

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 480**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/14** (2006.01)

**C11D 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2009 E 09720746 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2262882**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sales de metales alcalinotérreos sólidas de ácidos parafinosulfónicos secundarios**

30 Prioridad:

**11.03.2008 DE 102008013606**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.02.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD;  
NAUMANN, PETER;  
BORCHERS, GEORG y  
GROESCHEN, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 396 480 T3**

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 preparación de sales de metales alcalinotérreos sólidas de ácidos parafinosulfónicos secundarios

5 La presente invención se refiere a la síntesis de sales de metales alcalinotérreos sólidas de ácidos parafinosulfónicos secundarios. Además, la presente invención se refiere a detergentes y productos de limpieza sólidos que contienen sales de metales alcalinotérreos de este tipo de ácidos parafinosulfónicos secundarios.

10 Normalmente se utilizan ácidos parafinosulfónicos (ácidos alcanosulfónicos sec, AAS) en forma de sales de Na en formulaciones de detergentes y productos de limpieza líquidos. Sin embargo, estas sales de sodio del ácido parafinosulfónico secundario presentan una higroscopicidad extraordinariamente alta, por lo que se dificulta mucho o incluso se hace parcialmente imposible un aislamiento sencillo y la posterior manipulación. En un uso de las sales de Na higroscópicas en formulaciones de limpiadores sólidos (por ejemplo, polvos detergentes), en cantidades de utilización superiores a aproximadamente el 5% se producen pegajosidades y aglutinaciones en el producto final, por lo que se limita fuertemente su campo de utilización.

15 No obstante, para poder ofrecer un Na(AAS) sólido se necesitan formas de presentación especiales, por ejemplo, pellas, pero que, debido a tamaños de partícula demasiado grandes y a formas de partícula desfavorables, no permiten la utilización directa en limpiadores sólidos. Éste es un motivo por el cual en la mayoría de los ejemplos de aplicación descritos en la bibliografía de patentes se trata de formulaciones líquidas o en forma de gel.

20 El documento DE-2 600 022 describe en el Ejemplo 1 detergentes y productos de limpieza líquidos que contienen mezclas tensioactivas de tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos semipolares. Como tensioactivos aniónicos se utilizan sales de metales alcalinotérreos de tensioactivos aniónicos, mencionándose también parafinosulfonato como tensioactivo aniónico. Como muestran los ejemplos en ese documento, allí no se da a conocer ninguna sal de metal alcalinotérreo pura de ácidos parafinosulfónicos, sino solamente su mezcla con otros tensioactivos. Esto es debido al procedimiento de preparación, en el que una mezcla de tensioactivos no iónicos y aniónicos se neutraliza en forma de ácido. A continuación se añade una sal de metal alcalinotérreo soluble. No se describen sales de metales alcalinotérreos en forma de polvo sólidas de ácidos alcanosulfónicos sec. en forma pura.

La preparación de alcanosulfonato secundario granulado se conoce por el documento DE19701896.

Era, pues, objetivo de la invención preparar sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios en forma pura. Este objetivo se alcanzó sometiendo una disolución acuosa de ácido parafinosulfónico e hidróxido de metal alcalinotérreo a un secado por pulverización.

30 Por tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de sales de metales alcalinotérreos sólidas de ácidos parafinosulfónicos sec. en el que una disolución acuosa de un ácido parafinosulfónico y de una sal de metal alcalinotérreo se convierte en una forma sólida mediante secado por pulverización.

35 Los ácidos parafinosulfónicos sec. en los que se basa el procedimiento reivindicado son en sí conocidos. En general presentan una longitud de cadena de 7 a 20, preferiblemente de 8 a 18 átomos de C. Debido a la diferente valencia del catión de metal alcalinotérreo y el ácido parafinosulfónico sec. pueden formarse dos sales diferentes en la relación  $M^{2+}$  con respecto a ácido parafinosulfónico que pueden reproducirse en términos de fórmula con  $M(AAS)_2$  o  $M(OH)AAS$ , significando M el catión de metal alcalinotérreo y AAS el ácido parafinosulfónico. Mediante la variación de las cantidades de AAS o  $M(OH)_2$  también pueden prepararse aquellos productos que en su contenido de OH se encuentran entre las fórmulas  $M(AAS)_2$  o  $M(OH)AAS$ , por ejemplo, un compuesto de fórmula  $M(AAS)(AAS)_{0,5}(OH)_{0,5}$ .

40 Los ácidos parafinosulfónicos usados como compuestos de partida pueden o aislarse mediante destilación o extracción con disolvente con "alcoholes" inferiores o con  $CO_2$  supercrítico de mezclas de sulfoxidación de alcanos de cadena más larga. En caso de necesidad, los ácidos parafinosulfónicos pueden blanquearse antes de la neutralización con peróxido de hidrógeno al 30, 50 ó 70%. Los ácidos parafinosulfónicos tienen normalmente una concentración de principio activo del 70 al 99%, preferiblemente del 80 al 95%, con especial preferencia del 85 al 95%. La cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% necesaria para el blanqueamiento asciende a aproximadamente del 1 al 5% en peso, preferiblemente del 2 al 3% en peso referido al ácido parafinosulfónico utilizado. El blanqueamiento se realiza a 10 a 30°C, preferiblemente a 15 a 25°C, la duración del blanqueamiento asciende a 2 a 6 horas, preferiblemente a 3 a 5 horas.

50 A continuación, el ácido parafinosulfónico dado el caso blanqueado se añade en el transcurso de aproximadamente 60 a 120 min a 50 a 60°C a hidróxido de metal alcalinotérreo disuelto en agua, preferiblemente hidróxido de magnesio, ascendiendo en general la relación molar de ácido parafinosulfónico con respecto a hidróxido de metal alcalinotérreo a 0,8 a 2,5, preferiblemente a 1 a 2. Se agita hasta que se haya ajustado un valor de pH estable. A este respecto, el  $Mg(AAS)_2$  obtenido presenta un valor de pH en el intervalo ácido (pH 2-4). A continuación, en caso de que sea necesario, este producto puede ajustarse a un pH neutro con un poco de solución de sosa cáustica o

carbonato sódico. El Mg(OH)AAS presenta un pH de 6 a 9.

La disolución acuosa de la sal así generada se convierte en el parafinosulfonato de metal alcalinotérreo en forma de polvo sólido mediante eliminación del agua, mediante secado por pulverización,.

5 Los procedimientos de secado por pulverización son muy conocidos para el experto y normalmente pueden realizarse en torres de pulverización, pero también aparatos de lecho fluidizado. El material que va a secarse se pulveriza normalmente en forma de una disolución acuosa o suspensión en la cabeza de la torre de pulverización. Para la preparación de un líquido para pulverización con propiedades favorables para el proceso como, por ejemplo, la viscosidad, la distribución de sólidos en una suspensión puede ser necesaria para tratar correspondientemente el líquido y/o añadir coadyuvantes adecuados. El tratamiento del líquido para pulverización puede realizarse, por ejemplo, mediante un acondicionamiento térmico o comprender el paso por una etapa de homogeneización. 10 Mediante la adición de los coadyuvantes puede influirse, por ejemplo, la distribución de sólidos en una suspensión para pulverización o también la tensión superficial.

15 Para la pulverización del líquido están a disposición distintos sistemas como boquillas de una, dos o varias sustancias o discos atomizadores, con los que se generan finas gotitas de líquido. El secado se realiza mediante gas caliente que se pasa en paralelo o en contracorriente por la torre con respecto a la dirección de pulverización. Las partículas secadas se separan después de la secadora de la corriente gaseosa, normalmente con ayuda de ciclones o/y filtros de polvo. Además de las condiciones de pulverización a chorro, el proceso de secado se determina sobre todo por el perfil de temperatura de la temperatura de entrada y salida. A este respecto debe tenerse en cuenta que, por una parte, la temperatura de entrada no se encuentre demasiado alta y la temperatura de salida no se encuentra demasiado baja. Para el procedimiento según la invención, la temperatura de entrada se encontrará en general en el intervalo de  $T = 120 - 220^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $T = 150 - 200^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de salida determina esencialmente la humedad residual alcanzable en el polvo y para el procedimiento según la invención se encuentra en general en el intervalo de  $T = 80 - 120^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $T = 90 - 110^{\circ}\text{C}$ . 20

25 Las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos así preparadas destacan por una higroscopicidad lo más baja posible. De esta manera pueden confeccionarse más fácilmente en una forma de presentación sólida y pueden incorporarse más fácilmente en formulaciones de detergentes y de limpieza sólidas. También es posible confeccionar estas sales en forma de polvos, gránulos o también co-gránulos con otros tensioactivos, preferiblemente sólidos.

30 Las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios pueden usarse tanto con como también sin el uso de un excipiente en detergentes y productos de limpieza.

35 Las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios secadas por pulverización obtenidas según la invención son directamente adecuadas para la utilización en detergentes y productos de limpieza. Sin embargo, en una forma de uso especialmente preferida, inicialmente pueden granularse según procedimientos en sí conocidos y a continuación proveerse de una envoltura de recubrimiento. Para la granulación son en principio concebibles todos los procedimientos comunes como por ejemplo, compactación, granulación por síntesis y en mezcladora, granulación en lecho fluidizado, extrusión o peletización. Correspondientemente a los requisitos del producto final y/o el procedimiento de granulación, puede ser necesaria la utilización de coadyuvantes, aditivos, otros componentes activos, etc.

40 En el caso de la etapa de recubrimiento, el gránulo se envuelve en una etapa adicional con una sustancia formadora de película, por lo que pueden influirse considerablemente o ajustarse específicamente las propiedades de producto. El agente de recubrimiento se aplica normalmente en forma de una disolución o de una masa fundida, en casos especiales también como sólido. Procedimientos comunes son a este respecto el lecho fluidizado o mezcladoras adecuadas que, dependiendo de los requisitos, son operadas con un secado o refrigeración postconectado. También son en principio concebibles procedimientos para la microencapsulación o encapsulación de matrices.

45 Los polvos de pulverización obtenidos según la invención destacan por una estabilidad durante el almacenamiento muy buena en formulaciones de detergentes, productos de limpieza y desinfectantes en forma de polvo. Son ideales para la utilización en detergentes de gran potencia, sales limpiadoras, pastillas para baño y otros cuerpos moldeados, lavavajillas para máquina y productos de limpieza de uso general en forma de polvo.

50 Las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios se utilizan en los detergentes y productos de limpieza en concentraciones del 1 al 60%, preferiblemente del 2 al 30% y especialmente del 3 al 15%.

Los detergentes y productos de limpieza que pueden presentarse como gránulos, sólidos en forma de polvo o de pastillas, así como otros cuerpos moldeados, pueden contener en principio, aparte de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios mencionadas, todas las sustancias contenidas conocidas y habituales en agentes de este tipo.

55 Los detergentes y productos de limpieza pueden contener especialmente otros tensioactivos superficialmente

5 activos, compuestos de peroxígeno, activadores de peroxígeno o perácidos orgánicos, adyuvantes de detergencia, ácidos inorgánicos y orgánicos, bases, potenciadores de la limpieza, disolventes, hidrotropos, tampones, agentes complejantes, conservantes, espesantes, protectores de la piel, reguladores de la espuma, principios activos desinfectantes, enzimas, así como aditivos especiales con acción conservante del color y la fibra. Son posibles otros coadyuvantes como electrolitos, así como colorantes y fragancias.

Un producto de limpieza para superficies duras puede contener además constituyentes de acción abrasiva, especialmente del grupo que comprende harinas de cuarzo, serrines, harinas de plástico, cretas y microesferas de vidrio, así como sus mezclas. Las sustancias abrasivas están contenidas en los productos de limpieza según la invención preferiblemente en no más del 20% en peso, especialmente del 5 al 15% en peso.

10 Los detergentes y productos de limpieza pueden contener, además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios según la invención, uno o varios otros tensioactivos, considerándose especialmente tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también tensioactivos catiónicos, de ión bipolar y anfóteros. Los tensioactivos de este tipo están contenidos en los detergentes según la invención en proporciones cuantitativas de preferiblemente el 1 al 50% en peso, especialmente del 3 al 30% en peso, mientras que en los  
15 productos de limpieza para superficies duras normalmente están contenidos en proporciones más bajas, es decir, cantidades de hasta el 20% en peso, especialmente de hasta el 10% en peso y preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5% en peso.

Además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafínicos secundarios según la invención, tensioactivos aniónicos adecuados son especialmente jabones y aquellos que contienen grupos sulfato o sulfonato. Como  
20 tensioactivos de tipo sulfonato se consideran preferiblemente alquil  $C_8$ - $C_{18}$ -bencenosulfonatos, olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, así como disulfonatos, como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos  $C_{12}$ - $C_{18}$ , por ejemplo, mediante sulfocloración con posterior hidrólisis o neutralización.  
25 También son adecuados los ésteres de ácidos alfa-sulfograsos (éster sulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos alfa-sulfonados de los ácidos grasos de coco, palmiste o sebo hidrogenados que se preparan mediante sulfonación de los ésteres metílicos de ácidos grasos de origen vegetal y/o animal con 8 a 20 átomos de C en la molécula de ácido graso y posterior neutralización dando mono-sales solubles en agua.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados que representan  
30 mono-, di- y triésteres, así como sus mezclas. Como alqu(en)ilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y especialmente de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$ , por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes  $C_8$ - $C_{20}$  y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de esta longitud de cadena. Además, se prefieren alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo sintético de cadena lineal preparado en una base petroquímica. También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes de  
35 cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno como alcoholes  $C_9$ - $C_{11}$  ramificados con 2-metilo con en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$  con 1 a 4 OE.

A los tensioactivos aniónicos preferidos también pertenecen las sales de ácido alquilsulfosuccínico que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres de ácido  
40 sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos, y especialmente representan alcoholes grasos etoxilados. Sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcoholes grasos  $C_8$ - $C_{18}$  o mezclas de éstos. Como otros tensioactivos aniónicos se consideran derivados de ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo, de N-metiltaurina (táuridos) y/o de N-metilglicina (sarcosinatos). Como otros tensioactivos aniónicos se consideran especialmente jabones, por ejemplo, en cantidades del 0,2 al 5% en peso. Son especialmente adecuados jabones de ácidos grasos  
45 saturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico, así como especialmente de ácidos grasos naturales, por ejemplo, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos de coco, palmiste o sebo.

Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, presentes, además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafínicos secundarios, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio, así como de  
50 sales solubles de bases orgánicas como mono, di o trietanolamina. Los tensioactivos aniónicos se presentan preferiblemente en forma de sus sales de sodio o potasio, especialmente en forma de las sales de sodio. Los tensioactivos aniónicos están contenidos en los detergentes según la invención preferiblemente en cantidades del 0,5 al 50% en peso y especialmente en cantidades del 5 al 25% en peso.

Como tensioactivos no iónicos se utilizan preferiblemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados,  
55 especialmente primarios, con preferiblemente 8 a 18 átomos de C y en promedio 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto de alcohol puede ser lineal o preferiblemente puede estar ramificado con metilo en la posición 2, o puede contener restos lineales y ramificados con metilo mezclados, como normalmente se presentan en restos de oxoalcohol. Sin embargo, especialmente se prefieren etoxilatos de alcohol con restos

lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, palma, sebo u oleico, y en promedio 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen, por ejemplo, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE o 4 OE, alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, como mezclas de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 7 OE. Los grados de etoxilación especificados representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE, de narrow range ethoxylates). Además de estos tensioactivos no iónicos también pueden utilizarse alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de éstos son alcoholes grasos (de sebo) con 14 OE, 16 OE, 20 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

A los tensioactivos no iónicos también pertenecen alquilpoliglucósidos de fórmula general RO(G)<sub>x</sub> en la que R significa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, especialmente ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de C, y G representa una unidad de glucósido con 5 ó 6 átomos de C, preferiblemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que especifica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional, que como magnitud que puede determinarse analíticamente también puede tomar valores fraccionarios, entre 1 y 10; preferiblemente x se encuentra en 1,2 a 1,4. También son adecuadas amidas de polihidroxiácidos grasos de fórmula (I) en la que el resto R<sup>1</sup>CO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> 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.



Preferiblemente, las amidas de polihidroxiácidos grasos se derivan azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, especialmente de la glucosa. Al grupo de las amidas de polihidroxiácidos grasos también pertenecen compuestos de fórmula (II) en la que R<sup>3</sup> representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un resto alqueno o un resto arileno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono y R<sup>5</sup> representa un resto alquilo o un resto arilo o un resto oxialquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo o fenilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados, de este resto. [Z] también se obtiene en este documento preferiblemente mediante aminación reductora de un azúcar como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-aliloxi también pueden convertirse luego en las amidas de polihidroxiácidos grasos deseadas mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

Otra clase de tensioactivos no iónicos preferiblemente utilizada que se utiliza o como tensioactivo no iónico solo o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, especialmente junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquilglucósidos, son los ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, especialmente ésteres metílicos de ácidos grasos.

También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina y las alcanolamidas de ácidos grasos.

Como otros tensioactivos se consideran los llamados tensioactivos gemini. Por éstos se entiende en general aquellos compuestos que poseen dos grupos hidrófilos por molécula. Estos grupos están generalmente separados entre sí por un llamado "espaciador". Este espaciador es generalmente una cadena de carbono que será suficientemente larga para que los grupos hidrófilos tengan una distancia suficiente para que puedan actuar independientemente entre sí. Los tensioactivos de este tipo destacan en general por una concentración micelar crítica extraordinariamente baja y la capacidad de reducir fuertemente la tensión superficial del agua. Pero también pueden utilizarse amidas gemini de polihidroxiácidos grasos o amidas de poli-polihidroxiácidos grasos. Otros tipos de tensioactivos pueden presentar estructuras dendrímeras.

Blanqueantes peroxídicos adecuados son peróxido de hidrógeno y compuestos que liberan peróxido de hidrógeno bajo las condiciones de lavado y limpieza como peróxidos de metales alcalinos, peróxidos orgánicos como aductos de urea-peróxido de hidrógeno y persales inorgánicas como perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos, persulfatos y peroxinitritos alcalinos. También son adecuadas mezclas de dos o varios de estos compuestos. Se prefieren especialmente perborato de sodio tetrahidratado y especialmente perborato de sodio monohidratado, así

como percarbonato de sodio. Se prefiere el perborato de sodio monohidratado debido a su buena estabilidad durante el almacenamiento y su buena solubilidad en agua. El percarbonato de sodio puede preferirse debido a motivos ecológicos.

5 Los hidroperóxidos son otro grupo adecuado de compuestos de peróxido. Ejemplos de estas sustancias son hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

10 Como compuestos peroxídicos también son adecuados ácidos mono- o dipercarboxílicos alifáticos o aromáticos, así como las sales correspondientes. Ejemplos de éstos son ácido peroxinaftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido N,N-ftaloilaminoperoxicaaproico (PAP), ácido 1,12-diperoxidodecanodicioc, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxisoftálico, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico y ácido 4,4'-sulfonil-bisperoxibenzoico.

En los detergentes y productos de limpieza también pueden estar contenidos activadores del blanqueo adecuados en las cantidades habituales (aproximadamente 1 al 10% en peso).

15 Como activadores del blanqueo son adecuados compuestos orgánicos con un grupo O-acilo o N-acilo, especialmente del grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos activados, especialmente nonanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, isononanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, 4-benzoiloxi-bencenosulfonato de sodio, trimetilhexanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, anhídridos de ácidos carboxílicos, especialmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxicos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, lactonas, acilales, amidas de ácidos carboxílicos, ureas y oxamidas aciladas, hidantoínas N-aciladas, por ejemplo, 1-fenil-3-acetilhidantoína, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazidas, 20 sulfurilamidas, alquilendiaminas poliaciladas como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina, glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, N-acilimidias, especialmente N-nonanoilsuccinimida, y derivados de azúcar acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como 25 glucamina y gluconolactona aciladas, dado el caso N-alquiladas, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo, N-benzoilcaprolactama, pero también compuestos de nitrilo, por ejemplo, sales de trialquilamonionitrilo cuaternarias, especialmente la sal de cianometiltrimetilamonio, pero también compuestos de nitrilo cuaternarios heterocíclicamente sustituidos.

30 Adicionalmente a los activadores del blanqueo convencionales anteriormente citados o en su lugar también pueden estar contenidas sulfoniminas, compuestos de iminio cuaternarios de cadena abierta o cíclicos como compuestos de amonio cuaternario de dihidroisoquinolinio o betaínas de dihidroisoquinolinio y/o sales de metales de transición reforzadoras del blanqueo o complejos de metales de transición mono o polinucleares con ligandos acíclicos o macrocíclicos.

35 Como sustancias de esqueleto (adyuvantes de detergencia) orgánicas e inorgánicas son adecuadas sales neutras o que reaccionan especialmente alcalinamente que pueden precipitar o complejar iones calcio. Sustancias adyuvantes de detergencia adecuadas y especialmente ecológicamente inocuas son silicatos en forma de capas cristalinos de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{(2x+1)}$  en la que M representa sodio o hidrógeno, x representa un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, e y representa un número de 0 a 33, por ejemplo, Na-SKS-5 ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilita), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kanemita), Na-SKS-11 ( $\text{t-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) y Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), pero especialmente Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), así como zeolitas que contienen agua 40 sintéticas finamente cristalinas, especialmente del tipo NaA, que presentan una capacidad de unión de calcio en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO/g.

Las zeolitas y los silicatos en capas pueden estar contenidos en una cantidad de hasta el 60% en peso de media.

45 Además, son adecuados ácidos policarboxílicos (co)poliméricos no neutralizados o parcialmente neutralizados. A éstos pertenecen los homopolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico o sus copolímeros con otros monómeros etilénicamente insaturados como, por ejemplo, acroleína, ácido dimetilacrílico, ácido etilacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido met(-alilsulfónico), ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometil-propanosulfónico, así como monómeros que contienen grupos fósforo como, por ejemplo, ácido vinilfosfórico, ácido alilfosfórico y ácido acrilamidometil-propanofosfórico y sus sales, así como (met)acrilato-sulfato de hidroxietilo, sulfato de alcohol alílico y fosfatos de alcohol alílico.

50 (Co)polímeros preferidos presentan una masa molar promedio de 1.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 75.000 g/mol y especialmente de 2.000 a 35.000 g/mol.

El grado de neutralización de los grupos ácidos se encuentra ventajosamente en del 0 al 90%, preferiblemente en del 10 al 80% y especialmente en el 30 al 70%.

A los polímeros adecuados también pertenecen sobre todo homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácido

(met)acrílico con ácido maleico o anhídrido de ácido maleico.

Otros copolímeros adecuados se derivan de terpolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización del 10 al 70% en peso de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 8 átomos de C, sus sales, 20 al 85% en peso de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de C o sus sales, 1 al 50% en peso de monómeros monoinsaturados que después de la saponificación liberan grupos hidroxilo en la cadena polimérica, y 0 al 10% en peso de otros monómeros radicalícamente copolimerizables.

También son adecuados polímeros de injerto de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y polisacáridos modificados, así como proteínas animales o vegetales.

Se prefieren copolímeros de azúcar y otros compuestos polihidroxílicos y una mezcla de monómeros del 45 al 96% en peso de ácidos monocarboxílicos  $C_3$  a  $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados o mezclas de ácidos monocarboxílicos  $C_3$  a  $C_{10}$  y/o sus sales con cationes monovalentes, 4 al 55% en peso de monómeros que contienen grupos ácido monosulfónico monoetilénicamente insaturados, ésteres de ácido sulfúrico monoetilénicamente insaturados, ésteres de ácido vinilfosfórico y/o las sales de estos ácidos con cationes monovalentes, así como del 0 al 30% en peso de compuestos insaturados solubles en agua que están modificados con 2 a 50 moles de óxido de alqueno por mol de compuestos monoetilénicamente insaturados.

Otros polímeros adecuados son ácido poliaspártico o sus derivados en forma no neutralizada o solo parcialmente neutralizada.

También son especialmente adecuados polímeros de injerto de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y otros monómeros etilénicamente insaturados basados en sales de ácido poliaspártico como normalmente se forman en la hidrólisis de polisuccinimida previamente descrita. A este respecto puede omitirse la adición de ácido si no necesaria para la preparación de la forma sólo parcialmente neutralizada de ácido poliaspártico. La cantidad de poliaspartato se elige normalmente de forma que el grado de neutralización de todos los grupos carboxilo incorporados en el polímero no supere el 80%, preferiblemente el 60%.

Otras sustancias de esqueleto que pueden utilizarse son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos utilizados preferiblemente en forma de sus sales de sodio como ácido cítrico, especialmente citrato de trisodio y citrato de trisodio dihidratado, ácido nitrilotriacético y sus sales solubles en agua; las sales de metales alcalinos de ácido carboximetiloxisuccínico, ácido etilendiaminotetraacético, ácido mono-, dihidroxisuccínico, ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico, ácido glucónico, ácido melfítico, ácidos benzopolicarboxílicos y aquellos que se dan a conocer en los documentos US-P-4 144 226 y 4 146 495.

También son adecuados adyuvantes de detergencia que contienen fosfato, por ejemplo, fosfatos alcalinos que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio neutras o ácidas alcalinas.

Ejemplos de éstas son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrogenfosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, los llamados hexametafosfato de sodio, fosfato de trisodio oligomérico con cantidades de oligomerización en el intervalo de 5 a 1.000, especialmente 5 a 50, así como mezclas de sales de sodio y potasio.

Estas sustancias de adyuvante de detergencia pueden estar contenidas del 5 al 80% en peso, se prefiere una proporción del 10 al 60% en peso.

También pueden usarse formadores de complejos como etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos.

Además, los agentes según la invención pueden contener compuestos de acción alcalinizante volátiles. A éstos pertenecen amoníaco y/o alcanolaminas  $C_{1-9}$ . Como alcanolaminas se prefieren etanolaminas, se prefiere especialmente monoetanolamina.

Los productos de limpieza también pueden contener además ácidos orgánicos como ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico, se prefieren ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico, se prefiere especialmente ácido acético.

Formulaciones de productos de limpieza ácidos según la invención pueden especialmente ácidos inorgánicos, por ejemplo, ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, pero también ácido amidosulfónico. Además, son adecuados ácidos orgánicos, preferiblemente ácidos mono-, di- y tricarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena corta. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos son ácidos alquílicos y alquénílicos  $C_1$ - $C_6$  como ácido glutárico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fórmico y acético. Como ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos son de mencionar ácido hidroxiacético y ácido cítrico. También ácidos sulfónicos de fórmula  $R-SO_3H$  que contienen un resto R de hidrocarburo  $C_1$ - $C_{32}$  de cadena lineal o ramificado y/o cíclico o insaturado, por ejemplo, ácidos alcano  $C_6$ - $22$ -sulfónicos, ácidos  $\alpha$ -alcano  $C_6$ - $22$ -sulfónicos, ácidos  $\alpha$ -olefin  $C_6$ - $22$ -sulfónicos y ácidos alquil  $C_{1-22}$ -aril  $C_6$ - $10$ -

sulfónicos como, por ejemplo, ácidos alquil  $C_{1-22}$ -bencenosulfónicos o ácidos alquil  $C_{1-22}$ -naftalenosulfónicos, preferiblemente pueden usarse ácidos alquil  $C_{8-16}$ -bencenosulfónicos lineales. Se prefieren especialmente ácido cítrico, ácido acético, ácido fórmico y ácido amidosulfónico.

5 Como disolventes orgánicos se consideran en principio todos los alcoholes mono- o polihidroxílicos. Preferiblemente se utilizan alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol de cadena lineal y ramificado, glicerina y mezclas de los alcoholes mencionados. Otros alcoholes preferidos son polietilenglicoles con una masa molecular relativa inferior a 2.000. Especialmente se prefiere una utilización de polietilenglicol con una masa molecular relativa entre 200 y 600 y en cantidades de hasta el 45% en peso y de polietilenglicol con una masa molecular relativa entre 400 y 600 en cantidades del 5 al 25% en peso. Una mezcla ventajosa de disolventes está constituida por alcohol monomérico, por ejemplo, etanol y polietilenglicol en la relación 0,5 : 1 a 1,2 : 1.

Otros disolventes adecuados son, por ejemplo, triacetina (triacetato de glicerina) y 1-metoxi-2-propanol.

15 Como espesantes se utilizan preferiblemente aceite de ricino endurecido, sales de ácidos grasos de cadena larga, que se utilizan preferiblemente en cantidades del 0 al 5% en peso y especialmente en cantidades del 0,5 al 2% en peso, por ejemplo, estearato de sodio, potasio, aluminio, magnesio y titanio o las sales de sodio y/o potasio de ácido behénico, así como polisacáridos, especialmente goma xantana, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, además de mono- y diésteres de polietilenglicol de mayor peso molecular de ácidos grasos, poliácridatos, poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, así como electrolitos como cloruro sódico y cloruro de amonio.

20 Como espesantes son adecuados poliácridatos solubles en agua que están reticulados transversalmente, por ejemplo, con aproximadamente el 1% de un éter polialfílico de sucrosa y que poseen una masa molecular relativa superior a un millón. Ejemplos de éstos son los polímeros que pueden obtenerse con el nombre Carbopol® 940 y 941. Los poliácridatos reticulados transversalmente se utilizan en cantidades no superiores al 1% en peso, preferiblemente en cantidades del 0,2 al 0,7% en peso.

25 A las enzimas dado el caso contenidas en los agentes según la invención pertenecen proteasas, amilasas, pululanasa, celulasas, cutinasas y/o lipasas, por ejemplo, proteasas como BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® y/o Savinase®, amilasas como Termamy®, amilasa-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, celulasas como Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® y/o las celulasas conocidas de las solicitudes de patente internacionales WO 96/34108 y WO 96/34092 y/o lipasas como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®. Las enzimas usadas pueden adsorberse, como, por ejemplo, se describe en las solicitudes de patente internacionales WO 92/111 347 o WO 94/23005, a sustancias de soporte y/o incorporarse en sustancias de envuelta para protegerlas contra la inactivación prematura. Están contenidas en los detergentes y productos de limpieza según la invención preferiblemente en cantidades de hasta el 10% en peso, especialmente del 0,05 al 5% en peso, utilizándose con especial preferencia enzimas estabilizadas contra la degradación oxidativa.

35 Los lavavajillas a máquina según la invención contienen preferiblemente los excipientes alcalinos habituales como, por ejemplo, silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos y/o hidrogenocarbonatos alcalinos. A los excipientes alcalinos normalmente utilizados pertenecen carbonatos, hidrogenocarbonatos y silicatos alcalinos con una relación molar  $SiO_2/M_2O$  (M = átomo alcalino) de 1 : 1 a 2,5 : 1. A este respecto, los silicatos alcalinos pueden estar contenidos en cantidades de hasta el 40% en peso, especialmente del 3 al 30% en peso, referido al agente total. El sistema de excipiente alcalino preferiblemente utilizado en los productos de limpieza según la invención es una mezcla de carbonato e hidrogenocarbonato, preferiblemente carbonato e hidrogenocarbonato sódico, que puede estar contenido en una cantidad de hasta el 50% en peso, preferiblemente del 5 al 40% en peso.

45 En otra forma de realización de los agentes según la invención para el lavado automático de vajillas están contenidos del 20 al 60% en peso de adyuvante de detergencia orgánico soluble en agua, especialmente citrato alcalino, 3 al 20% en peso de carbonato alcalino y 3 al 40% en peso de disilicato alcalino.

50 Para provocar una protección de la corrosión de la plata, en los productos de limpieza según la invención para vajilla pueden utilizarse inhibidores de la corrosión de la plata. Los agentes protectores de la corrosión de la plata preferidos son sulfuros orgánicos como cistina y cisteína, fenoles bi o trivalentes, triazoles dado el caso sustituidos con alquilo o arilo como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales y/o complejos de titanio, circonio, hafnio, molibdeno, vanadio o cerio.

55 Si los agentes espuman demasiado vigorosamente en la aplicación, se les pueden añadir incluso hasta el 6% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,5 al 4% en peso, de un compuesto regulador de la espuma, preferiblemente del grupo que comprende siliconas, parafinas, combinaciones de parafina-alcohol, ácidos silícicos hidrofobizados, bisamidas de ácidos grasos, así como sus mezclas y otros inhibidores de espuma conocidos que pueden obtenerse en el comercio. Los inhibidores de espuma, especialmente los inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están unidos preferiblemente a una sustancia de soporte granulada, soluble o dispersable en agua. A este respecto se prefieren especialmente mezclas de parafinas y biesteariletildiamida.

Otras sustancias contenidas facultativas en los agentes según la invención son, por ejemplo, aceites de perfume.

Como sales o aditivos se consideran, por ejemplo, sulfato de sodio, carbonato sódico o silicato de sodio (vidrio soluble).

5 Para ajustar un valor de pH deseado que no se produzca por sí mismo mediante la mezcla de los restantes componentes, los agentes según la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y el medioambiente, especialmente ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, especialmente ácido sulfúrico o hidrogenosulfatos alcalinos, o bases, especialmente hidróxidos de amonio o alcalinos. Los reguladores de pH de este tipo están contenidos en los agentes según la invención preferiblemente no por encima del 10% en peso, 10 especialmente del 0,5% en peso al 6% en peso.

15 Los agentes según la invención se encuentran preferiblemente como preparados en forma de polvo, granulados o en forma de pastillas, así como otros cuerpos moldeados, que pueden prepararse de una manera en sí conocida, por ejemplo, mediante mezcla, granulación, compactación por rodillos y/o mediante secado por pulverización de los componentes térmicamente resistentes y mezcla de los componentes más sensibles, estando incluidos entre ellos especialmente enzimas, blanqueantes y el catalizador de blanqueo.

20 Para la preparación de agentes particulados con elevada densidad aparente, especialmente en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión conocido de la memoria de patente europea EP 0 486 592. Otra preparación preferida con ayuda de un procedimiento de granulación se describe en la memoria de patente europea EP 0 642 576. La preparación de los agentes según la invención en forma de polvos y/o gránulos sueltos estables durante el almacenamiento que no producen polvo con altas densidades aparentes en el intervalo de 800 a 1.000 g/l también puede realizarse mezclando en una primera etapa de procedimiento los componentes de adyuvante de detergencia con por lo menos una proporción de componentes de mezcla líquidos con aumento de la densidad aparente de esta premezcla y a continuación, si se desea después de un secado intermedio, juntando los otros constituyentes del agente, entre ellos el activador nitrílico catiónico, con la premezcla 25 así obtenida.

30 Para la preparación de agentes según la invención en forma de pastillas se procede preferiblemente mezclando todos los constituyentes entre sí en una mezcladora y presionando la mezcla mediante prensas convencionales para pastillas, por ejemplo, prensas excéntricas o prensas rotativas. Así se obtienen sin problemas pastillas a prueba de rotura y no obstante suficientemente rápidamente solubles bajo las condiciones de aplicación con resistencias a las flexión de normalmente superiores a 150 N. Una pastilla preparada de esta forma presenta preferiblemente un peso de 1,5 g a 40 g, especialmente de 20 g a 30 g; con un diámetro de 3-5 mm a 40 mm.

35 Otra forma de realización preferida comprende preparaciones en trozos que pueden utilizarse para la mejora del olor y la limpieza en inodoros (las llamadas pastillas para baño) que, además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios según la invención, contienen otro 15 al 30% en peso de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, preferiblemente alquilsulfatos grasos, alquilbencenosulfonatos, alquilpoliglucósidos, alquiletersulfatos grasos, alquiletoxilatos grasos, 10 al 40% en peso de disolvente orgánico, 5 a 15% en peso de uno o varios ácidos o sales de los mismos, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido amidosulfónico, hidrogenosulfato de sodio, ácidos grasos de coco, 0 al 5% en peso de formadores de complejos, por ejemplo, citrato de sodio o fosfonato de sodio, 0 al 60% en peso de sustancias de esqueleto, por ejemplo, sulfato de sodio y 0 al 5% 40 en peso de colorantes, fragancias y desinfectantes, así como agua.

45 En otra forma de realización preferida se trata de formulaciones en forma de polvo que pueden utilizarse para la limpieza de baños (los llamados polvos para WC que, además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios según la invención, contienen otro 15 al 30% en peso de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, preferiblemente alquilsulfatos grasos, alquiletoxilatos grasos, alquilbencenosulfonatos, alquilpoliglucósidos, alquiletersulfatos grasos, 10 al 50% en peso de ácido, preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido amidosulfónico, hidrogenosulfato de potasio o sodio, 0 al 5% en peso de formadores de complejos, 0 al 10% en peso de coadyuvantes y cargas, preferiblemente carbonato sódico, 0 al 5% en peso de colorantes, fragancias y desinfectantes, así como agua.

50 En otra forma de realización preferida se trata de trozos de producto de limpieza en forma de bloques o pastillas que pueden utilizarse para la limpieza y el lavado de superficies sólidas como, por ejemplo, vajilla, suelos, ventanas, pero también de textiles que, además de las sales de metales alcalinotérreos de ácidos parafinosulfónicos secundarios según la invención, contienen otro 0 al 25% en peso de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, preferiblemente alquilsulfatos grasos, alquilbencenosulfonatos, alquilpoliglucósidos, alquiletersulfatos grasos, betainas, óxidos de amina, alfa-olefinsulfonatos, 10 al 40% en peso de disolvente orgánico, 0 al 5% en peso de colorantes, fragancias y 55 desinfectantes, así como agua.

Además de las sustancias contenidas ya mencionadas, los detergentes y productos de limpieza pueden contener

cada uno de los aditivos convencionales en cantidades que normalmente se encuentran en aquellos agentes.

Los siguientes ejemplos explicarán más detalladamente el objeto de la invención sin limitarlo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de Mg(OH)AAS

- 5 Se dispusieron 141,2 g (0,42 moles) de un ácido parafinosulfónico al 90,8% y se enfriaron a 15-20°C. A continuación se añadieron gota a gota a esta temperatura 2,8 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) y se agitó 4 h, encontrándose todavía la temperatura interna en 15 a 20°C. El ácido parafinosulfónico así blanqueado se añadió después gota a gota a una disolución acuosa calentada a 50°C de 17,5 g (0,3 moles) de Mg(OH)<sub>2</sub> en 280 g de agua. La adición terminó después de 90 min y se había ajustado un valor de pH de 6,5. En el transcurso de 10 h se añaden adicionalmente 10 2,7 g (0,01 moles) de ácido parafinosulfónico, ajustándose una valor de pH estable de 7,6 y encontrándose la relación molar AAS/Mg(OH)<sub>2</sub> en 1,44. La disolución de producto así obtenida fue clara y fácilmente vertible.

Datos del análisis:

Contenido de principio activo (para 329,3 g/mol): 32,2%

Contenido de agua (Karl-Fischer): 67,1%

15 Ejemplo 2: Síntesis de Mg(AAS)<sub>2</sub>

- Se dispusieron 141,2 g (0,42 moles) de un ácido parafinosulfónico al 90,8% y se enfriaron a 15 a 20°C. A continuación se añadieron gota a gota a esta temperatura 2,8 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) y se agitó 4 h, encontrándose todavía la temperatura interna en 15 a 20°C. El ácido parafinosulfónico así blanqueado se añadió después gota a gota a una disolución acuosa calentada a 60°C de 11,2 g (0,21 moles) de Mg(OH)<sub>2</sub> en 280 g de agua. La adición terminó 20 después de 60 min y se había ajustado un valor de pH estable de 1,2. La disolución de producto obtenida fue clara y fácilmente vertible.

Datos del análisis:

Contenido de principio activo (para 329,3 g/mol): 30,2%

Contenido de agua (Karl-Fischer): 71,4%

25 Ejemplo 3: Secado por pulverización de disoluciones de parafinosulfonato de magnesio

- Para la preparación de sales de ácido parafinosulfónico sólidas secadas se utilizaron las disoluciones según el Ejemplo 1 y 2 del parafinosulfonato de magnesio. Las disoluciones se pulverizaron en una secadora por pulverización de laboratorio (tipo: minisecadora por pulverización B 191 de Büchi), eligiéndose una temperatura de entrada de T = 200°C. Con el ajuste de una tasa de dosificación de líquido de aproximadamente 3 - 5 g/min resultó 30 una temperatura de salida de aproximadamente 117 - 124°C. Como producto final se obtuvo respectivamente un polvo pulverizado suelto secado que presentó una humedad residual de aproximadamente el 5,3% (secadora de infrarrojos, 120°C). El tamaño de partícula medio del polvo pulverizado ascendió a aproximadamente 5 - 7 µm (procedimiento: difracción láser; Malvern Mastersizer).

- En otro ajuste experimental, la disolución acuosa se secó por pulverización con una temperatura de entrada de T = 145°C y una tasa de dosificación de aproximadamente 3,5 a 4 g/min, resultando una temperatura de salida de 88 a 35 92°C.

Aquí también se obtuvo un producto suelto seco con una humedad residual de aproximadamente el 4,3%.

- En la prueba de higroscopicidad, el polvo de parafinosulfonato de magnesio así obtenido demostró ser insensible. A pesar de una cierta absorción de agua, el material permaneció mecánicamente estable y después de terminar la 40 prueba se presentó como polvo suelto seco.

Ejemplo comparativo: Secado por pulverización de una disolución de parafinosulfonato de sodio

- Para generar una sal de ácido parafinosulfónico secada se utilizó una disolución acuosa al 30% de parafinosulfonato de sodio preparada mediante la dilución de un producto al 60% (Hostapur SAS 60 - producto comercial Clariant). La disolución se pulverizó en una secadora por pulverización de laboratorio (tipo: minisecadora por pulverización B 191 45 de Büchi), eligiéndose inicialmente una temperatura de entrada de T = 160°C. La tasa de dosificación de líquido se ajustó a aproximadamente 4 g/min, de manera que se midió una temperatura de salida en la secadora de T = 106°C. Sin embargo, bajo estas condiciones no pudo aislarse polvo pulverizado en el recipiente colector del ciclón. No obstante, para generar un parafinosulfonato de sodio seco, a continuación se elevó gradualmente la temperatura de entrada en la secadora hasta T = 190°C. Como en el transcurso del experimento, por una parte, todavía no pudo

separarse ningún polvo pulverizado en el ciclón y, por otra parte, las paredes de la secadora se cubrieron de una capa húmeda pegajosa del producto, el experimento tuvo que interrumpirse sin éxito. Las sales de ácido parafinosulfónico basadas en potasio o amonio no pueden secarse por pulverización.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la preparación de sales de metales alcalinotérreos sólidas de ácidos parafinosulfónicos secundarios, caracterizado porque una disolución acuosa de un ácido parafinosulfónico secundario y de un hidróxido de metal alcalinotérreo se convierte en una forma sólida mediante secado por pulverización.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un ácido parafinosulfónico secundario con 7 a 20 átomos de C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido parafinosulfónico secundario utilizado tiene una concentración de principio activo del 70 al 99%.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido parafinosulfónico secundario utilizado tiene una concentración de principio activo del 85 al 95%.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido parafinosulfónico secundario se blanquea antes de la reacción con el hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de ácido parafinosulfónico secundario con respecto a hidróxido de metal alcalinotérreo asciende a 0,8 - 2,5.
- 15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de ácido parafinosulfónico secundario con respecto a hidróxido de metal alcalinotérreo asciende a 1,0 - 2,0.