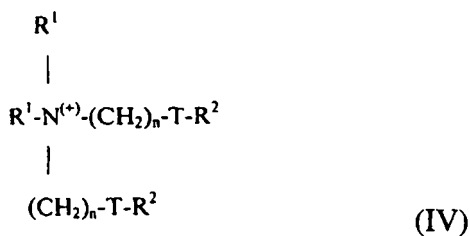


en los cuales x signifique números comprendidos entre 1 y 30, de manera preferente comprendidos entre 1 y 20 y, de manera especial, comprendidos entre 6 y 18.

En combinación con los tensioactivos citados pueden emplearse, también, tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, teniendo éstos únicamente un significado subordinado y empleándose, en la mayoría de los casos, únicamente en cantidades por debajo de un 10% en peso, frecuentemente incluso por debajo de un 5% en peso, por ejemplo entre un

0,01 y un 2,5% en peso, respectivamente referido al agente. Los agentes preparados y, en caso dado, sometidos a un tratamiento final, de conformidad con la invención, pueden contener, por lo tanto, también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros como componentes tensioactivos.

Los agentes, preparados de conformidad con la invención y, en caso dado, sometidos a un tratamiento final pueden contener, a título de sustancias activas catiónicas, por ejemplo, compuestos catiónicos de las fórmulas IV, V o VI:



en las que cada grupo R^1 se elige independientemente entre sí entre los grupos alquilo, alquenilo o hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono; cada grupo R^2 se elige, independientemente entre sí, entre los grupos alquilo o alquenilo con 8 a 28 átomos de carbono; $R^3 = R^1$ o $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ o R^2 o $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y n significa un número entero desde 0 hasta 5.

Los granulados de tensioactivos aniónicos, preparados de conformidad con la invención, pueden elaborarse - tal como se ha descrito precedentemente - directamente para dar agentes de lavado o de limpieza, aportándose otros componentes usuales de los agentes de lavado o de limpieza. Sin embargo, éstos pueden servir también como base de soporte para sustancias líquidas o pastosas, especialmente para tensioactivos no iónicos y entonces son mezclas de tensioactivos aniónicos/tensioactivos no iónicos, que pueden mezclarse igualmente con los agentes de lavado o de limpieza.

Otro objeto de la presente invención está constituido, por lo tanto, por agentes de lavado o de limpieza, que contengan un producto final del procedimiento correspondiente al procedimiento de conformidad con la invención.

Independientemente de que se lleven a cabo o no las etapas de tratamiento final y de tratamiento precedentemente descritas sobre los productos finales del procedimiento, preparados de conformidad con la invención, los agentes de lavado o de limpieza, que contienen estos productos finales del procedimiento, contienen, de manera usual, otras sustancias del grupo formado por los adyuvantes, los coadyuvantes, los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, los colorantes y los productos odorizantes, los abrillantadores ópticos, los enzimas, los polímeros desprendedores de la suciedad (soil-release), etc. Estos productos se describen a continuación con objeto de completar la descripción.

En los agentes de lavado o de limpieza se emplean productos estructurantes, ante todo, para enlazar el calcio y el magnesio. Los adyuvantes usuales, que se añaden en el ámbito de la invención, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 22,5 y un 45% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 25 y un 40% en peso y, de

ES 2 309 226 T3

manera especial, comprendidas entre un 27,5 y un 35% en peso, respectivamente referido al conjunto del agente, que contienen también los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención, son los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, los ácidos policarboxílicos homopolímeros y copolímeros y sus sales, los carbonatos, los fosfatos y los silicatos de sodio y de potasio. Para los agentes de lavado o de limpieza se emplean, de manera preferente, el citrato trisódico y/o el tripolifosfato pentasódico y adyuvantes de tipo silicato de la clase de los disilicatos alcalinos. En general, son preferentes entre las sales de los metales alcalinos, las sales de potasio y las sales de sodio, puesto que frecuentemente tienen una mayor solubilidad en agua. Los productos estructurantes solubles en agua preferentes son, por ejemplo, el citrato tripotásico, el carbonato potásico y los vidrios solubles potásicos.

Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener fosfatos a título de sustancias estructurantes, de manera preferente fosfatos de metales alcalinos y, de manera especial preferente, el trifosfato pentasódico o el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o bien tripolifosfato de potasio).

El concepto de fosfatos de metales alcalinos es, en este caso, una denominación genérica para las sales de los metales alcalinos (especialmente de sodio y de potasio) de los diversos ácidos fosfóricos, entre los cuales se puede distinguir entre el ácido metafosfórico (HPO_3)_n y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de mayor peso molecular. En este caso, los fosfatos reúnen varias ventajas en sí mismos: actúan como portadores de álcali, impiden los depósitos de cal y contribuyen, además, a la potencia de la limpieza.

El dihidrógenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe en forma de dihidrato (densidad $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 60°C) y a modo de monohidrato (densidad $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Ambas sales son blancas, polvos muy fácilmente solubles en agua, que pierden el agua de cristalización por calentamiento y que se transforman en 200°C en el difosfato débilmente ácido (hidrógenodifosfato disódico, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a temperaturas más elevadas en el trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y en la sal de Maddrell (véase más adelante). El NaH_2PO_4 tiene reacción ácida; se forma cuando se ajusta ácido fosfórico con lejía de hidróxido de sodio a un valor del pH de 4,5 y se pulveriza el caldo. El dihidrógenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con una densidad de $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 253°C [descomposición con formación de polifosfato de potasio (KPO_3)_x] y es fácilmente soluble en agua.

El hidrógenofosfato disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4 , es una sal incolora, cristalina, muy fácilmente soluble en agua. Existe en estado anhidro y con 2 moléculas de agua (densidad $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, pérdida de agua a 95°C), con 7 moléculas de agua (densidad $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 48°C con pérdida de 5 H_2O) y con 12 moléculas de agua (densidad $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 35°C con pérdida de 5 H_2O), a 100°C se vuelve anhidro y se transforma, por calentamiento más pronunciado, en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrógenofosfato disódico se prepara por neutralización de ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio con empleo de fenolftaleína como indicador. El hidrógenofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal blanca, amorfa, que es fácilmente soluble en agua.

El fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , está constituido por cristales incoloros, que presentan, en forma de dodecahidrato, una densidad de $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ y un punto de fusión de $73\text{-}76^\circ\text{C}$ (descomposición), a modo de decahidrato (lo que corresponde a un 19-20% de P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (lo que corresponde a un 39-40% de P_2O_5), presenta una densidad de $2,536 \text{ g cm}^{-3}$. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara por concentración por evaporación de una solución formada exactamente por 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo blanco, granular, esparcible, con una densidad de $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 1.340°C y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. De manera ejemplificativa se forma por calentamiento de escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar de su mayor precio, son frecuentemente preferentes en la industria de los agentes de limpieza los fosfatos de potasio más fácilmente solubles, por lo tanto más activos, frente a los compuestos de sodio correspondientes.

El difosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma anhidra (densidad $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 988°C , también se ha dado con 880°C) y a modo de decahidrato (densidad $1,815\text{-}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 94°C con pérdida de agua). Las sustancias son cristales incoloros, solubles en agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se forma por calentamiento de fosfato disódico a temperaturas de $> 200^\circ\text{C}$ o por reacción de ácido fosfórico con carbonato de sodio en proporción estequiométrica y eliminación del agua de la solución mediante pulverización. El decahidrato forma sales complejas con los metales pesados y con los formadores de la dureza y reduce, por lo tanto, la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma de trihidrato y representa un polvo incoloro, higroscópico, con una densidad de $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, que es soluble en agua, siendo el valor del pH de la solución al 1%, a 25°C , de 10,4.

Mediante condensación del NaH_2PO_4 o bien del KH_2PO_4 se forman fosfatos de sodio y de potasio de elevado peso molecular, entre los cuales pueden distinguirse representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio o bien de potasio y tipos en forma de cadenas, los polifosfatos de sodio o bien de potasio. Especialmente se utiliza una gran cantidad de denominaciones para estos últimos: fosfatos por fusión o por calcinación, sal de Graham, sal de Kurrol y de Maddrell. Todos los fosfatos de sodio y de potasio superiores se denominan, en conjunto, fosfatos condensados.

El trifosfato pentasódico, industrialmente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal anhidra o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua de la fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ con $n = 3$. A temperatura ambiente se disuelven, en 100 g de agua, aproximadamente 17 g, a 60°C , aproximadamente 20 g, a 100°C aproximadamente 32 g de la sal exenta de agua de cristalización; al cabo de un calentamiento de dos horas de la solución a 100°C se forma, por hidrólisis, aproximadamente un 8% de ortofosfato y un 15% de difosfato. En la obtención del trifosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio o con lejía de hidróxido de sodio en proporción estequiométrica y eliminación del agua de la solución mediante pulverización. De manera similar a lo que ocurre en el caso de la sal de Graham y del difosfato de sodio, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio), se comercializa por ejemplo en forma de una solución al 50% en peso ($> 23\%$ de P_2O_5 , 25% de K_2O). Los polifosfatos de potasio encuentran una amplia aplicación en la industria de los agentes de lavado y de limpieza.

Los agentes de lavado o de limpieza preferentes contienen entre un 20 y un 50% en peso de uno o varios productos estructurantes solubles en agua, preferentemente citratos y/o fosfatos, de manera preferente fosfatos de metales alcalinos siendo especialmente preferentes el trifosfato de pentasodio o bien el trifosfato de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien tripolifosfato de potasio).

En una forma preferente de realización de la presente invención, el contenido en productos estructurantes solubles en agua del agente se encuentra dentro de límites estrechos. En este caso, son preferentes aquellos agentes de lavado o de limpieza que contengan al o a los productos estructurantes en cantidades comprendidas entre un 22,5 y un 45% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 25 y un 40% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 27,5 y un 35% en peso, referido respectivamente al agente en su conjunto.

De manera especialmente preferente, los agentes, de conformidad con la invención, pueden contener fosfatos condensados como sustancias para desendurecer el agua. Estos productos forman un grupo de fosfatos - que se denominan también fosfatos en fusión o fosfatos de calcinación como consecuencia de su obtención -, que pueden derivarse de sales ácidas del ácido ortofosfórico (ácidos fosfóricos) mediante condensación. Los fosfatos condensados pueden subdividirse en los metafosfatos $[\text{M}^1_n(\text{PO}_3)_n]$ y en los polifosfatos ($\text{M}^1_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ o bien $\text{M}^1_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$).

El concepto de "metafosfatos" fue originalmente la designación general para los fosfatos condensados con la composición $\text{M}_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$ (M = metal monovalente) pero, sin embargo, en la actualidad está limitado en la mayoría de los casos a las sales con aniones anulares de ciclo(poli)fosfato. Cuando $n = 3, 4, 5, 6$, etc., se habla de tri-metafosfatos, de tetra-metafosfatos, de penta-metafosfatos, de hexa-metafosfatos, etc. Según la nomenclatura sistemática de los isopolianiones se denomina por ejemplo ciclo-trifosfato al anión con $n = 3$.

Se obtienen los metafosfatos como productos acompañantes de la sal de Graham - que se denomina, erróneamente, hexametafosfato de sodio - mediante fusión de NaH_2PO_4 a temperaturas por encima de 620°C , obteniéndose también de manera intermedia la denominada sal de Maddrell. Esta y la sal de Kurrol son polifosfatos lineales, que en la actualidad ya no se asocian, en la mayoría de los casos, a los metafosfatos pero que pueden ser empleados en el ámbito de la presente invención también de manera preferente como sustancias para desendurecer el agua.

La sal de Maddrell cristalina, insoluble en agua, $(\text{NaPO}_3)_x$ con $x > 1.000$, que puede obtenerse a $200\text{--}300^\circ\text{C}$ a partir del NaH_2PO_4 , se transforma a 600°C aproximadamente en el metafosfato cíclico $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$, que funde a 620°C . La fusión vítrea, enfriada rápidamente, es la sal de Graham soluble en agua según las condiciones de la reacción, $(\text{NaPO}_3)_{40\text{--}50}$, o un fosfato condensado vítreo con la composición $(\text{NaPO}_3)_{15\text{--}20}$, que es conocido como Calgon. Todavía se utiliza para ambos productos la denominación errónea de hexametafosfato. La denominada sal de Kurrol, $(\text{NaPO}_3)_n$ con $n \gg 5.000$, se forma igualmente a partir de la fusión calentada a 600°C de la sal de Maddrell, cuando ésta se deja reposar durante un breve espacio de tiempo a 500°C aproximadamente. Ésta forma fibras solubles en agua altamente polímeras.

Como sustancias para desendurecer el agua especialmente preferentes de las clases que han sido citadas precedentemente de los fosfatos condensados se han acreditado los "hexametafosfatos" Budit[®] H6 o bien H8 de la firma Budenheim.

Además de los productos estructurantes, son componentes preferentes, de manera especial, los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, los enzimas, los protectores de la plata, los colorantes y los productos odorizantes, etc. Además pueden ser añadidos otros componentes, siendo preferentes aquellos agentes que contengan, además de los productos finales del procedimiento de conformidad con la invención, también uno o varios productos del grupo formado por los agentes acidificantes, los formadores de complejos de quelato o los polímeros inhibidores de la formación de depósitos.

Como agentes acidificantes se ofrecen tanto los ácidos inorgánicos así como, también, los ácidos orgánicos, en tanto en cuanto éstos sean compatibles con los restantes componentes. Con objeto de proteger a los usuarios y para dar seguridad a la manipulación pueden emplearse, especialmente, los ácidos monocarboxílicos, oligocarboxílicos y policarboxílicos sólidos. Entre este grupo son preferentes, a su vez, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico así como el ácido poliacrílico. Del mismo modo, se emplearán los anhídridos de estos ácidos como agentes de acidificación, estando

disponibles comercialmente de manera especial el anhídrido del ácido maleico y el anhídrido del ácido succínico. Así mismo, pueden emplearse los ácidos sulfónicos orgánicos tal como el ácido amidosulfónico. En el ámbito de esta invención pueden adquirirse en el mercado y ser empleados también, como agentes acidificante, preferentemente, el producto Sokalan® DCS (marca registrada de la firma BASF), que es una mezcla de ácido succínico (como máximo un 31% en peso), de ácido glutárico (como máximo un 50% en peso) y de ácido adípico (como máximo un 33% en peso).

Otro posible grupo de componentes está representado por los formadores de complejos de quelato. Los formadores de complejos de quelato son productos que forman compuestos cíclicos con los iones metálicos, ocupando un solo ligando más de un punto de coordinación en un átomo central, es decir que al menos tiene "dos dientes". En este caso, se cerrarán por lo tanto los compuestos normalmente rectilíneos mediante la formación de complejos a través de un ión para dar anillos. El número de los ligandos enlazados depende del índice de coordinación del ión central.

Los formadores de complejos de quelato, usuales y preferentes en el ámbito de la presente invención, son, por ejemplo, los ácidos polioxicarboxílicos, las poliaminas, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido nitrilotriacético (NTA). También pueden emplearse, de conformidad con la invención, polímeros formadores de complejos, es decir polímeros que porten bien en la propia cadena principal o lateralmente a la misma, grupos funcionales, que puedan actuar como ligandos y que reaccionen con átomos metálicos adecuados por regla general con formación de complejos de quelato. Los ligandos enlazados con el polímero de los complejos metálicos formados pueden proceder, en este caso, sólo de una macromolécula o pueden pertenecer a diversas cadenas polímeras. Esto último conduce a la reticulación del material en tanto en cuanto los polímeros formadores de complejos no hayan sido ya reticulados previamente mediante enlaces covalentes.

Los grupos formadores de complejos (ligandos) de los polímeros formadores de complejos usuales son restos de ácido iminodiacético, de hidroxiquinolona, de tiourea, de guanidina, de ditiocarbamato, de ácido hidroxámico, de amidoxima, de ácido aminofosfórico, del poliamino (cíclico), de mercapto, de 1,3-dicarbonilo y de éteres corona con actividades en parte muy específicas frente a los iones de los diversos metales. Los polímeros básicos de muchos polímeros formadores de complejos, importantes también comercialmente, son el poliestireno, los poliácridatos, los poliacrilonitrilos, los alcoholes polivinílicos, las polivinilpiridinas y las polietileniminas. También son polímeros formadores de complejos los polímeros naturales tales como la celulosa, el almidón o la quitina. Además, pueden estar dotados con otras funcionalidades de ligando mediante transformaciones similares a la polimerización.

En el ámbito de la presente invención, son especialmente preferentes los agentes de lavado o de limpieza, que contengan uno o varios formadores de complejos de quelato elegidos entre los grupos de

- (i) los ácidos policarboxílicos, en los cuales la suma de los grupos carboxilo y, en caso dado, de los grupos hidroxilo sea 5 como mínimo,
- (ii) los ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos nitrogenados,
- (iii) los ácidos difosfónicos geminales,
- (iv) los ácidos aminofosfónicos,
- (v) los ácidos fosfonopolicarboxílicos,
- (vi) las ciclodextrinas,

en cantidades por encima del 0,1% en peso, preferentemente por encima de 0,5% en peso, de forma especialmente preferente por encima del 1% y, especialmente, por encima del 2,5%, referido respectivamente al peso del agente para el fregado de la vajilla.

En el ámbito de la presente invención, pueden emplearse todos los formadores de complejos del estado de la técnica. Éstos pueden pertenecer a grupos químicos diferentes. De manera preferente, se emplearán individualmente o en mezcla entre sí:

- a) los ácidos policarboxílicos, en los cuales la suma de los grupos carboxilo y, en caso dado, de los grupos hidroxilo sea de 5 como mínimo, tal como el ácido glucónico,
- b) los ácidos monocarboxílicos o ácidos policarboxílicos nitrogenados tales como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido N-hidroxietilendiaminotriacético, el ácido dietilentriaminopentaacético, el ácido hidroxietiliminodiacético, el ácido nitrilodiacético-3-propiónico, el ácido isoserinadiacético, la N,N-di-(β-hidroxietil)-glicina, la N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-glicina, el ácido N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-asparagínico o el ácido nitrilotriacético (NTA),

- c) los ácidos difosfónicos geminales tal como el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), sus homólogos superiores con hasta 8 átomos de carbono inclusive así como los derivados que contienen grupos hidroxilo o que contienen grupos amino de los mismos y el ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico, sus homólogos superiores con hasta 8 átomos de carbono inclusive así como los derivados que contienen grupos hidroxilo o grupos amino de los mismos,
- d) los ácidos aminofosfónicos tales como el ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), el ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) o el ácido nitrilotri(metilenfosfónico),
- e) los ácidos fosfonopolicarboxílicos tal como el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico así como
- f) las ciclodextrinas.

Como ácidos policarboxílicos a) se entenderán en el ámbito de esta solicitud de patente los ácidos carboxílicos - incluso los ácidos monocarboxílicos- en los cuales la suma de los grupos carboxilo y de los grupos hidroxilo contenidos en la molécula sea de 5 como mínimo. Son preferentes los formadores de complejos de los grupos de los ácidos policarboxílicos nitrogenados, especialmente el EDTA. A los valores del pH alcalinos, necesarios, de conformidad con la invención, de las soluciones de tratamiento, estos formadores de complejos se presentan, al menos parcialmente, en forma de aniones. No tiene importancia que se incorporen en forma de ácidos o en forma de sales. En el caso de la incorporación como sales serán preferentes las sales alcalinas, de amonio o de alquilamonio, especialmente preferente las sales de sodio.

Los polímeros inhibidores de las formaciones de depósitos pueden estar contenidos, igualmente, en los agentes, de conformidad con la invención. Estos productos, que pueden estar constituidos de maneras diferentes, desde el punto de vista químico, proceden, por ejemplo, de los grupos de los poliacrilatos de bajo peso molecular con pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 20.000 Daltons, siendo preferentes los polímeros con pesos moleculares por debajo de 15.000 Daltons.

Los polímeros inhibidores de las formaciones de depósitos pueden presentar, también, propiedades de coadyuvantes. Como coadyuvantes orgánicos pueden utilizarse en los agentes, que contienen los productos finales de conformidad con la invención, especialmente policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido asparagínico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase más abajo), así como fosfonatos. Estas clases de productos se describen a continuación.

Los sustancias estructurantes orgánicas, que pueden ser empleadas son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácida.

Éstos son, por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que este tipo de uso no pueda rechazarse por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos, tales como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, ácidos sacáricos y mezclas de las mismas.

Así mismo, pueden utilizarse los ácidos per se. Además de su efecto de adyuvante, los ácidos tienen también típicamente la propiedad de un componente de acidificación y, con ello, sirven también para el ajuste de un valor de pH bajo y suave de los agentes de lavado o de los agentes de limpieza. En este caso, deben citarse especialmente el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y mezclas arbitrarias de los mismos.

De igual modo, como adyuvante o bien como inhibidores de la formación de depósitos son adecuados los policarboxilatos polímeros, éstos son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellas con un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol.

En cuanto a los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos polímeros se trata, en el sentido de este documento, de pesos moleculares M_w promedio en peso de la forma respectiva del ácido, que se determinaron básicamente mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC), para lo cual se utilizó un detector de rayos UV. A este respecto, la medición se realizó frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que proporciona valores de peso molecular similares a los reales debido a su parentesco estructural con los polímeros analizados. Estos datos difieren marcadamente de los datos de pesos moleculares para los cuales se utilizan a título de patrón los ácidos poliestirenosulfónicos. Los pesos moleculares medidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son en general marcadamente más altos que los pesos moleculares indicados en esta publicación.

Los polímeros adecuados son especialmente poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular comprendido entre 2.000 y 20.000 g/mol. Debido a su mayor solubilidad, pueden ser preferentes, dentro de este grupo, a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 10.000 g/mol, y de forma especialmente preferente, comprendidos entre 3.000 y 5.000 g/mol.

Así mismo, son adecuados los policarboxilatos copolímeros, especialmente aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o del ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, que contienen entre un 50 y un 90% de ácido acrílico y entre un 50 y un 10% de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido al ácido libre, está comprendido, en general, entre 2.000 y 70.000 g/mol, de manera preferente está comprendido entre 20.000 y 50.000 g/mol y, de manera especial, está comprendido entre 30.000 y 40.000 g/mol.

Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse bien como polvo o bien como solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co)polímeros en los agentes está comprendido, de manera preferente, entre un 0,5 y un 20% en peso, de manera especial está comprendido entre un 3 y un 10% en peso.

De igual modo, son especialmente preferentes los polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades de monómeros diferentes, por ejemplo, aquellos que contienen como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido maleico, así como alcohol vinílico o bien derivados del alcohol vinílico, o contienen como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico, así como derivados del azúcar. Otros copolímeros preferentes son aquellos que presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

Así mismo, deben citarse como otras sustancias adyuvantes preferentes los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus sustancias precursoras. Son especialmente preferentes los ácidos poliasparagínicos o bien sus sales y derivados, que presentan además de las propiedades de coadyuvantes, también, un efecto estabilizante de blanqueo.

Otras sustancias adyuvantes adecuadas son los poliacetales, que pueden obtenerse por reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos, tales como glioxal, glutaraldehído, tereftaldehído, así como sus mezclas, y a partir de ácidos poliolcarboxílicos, tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias adyuvantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo, oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo, catalizados por ácidos o por enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo comprendido entre 400 y 500.000 g/mol. En este caso, es preferente un polisacárido con un equivalente de dextrosa (ED) en el intervalo comprendido entre 0,5 y 40, especialmente comprendido entre 2 y 30, siendo ED es una medida usual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un ED de 100. Pueden emplearse tanto las maltodextrinas con un ED comprendido entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa seca con un ED comprendido entre 20 y 37 así como, también, las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con mayores pesos moleculares, en el intervalo comprendido entre 2.000 y 30.000 g/mol.

En cuanto a los derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de sus productos de reacción con agentes oxidantes, que son capaces de oxidar al menos una función de alcohol del anillo del sacárido para dar una función de ácido carboxílico. Puede ser especialmente ventajoso un producto oxidado en el átomo de carbono 6 del anillo del sacárido.

Otros coadyuvantes adecuados son, también, los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferentemente el etilendiaminodisuccinato. En este caso, se empleará el etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. En este contexto se prefieren además los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Las cantidades utilizadas, adecuadas, se encuentran comprendidas entre un 3 y un 15% en peso, en las formulaciones que contienen zeolita y/o silicato.

Otros coadyuvantes orgánicos, que pueden ser empleados son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o bien sus sales, que, en caso dado, también pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen, al menos, 4 átomos de carbono y, al menos, un grupo hidroxilo, así como un máximo de dos grupos ácidos.

Otra clase de sustancias con propiedades de coadyuvante son los fosfonatos. En este caso, se trata especialmente de fosfonatos de hidroxialcano o bien de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene una especial importancia, como coadyuvante, el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Se utiliza preferentemente como sal de sodio, teniendo la sal disódica una reacción neutra y la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano entran en consideración, preferentemente, el fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminopentametileno (DTPMP), así como sus homólogos superiores. Preferentemente se utilizarán en forma de las sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo, como la sal hexasódica del EDTMP o bien como sal heptasódica y octasódica del DTPMP. En este caso, se empleará como adyuvante de la clase de los fosfonatos, preferentemente, el HEDP. Además, los fosfonatos de aminoalcano tienen un marcado poder de enlace para con los metales pesados. De manera correspondiente puede ser preferente, cuando los agentes contengan también agentes de blanqueo, el uso de fosfonatos de aminoalcano, especialmente del DTPMP, o de mezclas de los fosfonatos citados.

Además de los productos de las clases citadas, los agentes, de conformidad con la invención, pueden contener otros componentes usuales de los agentes de limpieza, siendo significativos, especialmente, los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, los enzimas, los agentes protectores de la plata, los colorantes y los productos odorizantes. Estos productos se describen a continuación.

Entre los compuestos que sirven como agente de blanqueo, que proporcionan H_2O_2 en agua, tienen especial significado el perborato sódico tetrahidrato, y el perborato sódico monohidrato. Otros agentes de blanqueo útiles son, a modo de ejemplo, el percarbonato de sodio, los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos, así como sales perácidas que proporcionan H_2O_2 o los perácidos, tales como los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido diperazelaico, el ftaloiminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener, así mismo, agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Los agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peróxidos de diácido; tales como, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, citándose como ejemplos, de manera especial, los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferentes son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, tales como los ácidos alquilperoxibenzoicos, así como, también, el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiestearico, el ácido ε -ftalimidoperoxycaprílico [el ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxycaprílico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y el N-nonenilamidopersuccinato, y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como el ácido 1,12-diperoxycarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebáico, el ácido diperoxibrásílico, los ácidos diperoxiftálicos, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprílico).

Como agentes de blanqueo en los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, para el fregado a máquina de la vajilla, se pueden emplear también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo entran en consideración, a modo de ejemplo, amidas de N-bromo y N-cloro heterocíclicas, a modo de ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como potasio y sodio. Son igualmente apropiados compuestos de hidantoína, como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Los activadores de blanqueo, que refuerzan el efecto de los agentes de blanqueo son otros componentes importantes. Los activadores de blanqueo conocidos son compuestos que contienen uno o varios grupos N-acilo o bien O-acilo, tales como las sustancias de la clase de los anhídridos, de los ésteres, de las imidas y de los imidazoles acilados o de las oximas. Ejemplos son la tetraacetiletilendiamina TAED, la tetraacetilmetilendiamina TAMD y la tetraacetilhexilendiamina TAHD, así como también la pentaacetilglucosa (PAG), la 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina DADHT y el anhídrido del ácido isatoico ISA.

Como activadores de blanqueo pueden emplearse compuestos que proporcionen, bajo condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxycarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico, en caso dado sustituido. Son adecuadas las sustancias adecuadas que portan grupos O-acilo y/o N-acilo con el citado número de átomos de carbono y/o grupos benzoilo, en caso dado sustituidos. Son preferentes las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetiletilendiamina (TAED), los derivados acilados de triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, especialmente el sulfonato de n-nonanoil- o de isononanoiloxibenceno (n-NOBS o bien iso-NOBS), los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido de ácido ftálico, los ácidos polivalentes, acilados, especialmente la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, el metilsulfato de n-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA) y enolésteres, así como el sorbitol y el manitol acetilados o bien sus mezclas (SORMAN), derivados acilados de sacáricos, especialmente la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetilactosa, así como la glucamina y la glucolactona acetiladas, en caso dado N-alquiladas, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama. Del mismo modo se emplearán, preferentemente, los acilacetales y las acillactamas, substituidas, hidrófilas. También pueden emplearse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales.

Además de los activadores de blanqueo convencionales, o en su lugar, pueden incorporarse también en los agentes de conformidad con la invención, los denominados catalizadores de blanqueo. Estos productos están constituidos por sales de metales de transición, o bien complejos de metales de transición, que refuerzan el blanqueo, tales como, por ejemplo, complejos de sales o complejos de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden emplearse como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu, con ligandos trípode, nitrogenados, así como complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

De manera preferente, se emplearán los activadores de blanqueo del grupo de las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetiletilendiamina (TAED), las N-acilimidias, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, especialmente el sulfonato de n-nonanoiloxibenceno o de isononanoiloxibenceno (n-NOBS o bien iso-NOBS), el metilsulfato de n-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA), preferentemente en cantidades de hasta un 10% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 8% en peso, en particular comprendidas entre un 2 y un 8% en peso y, de forma especialmente preferente, comprendidas entre un 2 y un 6% en peso, referido al conjunto del agente.

Los complejos de los metales de transición, reforzadores del blanqueo, especialmente con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferentemente elegidos entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o de cobalto, de forma especialmente preferente entre los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros del cobalto o del manganeso, del sulfato de manganeso, se emplearán en cantidades usuales, preferentemente en una cantidad de hasta un 5% en peso, especialmente en una

cantidad comprendida entre un 0,0025% en peso y un 1% en peso y, de forma especialmente preferente, comprendida entre un 0,01% en peso y un 0,25% en peso, referido, respectivamente, al conjunto del agente. No obstante, en casos especiales puede emplearse una cantidad mayor de activador de blanqueo.

5 De manera especial, entran en consideración como enzimas en los agentes de lavado o de limpieza de conformidad con la invención, aquellos de las clases de las hidrolasas, tales como las proteasas, las esterasas, las lipasas o bien los enzimas de acción lipolítica, las amilasas, las glicosilhidrolasas y mezclas de los enzimas citados. Todas estas hidrolasas contribuyen a la eliminación de manchas tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón. Para el blanqueo pueden emplearse, también, las óxidorreductasas. Son especialmente preferentes los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas bacterianas o de hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* y *Humicola insolens*, así como los productos activos enzimáticos, obtenidos a partir de sus variantes genéticamente modificadas. Preferentemente, se emplearán proteasas del tipo subtilisina y, especialmente, proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso, tienen un interés especial las mezclas enzimáticas, por ejemplo constituidas por proteasas y amilasas o por proteasas y lipasas o bien enzimas de acción lipolítica o por proteasas, amilasas y lipasas o bien enzimas de acción lipolítica o proteasas, lipasas o bien enzimas de acción lipolítica, especialmente, sin embargo, mezclas que contengan proteasas y/o lipasas o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica. Ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica son las conocidas cutinasas. También se han revelado como adecuadas en algunos casos las peroxidadas o las oxidasas. A las amilasas adecuadas pertenecen, especialmente las alfa-amilasas, las iso-amilasas, las pululanases y las pectinasas.

20 Los enzimas pueden estar adsorbidos sobre materiales de soporte o pueden estar incrustados en sustancias de recubrimiento para su protección contra una descomposición prematura. La proporción de los enzimas, de las mezclas enzimáticas o de los granulados enzimáticos puede estar comprendida, por ejemplo, entre aproximadamente un 0,1 y un 5% en peso, de manera preferente, entre un 0,5 y aproximadamente un 4,5% en peso referido, respectivamente al agente de lavado o de limpieza confeccionado, acabado.

Pueden aportarse a los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, colorantes y productos odorizantes para mejorar la impresión estética de los productos formados y proporcionar al consumidor, además del rendimiento, un producto "típico e inconfundible" desde el punto de vista estético y sensorial. Como esencias perfumantes o bien productos odorizantes pueden utilizarse compuestos odorizantes individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, de los éteres, de los aldehídos, de las cetonas, de los alcoholes y de los hidrocarburos. Los compuestos odorizantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el acetato de p-terc.-butilciclohexilo, el acetato de linalilo, el acetato de dimetilbencilcarbinilo, el acetato de feniletilo, el benzoato de linalilo, el formiato de bencilo, el glicinato de etilmetilfenilo, el propionato de alilciclohexilo, el propionato de estiralilo y el salicilato de bencilo. A los éteres pertenece, por ejemplo, el benciletiléter, a los aldehídos pertenecen, por ejemplo los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citroneliloxiacetaldehído, el ciclamenaldehído, el hidroxicitronelal, el linalil y el bourgeonal, a las cetonas pertenecen, por ejemplo la ionona, la α -isometilionona y la metilcedrilcetona, a los alcoholes pertenecen el anetol, el citronelol, el eugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, a los hidrocarburos pertenecen, principalmente, los terpenos, tales como limoneno y el pineno. Sin embargo, se prefieren mezclas de diferentes productos odorizantes, que produzcan, en conjunto, una nota de olor agradable. Tales esencias perfumantes también pueden contener mezclas de productos odorizantes naturales, como las que pueden obtenerse a partir de fuentes vegetales, por ejemplo la esencia de pino, de cítricos, de jazmín, de pachouli, de rosas o Ylang-Ylang. También son adecuadas esencias de moscatel, de salvia, de manzanilla, de clavel, de melisa, de menta, de hojas de canela, de pétalos de tilo, de bayas de enebro, de vetiver, de olibano, de galbano y de jara, así como esencia de azahar, de nerolí, de cáscara de naranja y de madera de sándalo.

Los productos odorizantes pueden incorporarse directamente en los agentes, de conformidad con la invención, pero también puede ser ventajoso disponer los productos odorizantes sobre soportes, que refuercen la adherencia del perfume sobre la ropa y que se encarguen de que el olor de los artículos textiles se mantenga por mucho tiempo mediante una liberación lenta del olor. Se han acreditado, por ejemplo, como materiales de soporte de este tipo las ciclodextrinas, pudiéndose revestir los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente con otros productos auxiliares.

Para mejorar la impresión estética de los agentes, fabricados de conformidad con la invención, éstos (o una parte de los mismos) pueden colorearse con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya selección no causa ninguna dificultad al técnico en la materia, tienen una elevada estabilidad de almacenamiento e insensibilidad frente a los otros componentes de los agentes y frente a la luz, así como tampoco presentan una substantividad marcada frente a los substratos a ser tratados con los agentes, tales como vidrio, cerámica o vajilla de material sintético, para no colorearlos.

Los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener inhibidores de la corrosión para la protección de los objetos fregados o de la máquina, teniendo un significado especial los agentes especiales para la protección de la plata en el sector del fregado a máquina de la vajilla. Pueden emplearse las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general, pueden emplearse, ante todo, agentes protectores de la plata elegidos entre el grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de los metales de transición. Se emplearán de forma especialmente preferente el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. En las formulaciones de limpieza se encuentran, además, frecuentemente, agentes con cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de las superficies de plata. En los limpiadores exentos de

cloro encuentran frecuentemente aplicación, en particular, compuestos orgánicos, con actividad Redox, que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como fenoles divalentes y trivalentes, por ejemplo la hidroquinona, la pirocatequina, la hidroxihidroquinona, el ácido gálico, la floroglucina, el pirogalol o bien derivados de estas clases de compuestos. También encuentran frecuente aplicación los compuestos inorgánicos de tipo salino y de tipo complejo, tales como

5 sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. En este caso, son preferentes las sales de los metales de transición, que se eligen del grupo de las sales y/o de los complejos del manganeso y/o del cobalto, de forma especialmente preferente de los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros del cobalto o del manganeso y del sulfato de manganeso. Del mismo modo pueden emplearse compuestos de cinc para impedir la corrosión de los artículos fregados.

10 Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden contener derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico o bien sus sales de metales alcalinos, como abrillantadores ópticos. Son adecuadas, por ejemplo, las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados del mismo modo, que porten un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino, en lugar del grupo morfolino. Además, pueden estar presentes abrillantadores del tipo de los difenilestirilos

15 substituidos, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, del 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo, o del 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También pueden emplearse mezclas de los abrillantadores precedentemente citados.

20 Los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención no solamente pueden mezclarse con agentes de lavado o de limpieza en forma de partículas sino que también pueden encontrar aplicación en las tabletas de agentes de lavado o de limpieza. De manera sorprendente, se mejora la solubilidad de tales tabletas mediante el empleo de los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención en comparación con las tabletas de igual dureza y de composición idéntica, que no

25 contengan productos finales del procedimiento de conformidad con la invención. Otro objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, en el empleo de los productos finales del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención para la obtención de agentes de lavado, especialmente de tabletas de agentes de lavado.

30 La obtención de tales tabletas con empleo de los productos finales del procedimiento según la invención se describe a continuación.

La obtención de los cuerpos moldeados con actividad de lavado y de limpieza se lleva a cabo mediante el empleo de presión sobre una mezcla a ser prensada, que se encuentre en una cavidad hueca de una prensa. En el caso más sencillo de la obtención de los cuerpos moldeados, que se denominará a continuación entabletado, para simplificar,

35 se prensa directamente la mezcla que debe ser entabletada, es decir sin granulación previa. Las ventajas de este entabletado, denominado directo, consisten en su aplicación sencilla y económica, puesto que no se requiere ninguna otra etapa del procedimiento y, por lo tanto, tampoco ninguna otra instalación. Estas ventajas se enfrentan también a inconvenientes. De este modo, una mezcla pulverulenta, que deba ser entabletada directamente, debe tener una capacidad de deformación plástica suficiente y debe presentar buenas propiedades de fluencia, además no debe presentar durante el almacenamiento, el transporte y el relleno de las matrices, tendencia a la disgregación. Estas tres condiciones previas solo pueden controlarse de una manera extraordinariamente difícil en muchas mezclas de sustancias,

40 de manera que el entabletado directo no se aplica frecuentemente, de manera especial en el caso de la obtención de tabletas de agentes de lavado y de limpieza. La vía usual para la obtención de las tabletas de agentes de lavado y de limpieza parte, por lo tanto, de componentes pulverulentos ("partículas primarias") que se aglomeran o bien se granulan mediante procedimientos adecuados para dar partículas secundarias con un diámetro mayor de las partículas. Estos granulados o mezclas de diversos granulados se mezclan entonces con los aditivos individuales pulverulentos y se envían al entabletado. Esto significa, en el ámbito de la presente invención, que los productos finales del procedimiento, correspondientes al procedimiento, de conformidad con la invención, pueden elaborarse para dar una mezcla

45 previa, con otros componentes, que pueden presentarse, también, en forma granulada.

50 Como paso previo al prensado de la mezcla previa, en forma de partículas, para dar los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza puede "espolvorearse" la mezcla previa con agentes finamente divididos para el tratamiento superficial. Esto puede ser ventajoso para las características y las propiedades físicas tanto de la mezcla previa (almacenamiento, prensado) así como, también, para los cuerpos moldeados acabados de los agentes de lavado y de limpieza. Los agentes para el espolvoreo finamente divididos son conocidos desde hace tiempo en el estado de la técnica, empleándose, la mayoría de las veces, zeolitas, silicatos u otras sales inorgánicas. Sin embargo, la mezcla

55 previa se "espolvorea" con zeolita finamente dividida, siendo preferentes las zeolitas del tipo de la faujasita. En el ámbito de la presente invención el concepto de "zeolita del tipo faujasita" caracteriza las tres zeolitas que forman el subgrupo de la faujasita del grupo estructural de la zeolita 4 (véase la publicación de Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, Londres, Sydney, Toronto, 1974, página 92). Además de la zeolita X pueden emplearse también por lo tanto la zeolita Y así como la faujasita y las mezclas de estos compuestos, siendo preferente la zeolita X pura.

60

De la misma manera, pueden emplearse como agentes para el espolvoreo mezclas o cocrystalizados de zeolitas del tipo faujasita con otras zeolitas, que no tienen que pertenecer obligatoriamente al grupo estructural de la zeolita 4, siendo ventajoso que al menos el 50% en peso del agente para el espolvoreo esté constituido por una zeolita del tipo faujasita.

65

Son preferentes los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, en el ámbito de la presente invención, que estén constituidos por una mezcla previa en forma de partículas, que contenga los componentes granulares y los productos pulverulentos añadidos ulteriormente, siendo el componente o bien uno de los componentes pulverulentos, añadidos ulteriormente, una zeolita del tipo faujasita con un tamaño de las partículas por debajo de 100 μm ,
 5 preferentemente por debajo de 10 μm y, especialmente, por debajo de 5 μm y que constituya al menos el 0,2% en peso, preferentemente al menos el 0,5% en peso y, especialmente, mas del 1% en peso de la mezcla previa prensada.

Además de los productos finales del procedimiento, de conformidad con la invención, las mezclas previas, que deben ser prensadas, pueden contener, de manera adicional, uno o varios productos del grupo constituido por los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, los enzimas, los agentes para ajustar el pH, los productos odorizantes,
 10 los soportes para los perfumes, los agentes de fluorescencia, los colorantes, los inhibidores de la espuma, los aceites de silicona, los agentes antirredeposición, los abrillantadores ópticos, los inhibidores del agrisado, los inhibidores del corrido de los colores y los inhibidores de la corrosión. Estos productos se han sido descritos precedentemente.

La obtención de los cuerpos moldeados de conformidad con la invención se lleva a cabo, en primer lugar, mediante el mezclado en seco de los componentes, que pueden estar total o parcialmente pregranulados y, a continuación, moldeado, especialmente prensado para dar tabletas, pudiéndose utilizar procedimientos tradicionales. Para la obtención de los cuerpos moldeados, de conformidad con la invención, se compacta la mezcla previa en una denominada matriz entre dos troqueles para dar un cuerpo comprimido sólido. Este proceso, que se denominará a continuación abreviadamente como entabletado, está constituido por cuatro etapas: dosificación, compactado (deformación elástica),
 20 deformación plástica y expulsión.

En primer lugar se introduce la mezcla previa en la matriz, determinándose la cantidad de carga y, por lo tanto, el peso y la forma del cuerpo moldeado formado, mediante la posición del troquel inferior y la forma del útil de prensado. Se consigue un dosificado constante, incluso en el caso de elevadas cadencias de cuerpos moldeados, preferentemente de cuerpos moldeados, preferentemente por medio de un dosificado volumétrico de la mezcla previa. En el desarrollo ulterior del entabletado, el troquel superior hace contacto físico con la mezcla previa y desciende adicionalmente en el sentido del troquel inferior. Durante este compactado se comprimen estrechamente entre sí las partículas de la mezcla previa, disminuyendo de manera continua el volumen vacío dentro de la carga entre los troqueles. A partir de una determinada posición del troquel superior (y, por lo tanto, a partir de una determinada presión sobre la mezcla previa) comienza la deformación plástica, a la que fluyen conjuntamente las partículas y se produce la formación del cuerpo moldeado. Así mismo, de acuerdo con las propiedades físicas de la mezcla previa, se comprime una parte de las partículas de la mezcla previa y se produce, a elevadas presiones, un sinterizado de la mezcla previa. A medida que aumenta la velocidad de prensado, es decir con elevadas cadencias, se reducirá cada vez mas la fase de la deformación elástica, de manera que los cuerpos moldeados formados pueden presentar cavidades huecas más o menos grandes. En la última etapa del entabletado se expulsa de la matriz el cuerpo moldeado acabado, por el troquel inferior y es transportado por medio de dispositivos de transporte subsiguientes. En este instante se ha fijado definitivamente tan solo el peso del cuerpo moldeado, puesto que la pieza prensada en bruto puede modificar todavía su forma y tamaño debido a procesos físico (contracción, efecto cristalográfico, refrigeración, etc.).
 40

El entabletado se lleva a cabo en prensas usuales para el entabletado que, en principio, pueden estar equipadas con un troquel simple o con dos troqueles simples. En este último caso no solamente se utiliza el troquel superior para la generación de la presión, sino que también el troquel inferior se mueve durante el proceso de prensado hacia el troquel superior, mientras que el troquel superior es comprimido hacia abajo. Para cantidades pequeñas de producción se emplean preferentemente prensas entabletadoras excéntricas, en las cuales el o los troqueles están fijados sobre un disco excéntrico, que por su parte está montado sobre un eje con una determinada velocidad periférica. El movimiento de este troquel de prensado puede compararse con la forma de trabajo de un motor usual de cuatro tiempos. El prensado puede llevarse a cabo respectivamente con un troquel superior y con un troquel inferior, no obstante pueden fijarse también varios troqueles en un disco excéntrico, ampliándose correspondientemente el número de taladros de matriz. Las cadencias de las prensas excéntricas varían según el tipo desde algunos cientos hasta, como máximo, 3.000 tabletas por hora.
 50

Para cadencias mayores se eligen prensas entabletadoras circulares, en las cuales se ha dispuesto un número mayor de matrices en forma circular sobre una mesa denominada de matrices. El número de las matrices varía según el modelo entre 6 y 55, pudiéndose adquirir en el comercio también matrices mayores. Cada matriz sobre la mesa de matrices está asociada con un troquel superior y con un troquel inferior, pudiéndose generar a su vez la compresión activamente solo mediante el troquel superior o bien mediante el troquel inferior, así como también entre ambos troqueles. La mesa de matrices y los troqueles se mueven alrededor de un eje vertical común, llevándose los punzones, con ayuda de trayectorias de levas en forma de rieles, durante el recorrido, hasta la posición para el llenado, el compactado, la deformación plástica y la expulsión. En aquellos puntos, en los que se requiera una elevación o bien un descenso especialmente marcado del troquel (cargado, compactado, expulsión), se refuerzas estas trayectorias de levas mediante piezas adicionales para baja presión, rieles de descenso y trayectorias de ascenso. La carga de las matrices se lleva a cabo por medio de un dispositivo de alimentación dispuesto de forma fija, la denominada zapata de relleno, que está en comunicación con un recipiente de almacenamiento para la mezcla previa. La presión de compresión sobre la mezcla previa puede ajustarse individualmente mediante la trayectoria de prensado para el troquel superior y para el troquel inferior, llevándose a cabo la generación de la presión mediante la rodadura de las cabezas del mango del troquel sobre rodillos compresores ajustables.
 65

Las prensas circulares pueden estar dotadas también con dos zapatas de carga para aumentar la cadencia, teniéndose que recorrer únicamente un semicírculo para la obtención de una tableta. Para la obtención de cuerpos moldeados con dos y mas capas se dispondrán en serie varias zapatas de carga, sin que sea expulsada la primera capa, ligeramente sobreprensada, antes que se produzca el relleno adicional. Mediante una conducción adecuada del proceso pueden fabricarse también de este modo tabletas revestidas o con puntos, que tienen una constitución tipo cebolla, no recubriéndose el lado superior del núcleo o bien de las capas del núcleo, en el caso de las tabletas con puntos y, de este modo, queda visible. Igualmente las prensas circulares para tabletas pueden equiparse con útiles simples o múltiples, de manera que, por ejemplo, puede utilizarse un círculo externo con 50 y un círculo interno con 35 orificios, simultáneamente, para el prensado. Las cadencias de las prensas modernas entabletadoras, circulares, suponen mas de un millón de cuerpos moldeados por hora.

En el caso del entabletado con prensas rotativas se ha revelado, como ventajoso, llevar a cabo el entabletado con variaciones del peso de las tabletas tan pequeñas como sea posible. De este modo, pueden reducirse también las variaciones de dureza de las tabletas. Pueden obtenerse pequeñas variaciones del peso de la manara siguiente:

- empleo de insertos de material sintético con pequeñas tolerancias de espesor,
- bajo número de revoluciones del rotor,
- zapatas de carga grandes,
- ajuste del número de revoluciones de la zapata de carga con el número de revoluciones del rotor,
- zapata de carga con nivel de polvo constante,
- desembragado de la zapata de carga y del depósito de polvo.

Para reducir la formación de depósitos sobre los punzones pueden emplearse todos los recubrimientos antiadherentes conocidos por la técnica. Son especialmente ventajosos los recubrimientos de material sintético, inserciones de material sintético o punzones de material sintético. Así mismo, se han revelado como ventajosos los punzones giratorios, debiéndose realizar los punzones superiores e inferiores de manera que sean giratorios, siempre que sea posible. Por regla general, en el caso de los punzones giratorios puede desistirse de una inserción de material sintético. En este caso, deben someterse a un pulido electrolítico las superficies de los punzones.

Se ha observado, además, que son ventajosos tiempos de prensado prolongados. Estos pueden ajustarse con rieles de compresión, con varios rodillos de compresión o con un bajo número de revoluciones del rotor. Puesto que las variaciones de la dureza de las tabletas son provocadas por las variaciones de las fuerzas de compresión, deberán emplearse sistemas que limiten la fuerza de compresión. En este caso, pueden emplearse punzones elásticos, compresores neumáticos o elementos elásticos en la trayectoria de las fuerzas. También los rodillos de compresión pueden realizarse de manera elástica.

Las máquinas de tableteado apropiadas en el ámbito de la presente invención son adquiribles, a modo de ejemplo, en las firmas Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Colonia, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlín, así como Romaco GmbH, Worms. Otros suministradores son, por ejemplo, Dr. Herbert Pete, Viena (AU), Mapag Maschinenbau AG, Berna (CH), Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd. Nottingham (GB), Courtoy N. V., Halle (BE/LU) así como Mediopharm Kamnik (SI). A modo de ejemplo, es especialmente apropiada la prensa hidráulica de doble presión HPF 630 de la firma LAEIS, D. Los útiles de entabletado pueden adquirirse, por ejemplo, en las firmas Adams Tablettierwerkzeuge, Dresde, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herben & Söhne GmbH, Hofer GmbH, Weil, Hern & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburgo, Romaco, GmbH, Worms y Notter Werkzeugbau, Tamm. Otros suministradores son, por ejemplo, las firmas Senss AG, Reinach (CH) y Medicopharm, Kamnik (SI).

En este caso, se pueden acabar los cuerpos moldeados con una forma geométrica predeterminada y con un tamaño predeterminado, estando constituidos siempre por varias fases, es decir capas, incrustaciones o núcleos y anillos. Como formas geométricas entran en consideración prácticamente todas las configuraciones manejables de modo razonable, es decir, a modo de ejemplo la configuración como placa, la forma de varilla, o bien de barra, de cubo, de paralelepípedo, y elementos geométricos correspondientes con superficies laterales lisas, así como, en especial, configuraciones cilíndricas con sección transversal circular u ovalada. Esta última configuración comprende, en este caso, la forma de presentación desde las tabletas hasta las piezas cilíndricas compactas con una relación entre la altura respecto y el diámetro mayor que 1.

Las piezas prensadas en bruto, en porciones, pueden estar configuradas en este caso, respectivamente como elementos individuales separados entre sí, que corresponden a una cantidad predeterminada para el dosificado de los agentes de lavado y de limpieza. Del mismo modo, es posible configurar piezas prensadas en bruto que reúnan en una pieza prensada en bruto una pluralidad de tales unidades másicas, habiéndose previsto una posibilidad fácil de separa-

ción de las unidades distribuidas en porciones, más pequeñas, por medio de punto teóricos de rotura, predeterminados. Para el empleo de los agentes para el lavado de los textiles en máquinas del tipo usual en Europa con mecanismo dispuesto en posición horizontal, puede ser preferente la configuración de las piezas prensadas en bruto, distribuidas en porciones, en forma de tabletas, de forma cilíndricas o de cubo, siendo preferente una relación diámetro/altura en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,5 : 2 y 2 : 0,5. Las prensas hidráulicas, las prensas excéntricas o las prensas circulares usuales en el comercio, son dispositivos adecuados especialmente para la obtención de tales piezas prensadas en bruto

La forma geométrica, de otra forma de realización de los cuerpos moldeados, está adaptada en sus dimensiones a la cámara del agua de alimentación de las lavadoras domésticas usuales en el comercio, de modo que se pueden introducir, sin dosificación, los cuerpos moldeados directamente en la cámara del agua de alimentación, donde se disuelven durante el proceso de alimentación del agua. No obstante, naturalmente también es posible sin problema el empleo de cuerpos moldeados de agentes de lavado a través de un dispositivo auxiliar para el dosificado.

Otro cuerpo moldeado, preferente, que puede ser fabricado, tiene una estructura en forma de placa o de tableta con segmentos alternativos gruesos, largos, y delgados, cortos, de modo que puedan romperse segmentos individuales de esta "onza" en puntos teóricos de rotura, que representan los segmentos delgados, cortos, y pueden ser introducidos en la máquina. Este principio del agente de lavado como cuerpo moldeado "en forma de onza" puede realizarse también según otras formas geométricas, por ejemplo triángulos verticales, que únicamente están unidos entre sí por uno de sus lados longitudinales.

No obstante, es posible también que no se presen de manera unitaria los componentes diversos sino que se fabriquen cuerpos moldeados que presenten varias capas, es decir, al menos, dos capas. En este caso, es posible también que estas diferentes capas presenten velocidades diferentes de disolución. De aquí pueden resultar propiedades ventajosas desde el punto de vista de aplicación industrial de los cuerpos moldeados. Cuando estén contenidos, por ejemplo, componentes en los cuerpos moldeados que se influyan negativamente entre sí, será posible integrar uno de los componentes en la capa de disolución rápida y la incorporación del otro componente en una capa de disolución mas lenta, de manera que el primero de los componentes haya reaccionado ya cuando se disuelva el segundo. La constitución de las capas de los cuerpos moldeados puede llevarse a cabo, en este caso, tanto de manera apilada, llevándose a cabo ya un proceso de disolución de la o de las capas internas en los bordes del cuerpo moldeado, cuando las capas externas no estén disueltas todavía por completo, no obstante puede conseguirse también un revestimiento completo de las o de las capas internas mediante la o las otras capas correspondientes, situadas en el exterior, lo que conduce a impedir la disolución prematura de los componentes de la o de las capas internas.

En otra forma de realización preferente de la invención, un cuerpo moldeado está constituido al menos por tres capas, es decir dos capas externas y al menos una capa interna, estando contenido al menos en una de las capas internas un agente de blanqueo de tipo peroxi, mientras que en el caso de los cuerpos moldeados de forma estratificada las dos capas de cobertura y, en el caso de los cuerpos moldeados en forma revestida, las capas externas están exentas de agente de blanqueo de tipo peroxi. Además es posible también separar espacialmente entre sí en un cuerpo moldeado los agentes de blanqueo de tipo peroxi y los activadores de blanqueo, presentes en caso dado y/o los enzimas. Tales cuerpos moldeados, con varias capas, presentan la ventaja de que no solamente pueden emplearse a través de una cámara de alimentación del agua o a través de un dispositivo dosificador, que desemboca en el baño de lavado, por el contrario es posible también en aquellos casos, introducir en la máquina el cuerpo moldeado en contacto directo con los textiles sin que sean de temer manchas debidas al agente de blanqueo y similares.

Efectos similares pueden conseguirse mediante el recubrimiento ("coating") de los componentes individuales de la composición a ser prensada de los agentes de lavado y de limpieza o del conjunto del cuerpo moldeado. De este modo pueden pulverizarse los cuerpos a ser recubiertos, por ejemplo, con soluciones o emulsiones acuosas o pueden recibir un recubrimiento mediante el procedimiento de recubrimiento en fusión.

Tras el prensado, los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza presentan una alta estabilidad. Se puede determinar la resistencia a la rotura de cuerpos moldeados cilíndricos a través de la magnitud de medida de la carga a la rotura diametral. Ésta puede determinarse según

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

En este caso, σ representa la carga a la rotura diametral (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que conduce a la presión ejercida sobre el cuerpo moldeado, que provoca la rotura del cuerpo moldeado, D es el diámetro de cuerpo moldeado en metros, y t es la altura del cuerpo moldeado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de granulados de tensioactivos que contienen adyuvantes mediante la neutralización de mezclas de ácidos tensioactivos aniónicos y de ácidos adyuvantes con agentes de neutralización sólidos, según el cual se pone o se ponen en contacto los ácidos citados con el o con los agentes de neutralización sólidos, **caracterizado** porque la proporción en peso entre el o los ácidos adyuvantes y el o los ácidos tensioactivos aniónicos en la mezcla ácida, que debe ser neutralizada, se encuentra entre 1 : 500 y 50 : 1 y el o los ácidos adyuvantes se presenta o se presentan suspendidos en el o en los ácidos tensioactivos aniónicos y el o los ácidos adyuvantes presentan un tamaño de partícula por debajo de 200 μm .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción en peso entre el o los ácidos adyuvantes y el o los ácidos tensioactivos aniónicos en la mezcla ácida, que debe ser neutralizada, se encuentra entre 1 : 400 y 1 : 10, de manera preferente entre 1 : 250 y 1 : 15, de manera especialmente preferente entre 1 : 100 y 1 : 20 y, de manera especial, entre 1 : 75 y 1 : 25.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque se emplean como tensioactivo aniónico en forma ácida uno o varios productos del grupo formado por los ácidos carboxílicos, los semiésteres del ácido sulfúrico y los ácidos sulfónicos, preferentemente del grupo formado por los ácidos grasos, los ácidos alquilsulfónicos grasos y los ácidos alquilarilsulfónicos, y mezclas de estos ácidos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplean como tensioactivo aniónico en forma ácida los ácidos alquilbencenosulfónicos con 8 hasta 18 átomos de carbono, de manera preferente con 9 hasta 18 átomos de carbono.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como ácidos adyuvantes se emplean uno o varios productos del grupo formado por el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico, el ácido glucónico y/o el ácido nitrilotriacético, el ácido asparagínico, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido aminotrimetilenfosfónico, el ácido hidroxietanodifosfónico y/o del grupo de los ácidos poliasparagínicos, de los ácidos poliacrílicos y los ácidos polimetacrílicos así como sus copolímeros.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se aportan a la mezcla formada por el o por los ácidos adyuvantes y por el o por los ácidos tensioactivos aniónicos, como paso previo a la neutralización, otros componentes de los agentes de lavado o de limpieza, preferentemente uno o varios tensioactivos no iónicos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 5 y un 90% en peso, de manera especialmente preferente comprendidas entre un 25 y un 80% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 30 y un 70% en peso, referido respectivamente al peso de la mezcla a la que se añade el agente de neutralización.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el o los ácidos adyuvantes está o están presentes suspendidos en el o en los ácidos tensioactivos aniónicos y el o los ácidos adyuvantes presentan un tamaño de partícula por debajo de 150 μm y, de manera especial, por debajo de 100 μm .

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la mezcla formada por el o los ácidos adyuvantes y por el o los ácidos tensioactivos aniónicos se impulsan con un medio gaseoso y se transforman en espuma con ayuda del medio gaseoso y la espuma formada se añade a continuación sobre un lecho de productos sólidos dispuesto de antemano en un mezclador.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la cantidad de gas, empleada para la formación de la espuma, corresponde a una hasta trescientas veces, de manera preferente a cinco hasta doscientas veces y, de manera especial, a diez hasta cien veces el volumen de la cantidad de la mezcla que debe ser transformada en espuma, constituida por el o los ácidos adyuvantes y por el o los ácidos tensioactivos aniónicos así como, en caso dado, otros componentes opcionales.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado** porque como medio gaseoso se emplea el aire.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado** porque la espuma que contiene tensioactivos presenta una densidad por debajo de 0,80 gcm^{-3} , de manera preferente comprendida entre 0,10 y 0,60 gcm^{-3} y, de manera especial, comprendida entre 0,30 y 0,55 gcm^{-3} .

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado** porque la espuma que contiene tensioactivos presenta tamaños medios de los poros por debajo de 10 mm, de manera preferente por debajo de 5 mm y, de manera especial, por debajo de 2 mm.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el agente de neutralización sólido abarca el carbonato de sodio, que reacciona, al menos en parte, para dar bicarbonato de sodio, tomando la relación entre las proporciones en peso del carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio en los productos finales del

ES 2 309 226 T3

procedimiento, de manera preferente, un valor de 2 : 1 o por encima del mismo, siendo especialmente preferente el intervalo comprendido entre 50 : 1 y 2 : 1, de manera preferente comprendido entre 40 : 1 y 2,1 : 1, de manera especialmente preferente comprendido entre 35 : 1 y 2,2 : 1 y, de manera especial, comprendido entre 30 : 1 y 2,25 : 1.

5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el agente de neutralización sólido comprende, además, uno o varios productos del grupo formado por el hidróxido de sodio, el sesquicarbonato de sodio, el hidróxido de potasio y/o el carbonato de potasio.

10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el lecho de productos sólidos contiene, además, productos sólidos del grupo formado por los silicatos, los aluminosilicatos, los sulfatos, los citratos y/o los fosfatos.

15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el contenido en bicarbonato de sodio en los productos finales del procedimiento se encuentra comprendido entre un 0,5 y un 40% en peso, de manera preferente entre un 3 y un 30% en peso, de manera especialmente preferente entre un 5 y un 25% en peso y, de manera especial, entre un 10 y un 20% en peso, respectivamente referido al peso de los productos finales del procedimiento.

20 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque se mantiene la temperatura durante el procedimiento por debajo de 100°C, de manera preferente por debajo de 80°C, de manera especialmente preferente por debajo de 60°C y, de manera especial, por debajo de 50°C.

25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque la mezcla constituida por el o los ácidos tensioactivos aniónicos y por el o los ácidos adyuvantes presenta una temperatura, en el momento de la adición al lecho de productos sólidos, comprendida entre 15 y 70°C, de manera preferente comprendida entre 20 y 60°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 25 y 55°C y, de manera especial, comprendida entre 40 y 50°C.

30 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo en un lecho fluidificado y la temperatura del aire entrante se encuentra comprendida entre 10 y 180°C, de manera preferente comprendida entre 20 y 120°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 20 y 80°C y, de manera especial, comprendida entre 20 y 40°C.

35 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo en un mezclador, y se verifica una maduración final del producto, a continuación, en un lecho fluidificado con una temperatura del aire entrante comprendida entre 10 y 180°C, de manera preferente comprendida entre 20 y 120°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 20 y 80°C y, de manera especial, comprendida entre 20 y 40°C.

40 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** porque el peso a granel de los productos finales del procedimiento está comprendido entre 300 y 1.000 g/l, de manera preferente entre 350 y 800 g/l, de manera especialmente preferente entre 400 y 700 g/l y, de manera especial, está comprendido entre 400 y 550 g/l.

45

50

55

60

65