

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 967**

51 Int. Cl.:

C11D 1/37 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)
C11D 1/29 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10721362 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2421949**

54 Título: **Fabricación de partículas de detergente con alto contenido en agente activo**

30 Prioridad:

24.04.2009 EP 09158718

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

08.07.2014

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**CHAMBERS, JOHN GEORGE;
KENINGLEY, STEPHEN THOMAS;
KYNASTON, STEVEN JAMES;
OSLER, JONATHAN y
WILSON, WILLIAM JOHN**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 473 967 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

Fabricación de partículas de detergente con alto contenido en agente activo

- 5 Esta invención se refiere a un proceso para preparar partículas de detergente con alto contenido en agente activo a partir de combinaciones de tensioactivo que comprenden una cantidad mayoritaria de tensioactivo de alquilbencenosulfonato lineal.

Antecedentes y técnica anterior

- 10 Para reducir los productos químicos usados en el proceso de lavado de ropa, se ha propuesto disminuir las sales de adyuvante de detergencia en las formulaciones de detergentes para el lavado de ropa. Sin otros cambios de la formulación, esta reducción afectaría adversamente al rendimiento de la composición en agua dura. Se ha propuesto mejorar este problema usando combinaciones de tensioactivo que son tolerantes a la presencia de iones de dureza
15 en el agua de lavado, en particular combinaciones tolerantes a iones de calcio. Estas combinaciones de tensioactivo se han denominado "combinaciones de tensioactivo tolerantes al calcio".

- 20 Para el formulador de detergentes, el uso de tales combinaciones de tensioactivo tolerantes al calcio plantea un nuevo problema. A menudo se han incluido materiales adyuvantes de detergencia en la formulación no sólo para proporcionar rendimiento de detergencia en agua dura, sino también para permitir la fabricación eficaz de formulaciones de detergente granulares fluidas. Por tanto, la reducción de los adyuvantes de detergencia en una formulación, aunque la deja en forma de partículas fluidas, no es sencilla.

- 25 Se conoce la extrusión de composiciones de detergente.

- 30 El documento WO 9932599 A1 describe un método de fabricación de partículas de tensioactivo que comprenden un tensioactivo aniónico, en el que el método puede comprender secar un tensioactivo aniónico y posteriormente extrudir a través de aberturas, a una temperatura elevada, el tensioactivo aniónico secado, opcionalmente combinado con, adyuvante de detergencia, agua, polímero y/o tensioactivo no iónico, y formar los filamentos extrudidos en partículas, por ejemplo mediante corte y esferoidización. Las aberturas pueden comprender aberturas cilíndricas lisas de diámetro que no supera los 2 mm.

- 35 En el documento WO 9932599 A1, el material alimentado a la extrusora es preferiblemente una pasta de tensioactivo aniónico, cuya actividad (es decir, contenido en tensioactivo aniónico) es lo más preferiblemente de al menos el 90% en peso. Los materiales preferidos de alta actividad pueden prepararse sometiendo los tensioactivos tal como se prepararon a una etapa de secado antes de la etapa de extrusión. Los ejemplos de equipo que puede lograr esto incluyen un secador de tambor giratorio, o un secador Turbo tube® de Chemithon, o, lo más preferiblemente, un evaporador de película renovada. Preferiblemente, el producto secado es un sólido ceroso o pastoso a la temperatura ambiental.

- 40 En un método preferido, un material de alimentación comprende un tensioactivo aniónico que contiene el 2-10% en peso de agua, y cuya actividad es del 90-98% en peso. Se encuentra que la presencia de esta agua ayuda al procesamiento del tensioactivo, dentro de la extrusora y/o durante una etapa de esferoidización aguas abajo, si se lleva a cabo. Alternativamente, puede emplearse un tensioactivo secado en el material de alimentación, y puede
45 haber una adición separada de agua para ayudar al procesamiento.

- 50 El documento WO 9932599 A1 establece que en algunas formulaciones de detergente se desea tener cantidades extremadamente bajas de agua presente, o nada en absoluto. En tales formulaciones, un tensioactivo no iónico puede ayudar al procesamiento del tensioactivo aniónico dentro de la extrusora, y/o en su manipulación aguas abajo. Por tanto, en un método preferido están presentes un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. La razón en peso del tensioactivo no iónico con respecto al tensioactivo aniónico es de manera adecuada de hasta 1 parte, preferiblemente hasta 0,5 partes, de tensioactivo no iónico por parte de tensioactivo aniónico (con referencia a su contenido en agente activo). Un tensioactivo no iónico, cuando está presente, puede añadirse de manera adecuada en cualquier fase antes de la fase de trabajo mecánico en la extrusora; por tanto puede añadirse al
55 material que comprende el tensioactivo aniónico antes de la etapa de secado previo (si se lleva a cabo); antes de la alimentación del material que comprende el tensioactivo aniónico en la extrusora; al mismo tiempo que la alimentación del material que comprende el tensioactivo aniónico en la extrusora; o de manera posterior a la alimentación del material que comprende el tensioactivo aniónico en la extrusora, a través de un punto de alimentación separado, durante o, más preferiblemente, antes del trabajo mecánico del mismo.

- 60 Una clase preferida de tensioactivos aniónicos dados a conocer en el documento WO 9932599 A1 comprenden los alquilsulfatos (PAS) de metal alcalino (preferiblemente, sodio). Otra comprende alquilarilsulfonatos de metal alcalino (preferiblemente, sodio) (especialmente alquilbencenosulfonatos (LAS)).

- 65 Se prefiere que las partículas contengan un adyuvante de detergencia. Un adyuvante de detergencia en forma particulada se añade de manera adecuada al material que comprende el tensioactivo aniónico durante o,

- preferiblemente, antes del trabajo mecánico del mismo. Preferiblemente, el adyuvante de detergencia, cuando está presente, se añade al material que comprende el tensioactivo aniónico dentro de la extrusora. Un adyuvante de detergencia, cuando está presente, puede estar presente de manera adecuada en una cantidad de desde 0,1-10 partes por parte del tensioactivo aniónico (contenido en agente activo), en peso. Cuando el tensioactivo aniónico es, o es predominantemente, un alquilarilsulfonato de metal alcalino, el adyuvante de detergencia puede estar presente de manera adecuada en una cantidad de desde 0,1-5 partes por parte del tensioactivo aniónico (contenido en agente activo), en peso, preferiblemente 0,1-1, lo más preferiblemente 0,15-0,5 partes, en peso. Los principales componentes de las partículas extrudidas son preferiblemente tensioactivo aniónico y adyuvante de detergencia.
- Según el documento WO 9932599 A1 tras el proceso de extrusión, puede ser necesario cambiar el aspecto y las características de manipulación de los filamentos del producto extrudido. Esto puede lograrse convenientemente por medio de "troceado" del producto extrudido hasta la longitud deseada. Puede llevarse a cabo un procedimiento de esferoidización, si se desea, con el producto extrudido troceado.
- En todos los ejemplos del documento WO 9932599 A1 las partículas se trocearon en pedazos de manera convencional y luego se esferoidizaron para proporcionar partículas aproximadamente esféricas de aproximadamente 1 mm de diámetro. Los ejemplos 1, 3, 4, 5 y 6 usaron pasta de tensioactivo iónico de alquilsulfato (PAS). Tal como quedará claro a partir de los ejemplos 1 y 6, PAS es un tensioactivo poco habitual. Puede extrudirse sin mucho secado o sin ningún estructurante de adyuvante de detergencia inorgánico. Esto se debe al hecho conocido de que tiene una dureza de aproximadamente 2 MPa, que es relativamente independiente de la cantidad de agua en la pasta por debajo de una humedad del 10%. Por tanto, podría romperse en el ejemplo 1 y podría extrudirse satisfactoriamente, sin necesidad de ninguna estructuración inorgánica en el ejemplo 6. Esto contrasta notablemente con el tensioactivo de LAS usado en el ejemplo 2 del documento WO 9932599 A1. El experto es muy consciente de que las pastas ricas en LAS son pegajosas. Por tanto, es práctica convencional añadir grandes cantidades de materiales estructurantes sólidos y portadores líquidos, especialmente si además está añadiéndose también material de tipo líquido tal como tensioactivo no iónico. Obsérvese que el ejemplo 2 no usa ningún tensioactivo no iónico.
- El ejemplo 2 declara un contenido en agua del 2-4% (basado en "el agente activo como el 100" como en la página 5 líneas 25-27 de la solicitud). A niveles de agua tan altos, LAS es demasiado blando y pegajoso como para extrudirse y cortarse. Por tanto, normalmente se añaden altos niveles de materia sólida, como el 42% de sólidos de adyuvante de detergencia añadidos a la extrusora en el ejemplo 2. Si se hubiera añadido también material no iónico, como en otros ejemplos del documento WO 9932599 A1, usando PAS, se habrían necesitado niveles incluso mayores de la adición del adyuvante de detergencia sólido. El tensioactivo no iónico añadido a la extrusora no se combinaría de manera molecular con el LAS y tendería a escurrirse al exterior de los filamentos extrudidos, haciendo que sean incluso más pegajosos en ausencia de material portador de adyuvante de detergencia sólido para "empaparlos".
- El documento WO 9932599 A1 prevé que podría añadirse tensioactivo no iónico en el tensioactivo aniónico antes de que entre en la extrusora, en vez de en la extrusora. Pero no realiza esta variante y no se dan a conocer los beneficios adicionales de hacer esto para composiciones ricas en LAS, en vez de ricas en PAS. No se da a conocer que se sequen los tensioactivos hasta un contenido en humedad de menos del 2%.
- El documento GB 1303479 describe la formación de una composición de limpieza soluble en agua mediante extrusión de partículas de longitud de 0,5-10 mm y área de la sección transversal de 0,04-0,8 mm² que comprenden cada una (a) un alquilarilsulfonato superior (C₉₋₁₈), (b) un alquilbencenosulfonato inferior (C₁₋₃), (c) una sal inorgánica y (d) agua. En una realización (ejemplo 1), los componentes secos se trituran juntos en un molino, se mezclan con los componentes húmedos en un amalgamador de banda y se muelen para dar bandas, que se transportan mediante una cinta transportadora hasta una compresora. La compresora está equipada con una tela metálica de aberturas de 0,5 mm y una placa perforada que tiene agujeros, que son cónicos de 12 a 16 mm, con el diámetro mayor en la salida. El material se extrude a través de la placa, se enfría mediante un chorro de aire y luego se transporta sobre una cinta transportadora a través de un flujo de aire adicional hasta una granuladora dotada de un tamiz de 8 de malla, que rompe los filamentos extrudidos en las longitudes requeridas. Este documento propone la adición de arilsulfonato de sodio como hidrótopo, para obtener una rápida disolución. Por tanto, en los ejemplos, hay niveles comparativamente bajos de tensioactivos para crear espacio para los altos niveles de hidrótopo y adyuvantes de detergencia. El proceso de secado parece producirse tras la extrusión. Las partículas tienen una pequeña área de la sección transversal y son relativamente largos en de 3 a 4 mm.
- Las combinaciones de tensioactivo que comprenden alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y al menos un cotensioactivo han mostrado que proporcionan una detergencia excelente, incluso en presencia de iones de dureza. Sin embargo, estas combinaciones tienden a ser blandas y conducen a composiciones pegajosas que se apelmazan con el almacenamiento.
- Esto se reconoce en el documento US 5152932 (A), que da a conocer la neutralización de combinaciones de PAS/LAS usando cáustico concentrado en un reactor de circuito cerrado. El producto neutralizado tiene preferiblemente menos de o igual a aproximadamente el 12% en peso de agua.

- Lo más preferido es que esencialmente no se alimenten adyuvantes de detergencia ni materiales orgánicos adicionales en el sistema de neutralización continuo. Se prefieren mezclas de PAS y LAS por su dispersabilidad mejorada de partículas de detergente formadas a partir de una pasta preparada con la mezcla. La razón final de PAS con respecto a LAS debe ser de entre 75:25 y 96:4, preferiblemente de entre 80:20 y 95:5. Por tanto las composiciones dadas a conocer deben tener menos del 51% de LAS. Se prefiere mantener el LAS en una menor cantidad porque el material neutralizado no es entonces pegajoso de manera inaceptable, aunque las partículas formadas a partir de la pasta enfriada son dispersables en agua a 15,5°C. Se dice que la pasta preparada a partir de ácido alquilbencenosulfónico es blanda, pegajosa, y por tanto difícil de formar en partículas de tensioactivo no pegajosas, diferenciadas.
- Cuando se usa el 73% de cáustico activo, la pasta fundida tiene habitualmente entre aproximadamente el 9 y el 11% en peso de agua. Este nivel de agua es demasiado alto para hacer no pegajosas las composiciones ricas en LAS.
- El proceso contempla además la combinación de PEG o material no iónico con las pastas aniónicas. No hay ejemplos que usen material no iónico.
- Este documento afirma que pueden formarse partículas de detergente de diversas maneras a partir del producto neutralizado que sale del sistema de neutralización continuo. La pasta fundida puede atomizarse en gotas en una torre de perlado (enfriamiento). Para evitar el perlado por completo, la pasta fundida puede enfriarse y extrudirse simultáneamente, y cortarse o triturarse en tamaños de partícula deseables. Una tercera opción es permitir que la pasta fundida se enfríe sobre un rodillo frío, o cualquier unidad de intercambio de calor hasta que alcance una consistencia de masa, punto en el que pueden amasarse en ella otros componentes detergentes. La masa resultante puede granularse entonces mediante medios mecánicos.
- Una cuarta opción preferida es enfriar la pasta fundida en escamas sobre un rodillo frío, luego triturar las escamas hasta el tamaño de partícula deseado. Si se requiere secado adicional, las escamas enfriadas pueden secarse en un tambor giratorio con aire caliente o en un lecho fluido antes de la trituración.
- No hay ejemplos que usen extrusión. Esta divulgación enseña en contra del uso de sistemas ricos en LAS. El ejemplo IV usó LAS. Incluso con la adición de PEG, se dice que el producto enfriado con el 9% en peso de agua es de naturaleza sólida pero mucho más pegajoso que los ejemplos con PAS. De manera similar, se dice que el ejemplo V rico en PAS (con cierta cantidad de LAS) presenta una dispersabilidad mejorada en comparación con PAS solo como agente activo, pero que a medida que aumenta el nivel de LAS, aumentan la blandura y la pegajosidad de la partícula. A altos niveles de LAS, se dice que las partículas son menos adecuadas para su uso como partículas de detergente debido a su pegajosidad. Según los datos en esta solicitud, el mejor compromiso entre baja pegajosidad y buena dispersabilidad es una razón de alquilsulfato/alquilbencenosulfonato de aproximadamente 88/12 es decir un exceso significativo de PAS con respecto a LAS y un contenido en LAS muy por debajo del 51%.
- Una solución a este problema de pegajosidad/apelmazamiento para combinaciones con alto contenido en LAS que no implica usar adyuvante de detergencia en la mezcla es encerrar el detergente en una cápsula rígida tal como se propone en el documento WO 2006/002755. Esta solución es excelente para su uso en lavadoras pero tiene inconvenientes cuando es necesario ajustar con precisión la dosis para la cantidad de ropa o agua usada, tal como es el caso a menudo para el lavado a mano de ropa.
- Aún una solución adicional es recubrir los gránulos pegajosos. Se describe un recubrimiento de reducción de la pegajosidad de este tipo en el documento US 7022660 (B1), que se refiere a partículas de detergente que tienen un recubrimiento o una capa de recubrimiento parcial de un material soluble en agua.
- El núcleo de la partícula puede comprender una partícula de detergente, aglomerado, escama, etc. Las partículas recubiertas tienen varias propiedades mejoradas entre las que se encuentra que las partículas recubiertas proporcionan perfiles de fluidez y aglutinación mejorados a los productos de detergente que contienen las partículas. La capa de recubrimiento de partícula proporciona un recubrimiento, que es más crujiente y no pegajoso. Aunque es eficaz en la mejora de la fluidez en todos los productos de detergente, es particularmente eficaz para impedir la aglutinación en productos que contienen tensioactivos que son más difíciles de secar para dar un estado no pegajoso incluyendo tensioactivos no iónicos, alquilbencenosulfonatos lineales ("LAS") y alquilsulfatos etoxilados o en productos de detergente que contienen altas cantidades de agentes activos como tensioactivo (es decir, más de aproximadamente el 25% en peso de agente activos como tensioactivo).
- Aunque un recubrimiento de este tipo modifica las propiedades de la partícula de detergente acabada, no resuelve el problema de proporcionar una salida no pegajosa y que puede cortarse fácilmente desde la extrusora. En una planta de producción, el material que sale de la extrusora debe ser lo suficientemente duro como para cortarse en partículas de tamaño repetible que no se deforma a medida que pasa a través del mismo elemento de corte, ni se pega al elemento de corte ni entre sí. También deben ser lo suficientemente duras y no pegajosas como para usarse, o almacenarse y manipularse a granel hasta que se recubran, si va a aplicarse un recubrimiento. Esto podría conllevar ponerlas en una bolsa grande e incluso transportarlas a otra planta. Por tanto, la solución de aplicar un

recubrimiento no es suficiente para resolver el problema de la pegajosidad de LAS que no está estructurado con grandes cantidades, normalmente del 30% o más, de partículas inorgánicas.

- 5 Por tanto, los presentes inventores buscaron una solución al problema del apelmazamiento de composiciones de detergente particuladas que comprenden combinaciones de tensioactivo con alto contenido en agente activo con una parte mayoritaria de LAS, que no necesiten de un recipiente de almacenamiento de dosis de unidad especial para las partículas de detergente de la composición, o usasen estructuración de las partículas con una carga con alto contenido en sólidos inorgánicos de alta incorporación (>10%) en las partículas.

10 Sumario de la invención

Según la presente invención se proporciona un proceso para fabricar partículas de detergente, que comprende las etapas de:

- 15 a) formar una combinación de tensioactivo líquida que comprende una cantidad mayoritaria de tensioactivo y una cantidad minoritaria de agua, consistiendo la parte de tensioactivo en al menos el 51% en peso de alquilbencenosulfonato lineal y al menos un cotensioactivo, consistiendo la combinación de tensioactivo en como máximo el 20% en peso de tensioactivo no iónico;
- 20 b) secar la combinación de tensioactivo líquida de la etapa (a) en un evaporador o secador hasta un contenido en humedad de menos del 1,5% en peso y enfriar la salida del evaporador o secador;
- 25 c) alimentar el material enfriado, salida que comprende al menos el 93% en peso de combinación de tensioactivo con una parte mayoritaria de LAS, a una extrusora, con del 0 al 10% en peso de otros materiales, preferiblemente perfume y/o agente que fluoresce, y extrudir la combinación de tensioactivo para formar un producto extrudido a la vez que se corta de manera periódica el producto extrudido para formar partículas de detergente duras con un diámetro a través de la extrusora de más de 2 mm y un grosor a lo largo del eje de la extrusora de más de 0,2 mm, siempre que el diámetro sea mayor que el grosor;
- 30 d) opcionalmente, recubrir las partículas de detergente duras extrudidas con hasta el 30% en peso de material de recubrimiento, preferiblemente seleccionado de material inorgánico y mezclas de tal material y material no iónico con un punto de fusión en el intervalo de 40 a 90°C.

35 Para facilitar la extrusión, puede ser ventajoso que la salida secada y enfriada de la fase de evaporador o secador (b) que comprende al menos el 95% en peso, preferiblemente el 96% en peso, más preferiblemente el 97% en peso, lo más preferiblemente el 98% en peso de tensioactivo, se transfiera a un molino y se muele para dar partículas de menos de 1,5 mm, preferiblemente menos de 1 mm de diámetro promedio antes de alimentarse a la etapa de extrusión (c).

40 Para modificar las propiedades del material molido, puede añadirse un adyuvante de flujo en polvo, tal como Aerosil®, Alusil® o Microsil®, con un diámetro de partícula de desde 0,1 hasta 10 µm al molino en una cantidad del 0,5 al 5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 3% en peso (basado en la salida del molino) y combinarse en las partículas durante la molienda.

45 La salida de la etapa b, o la etapa de molienda intermedia, si se usa, se alimenta a la extrusora, opcionalmente junto con cantidades minoritarias (menos del 10% en peso total) de otros materiales tales como perfume y/o agente que fluoresce, y se extrude la mezcla de materiales alimentados a la extrusora para formar un producto extrudido con un diámetro de más de 2 mm, preferiblemente más de 3 mm, lo más preferiblemente más de 4 mm y preferiblemente con un diámetro de menos de 7 mm, lo más preferiblemente menos de 5 mm, a la vez que se corta de manera periódica el producto extrudido para formar partículas de detergente duras con un grosor máximo de más de 0,2 mm y menos de 3 mm, preferiblemente menos de 2 mm, lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1,5 mm y más de aproximadamente 0,5 mm, incluso de 0,7 mm. Aunque el producto extrudido preferido es de sección transversal circular, la invención también engloba otras secciones transversales tales como secciones transversales triangulares, rectangulares e incluso complejas, tales como una que imita una flor con "pétalos" con simetría rotacional. En efecto, la invención puede operarse con cualquier producto extrudido que pueda forzarse a través de un agujero en la extrusora o placa extrusora; siendo la clave que el grosor promedio del producto extrudido debe mantenerse por debajo del nivel en el que la disolución se vuelve lenta. Tal como se comentó anteriormente, éste es un grosor de aproximadamente 2 mm. De manera deseable, se realizan simultáneamente múltiples extrusiones y pueden tener todas la misma sección transversal o pueden tener secciones transversales diferentes. Normalmente tendrán todas la misma longitud ya que se cortan mediante la cuchilla. La cuchilla de corte debe ser tan delgada como sea posible para permitir una extrusión a alta velocidad y una distorsión mínima del producto extrudido durante el corte. La extrusión debe tener lugar preferiblemente a una temperatura de menos de 45°C, más preferiblemente menos de 40°C para evitar la pegajosidad y facilitar el corte. Los productos extrudidos según el presente proceso se cortan de modo que su dimensión mayor es a través de la extrusora y la dimensión menor es a lo largo del eje de la extrusora. Esto es lo opuesto a la extrusión normal de tensioactivos. El corte de esta manera aumenta el área superficial que es una superficie "de corte". También permite que la partícula extrudida se expanda

65

considerablemente a lo largo de su eje tras el corte, a la vez que mantiene una relación de superficie con respecto a volumen relativamente alta, que se cree que aumenta su solubilidad y también da como resultado un aspecto biconvexo, o lenticular atractivo. En otra parte se hace referencia a esta forma como un esferoide achatado. Esto es esencialmente una rotación de una elipse alrededor de su eje menor.

5 Es sorprendente que a contenidos de agua muy bajos, las combinaciones de tensioactivo que contienen LAS pueden extrudirse para preparar partículas de detergente sólidas que son lo suficientemente duras como para usarse sin ninguna necesidad de estructurarse mediante materiales inorgánicos u otros estructurantes tal como se encuentra comúnmente en las partículas de detergente extrudidas de la técnica anterior. Por tanto, la cantidad de
10 tensioactivo en la partícula de detergente puede ser mucho mayor y la cantidad de adyuvante de detergencia en la partícula de detergente puede ser mucho menor.

Preferiblemente la combinación en la etapa (a) comprende al menos aproximadamente el 60% en peso, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 70% en peso tensioactivo y preferiblemente como máximo aproximadamente el 40% en peso, lo más preferiblemente como máximo el 30% en peso de agua, consistiendo la
15 parte de tensioactivo en al menos el 51% en peso de sal de alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y al menos un cotensioactivo.

Preferiblemente, el cotensioactivo se elige del grupo que consiste en: SLES, y material no iónico, junto con jabón opcional y mezclas de los mismos. La única condición es que cuando se usa material no iónico, se ha encontrado que el límite superior para la cantidad de tensioactivo no iónico es del 20% en peso del tensioactivo total para evitar que el material secado sea demasiado blando y cohesivo como para extrudirse debido a que tiene un valor de dureza de menos de 0,5 MPa.

25 Preferiblemente, se seca la combinación de tensioactivo en la etapa (b) hasta un contenido en humedad de menos del 1,2% en peso, más preferiblemente menos del 1,1% en peso, y lo más preferiblemente menos del 1% en peso.

Puede llevarse a cabo el secado de manera adecuada usando un evaporador de película renovada o un secador Turbo Tube® de Chemithon.

30 Opcional, y preferiblemente, las partículas de detergente duras extrudidas se recubren mediante o bien:

(i) transferirlas a un lecho fluido y pulverizarse sobre ellas hasta el 30% en peso (basado en la partícula de detergente recubierta) de material inorgánico en disolución acuosa y eliminar por secado el agua; o bien

35 (ii) recubrir en seco con hasta el 30% en peso de un material particulado insoluble o soluble en agua de PSD medio <100 µm seguido de pulverizar con un líquido o bien acuoso o bien no acuoso y opcionalmente secar/enfriar.

Si el material de recubrimiento no contribuye al rendimiento de lavado de la composición, entonces es deseable mantener el nivel de recubrimiento tan bajo como sea posible, preferiblemente de menos del 20% en peso, más preferiblemente menos del 15% en peso o incluso el 10% en peso o de tan sólo el 5% en peso, especialmente para partículas extrudidas más grandes con una razón de área superficial con respecto a volumen de más de 4 mm⁻¹.

45 Se ha encontrado sorprendentemente que a bajos niveles de recubrimiento, el aspecto del recubrimiento es muy agradable. Sin desear limitarse por la teoría, se cree que este aspecto de recubrimiento de alta calidad se debe a la lisura de la partícula extrudida y cortada subyacente. Partiendo de una superficie lisa, se encontró que era inesperadamente fácil obtener un acabado de recubrimiento de alta calidad (tal como se mide mediante la reflectancia de luz y la lisura) usando técnicas de recubrimiento sencillas.

50 La invención también proporciona una composición de detergente que comprende al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 85% en peso de partículas recubiertas preparadas usando el proceso según la invención. Sin embargo, son posibles composiciones con hasta el 100% en peso de las partículas cuando se incorporan aditivos básicos en las partículas extrudidas, o en su recubrimiento. La composición también puede comprender, por ejemplo, un gránulo antiespumante.

55 Cuando la partícula está recubierta se prefiere que el recubrimiento sea coloreado. Pueden usarse partículas de diferentes colores en mezcla, o pueden combinarse con un polvo de contraste. Naturalmente, también pueden usarse partículas del mismo color entre sí para formar una composición completa. Tal como se describió anteriormente, el aspecto y la calidad del recubrimiento son muy buenos debido a la excelente superficie de los productos extrudidos cortados sobre la que se aplica el recubrimiento en asociación con el tamaño de partícula y las razones de S/V grandes de las partículas preferidas.

60 Se prefiere particularmente que las partículas de detergente comprendan perfume. El perfume puede añadirse en la extrusora o premezclarse con la combinación de tensioactivo en el molino, o en una mezcladora situada tras el molino, o bien como un líquido o bien como partículas de perfume encapsuladas. En un proceso alternativo, puede mezclarse el perfume con un material no iónico y combinarse. Alternativamente, puede aplicarse una combinación

de este tipo recubriendo las partículas extrudidas, por ejemplo pulverizándolas mezcladas con tensioactivo no iónico fundido. También puede introducirse perfume en la composición por medio de un gránulo de perfume separado y entonces no es necesario que la partícula de detergente comprenda ningún perfume.

5 Descripción detallada de la invención

Combinación de tensioactivo

Se prefieren combinaciones de tensioactivo que no requieren que estén presentes adyuvantes de detergencia para una detergencia eficaz en agua dura. Tales combinaciones se denominan combinaciones de tensioactivo tolerantes al calcio si pasan el ensayo expuesto a continuación en el presente documento. Por tanto, puede ser ventajoso que la combinación preparada en la etapa (b) sea tolerante al calcio según el ensayo descrito anteriormente en el presente documento. Sin embargo, la invención también puede ser útil para el lavado con agua blanda, que o bien se produce de manera natural o bien se prepara usando un ablandador de agua. En este caso, ya no es importante la tolerancia al calcio y pueden usarse combinaciones distintas a las tolerantes al calcio.

La tolerancia al calcio de la combinación de tensioactivo se somete a ensayo de la siguiente manera:

La combinación de tensioactivo en cuestión se prepara a una concentración de 0,7 g de sólidos de tensioactivo por litro de agua que contiene suficientes iones de calcio para proporcionar una dureza francesa de 40 ($\text{Ca}^{2+} 4 \times 10^{-3}$ Molar). Se añaden otros electrolitos libres de iones de dureza tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio e hidróxido de sodio a la disolución para ajustar la fuerza iónica a 0,05 M y el pH a 10. Se mide la absorción de luz de longitud de onda de 540 nm a través de 4 mm de muestra 15 minutos tras la preparación de la muestra. Se realizan diez mediciones y se calcula un valor promedio. Las muestras que proporcionan un valor de absorción de menos de 0,08 se considera que son tolerantes al calcio.

Los ejemplos de combinaciones de tensioactivo que satisfacen el ensayo anterior para la tolerancia al calcio incluyen las que tienen una parte mayoritaria de tensioactivo de LAS (que no es en sí mismo tolerante al calcio) combinado con uno o más de otros tensioactivos (cotensioactivos) que son tolerantes al calcio para proporcionar una combinación que es lo suficientemente tolerante al calcio como para poder usarse con poca o ninguna cantidad de adyuvante de detergencia y pasar el ensayo dado. Los cotensioactivos tolerantes al calcio adecuados incluyen SLES 1-7EO, y tensioactivos no iónicos de etoxilato de alquilo, particularmente aquéllos con puntos de fusión de menos de 40°C. Ya se conocen bien combinaciones tolerantes al calcio en la bibliografía y no es necesario repetir todas las posibles combinaciones en el presente documento. En una mejora adicional del sistema de tensioactivo, se ha encontrado que los sistemas de LAS tolerantes al calcio formados mediante la adición de SLES o material no iónico de gran longitud de cadena requieren a menudo el uso de un tercer tensioactivo para corresponder de manera más estrecha al rendimiento de limpieza de los sistemas de detergente con adición de adyuvante de detergencia completa. Los terceros tensioactivos adecuados incluyen betaínas, óxidos de amina, y materiales catiónicos, tales como los materiales Praepagen® de Clariant.

Una combinación de tensioactivo de LAS-SLES tiene un perfil de espuma superior con respecto a una combinación de LAS-tensioactivo no iónico y se prefiere por tanto para formulaciones de lavado a mano que requieren altos niveles de espuma. Puede usarse SLES a niveles de hasta el 30%.

La adición de un tensioactivo no iónico (5-20%) a LAS cambia el comportamiento de la combinación de tensioactivo en el secador. Esto proporciona un aumento sorprendente en la producción. Puede usarse material no iónico de 7EO a niveles de entre el 5 y el 20% basado en tensioactivo seco. Puede usarse NI 30EO a niveles de hasta el 20%.

Características materiales de las combinaciones de tensioactivo

Para permitir una tolerancia al calcio suficiente para combinaciones de LAS, se añade un material tensioactivo adicional tal como SLES o tensioactivo no iónico. El nivel que es necesario añadir para lograr una tolerancia al calcio para la combinación rica en LAS varía según el sistema de tensioactivo exacto pero el efecto puede someterse a ensayo fácilmente para llegar a un nivel adecuado para la tolerancia al calcio. Los tensioactivos distintos a LAS añadidos también deben ser de tipo líquido y no superar el 50% en peso del tensioactivo total, siendo el resto de tensioactivo, LAS. Los tensioactivos añadidos preferidos se seleccionan de material no iónico de 7EO y/o material no iónico de 30EO y/o SLES y/o PAS.

La estructuración de la combinación de tensioactivo se realiza por el LAS. Esto elimina la necesidad del estructurante inorgánico habitual, tal como silicato. Sin embargo, se encuentra que un enfoque de este tipo requiere que se seque la combinación de hasta contenidos en humedad muy bajos de como máximo el 1,5% en peso, preferiblemente como máximo el 1,2% en peso y lo más preferiblemente como máximo el 1% en peso. A estos niveles de humedad, puede extrudirse una partícula de detergente de tensioactivo mixto de alto contenido en agente activo con integridad dimensional y comportamiento fluido. Cuando la tolerancia al calcio no es crítica, es técnicamente posible usar cierta cantidad de jabón para estructurar adicionalmente los productos extrudidos. Puede añadirse hasta el 30% en peso de jabón al evaporador o secador, pero se prefiere mantener la cantidad de jabón

menor: por debajo del 20% en peso, más preferiblemente por debajo del 10% en peso, lo más ventajosamente cero cuando es necesaria tolerancia al calcio.

El aumento del contenido de material no iónico dentro de la combinación de tensioactivo rica en LAS reduce la dureza de la combinación secada. La dureza también está relacionada con el contenido en humedad de la combinación secada. El nivel máximo de material no iónico que puede incluirse es de aproximadamente el 20%, por encima de esto, la combinación secada es demasiado blanda como para molerse antes de la extrusora, o cortarse tras la extrusora. El nivel mínimo de inclusión de material no iónico en una combinación binaria de LAS/ material no iónico es de aproximadamente el 5%.

Una composición de detergente preferida tiene una combinación de tensioactivo de LAS/SLES. Sin embargo, la sustitución del 20% del LAS por PAS da como resultado un producto con estabilidad en almacenamiento mejorada y un perfil de limpieza similar.

15 Procesamiento

COMBINACIÓN

Se mezclan los tensioactivos entre sí antes de introducirse en el secador. Se usa equipo de mezclado convencional.

20 SECADO

Para lograr el contenido en humedad muy bajo de la combinación de tensioactivo, pueden usarse dispositivos de película rascada. Una forma preferida de dispositivo de película rascada es un evaporador de película renovada. Un evaporador de película renovada de este tipo es el "sistema Dryex" basado en un evaporador de película renovada disponible de Ballestra S.p.A. El equipo de secado alternativo incluye secadores del tipo de tubos, tales como un secador Turbo Tube® de Chemithon, y secadores de jabón.

30 ENFRIAMIENTO Y MOLIENDA

El material caliente que sale del secador de película rascada se enfría posteriormente y se divide en pedazos de tamaño adecuado para alimentarlos a la extrusora. Pueden llevarse a cabo el enfriamiento y la división en escamas simultáneos de manera conveniente usando un rodillo frío. Si las escamas procedentes del rodillo frío no son adecuadas para la alimentación directa a la extrusora, entonces pueden molerse en un aparato de molienda y/o pueden combinarse con otros componentes líquidos o sólidos en un aparato de combinación y molienda, tales como un molino de bandas. Tal material molido o combinado es de manera deseable de un tamaño de partícula de 1 mm o menos para la alimentación a la extrusora.

Es particularmente ventajoso añadir un adyuvante de molienda en este punto en el proceso. Se prefiere material particulado con un tamaño medio de partícula de 10 nm a 10 µm para su uso como adyuvante de molienda. Entre tales materiales, pueden mencionarse, a modo de ejemplo: Aerosil®, Alusil® y Microsil®.

EXTRUSIÓN Y CORTE

La extrusora proporciona oportunidades adicionales para combinar componentes distintos a tensioactivos, o incluso para añadir tensioactivos adicionales. Sin embargo, se prefiere en general que todo el tensioactivo aniónico, u otro tensioactivo suministrado en mezcla con agua; es decir como pasta o como disolución, se añada en el secador para garantizar que el contenido en agua pueda reducirse entonces y el material alimentado a y a través de la extrusora esté lo suficientemente seco. Materiales adicionales que pueden combinarse en la extrusora son por tanto principalmente aquellos que se usan a niveles muy bajos en una composición de detergente: tal como agente que fluoresce, colorante de matizado, enzimas, perfume, antiespumantes de silicona, aditivos poliméricos y conservantes. Se ha encontrado que el límite en tales materiales adicionales combinados en la extrusora es de aproximadamente el 10% en peso, pero se prefiere para que la calidad del producto sea ideal mantenerlo en un máximo del 5% en peso. En general se prefieren aditivos sólidos. Pueden añadirse líquidos, tales como perfume a niveles de hasta el 2,5% en peso, preferiblemente hasta el 1,5% en peso. Preferiblemente no se añaden materiales estructurantes particulados sólidos (que absorben líquidos) ni adyuvantes de detergencia, tales como zeolita, carbonato, silicato a la combinación que está extrudiéndose. Estos materiales no son necesarios debido a las propiedades autoestructurantes del material de alimentación basado en LAS muy seco. Si se usa alguno, la cantidad total debe ser de menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 4% en peso, lo más preferiblemente menos del 3% en peso. A tales niveles no se produce una estructuración significativa y el material particulado inorgánico se añade para un fin diferente, por ejemplo como adyuvante de flujo para mejorar la alimentación de partículas a la extrusora.

La salida de la extrusora está conformada por la placa de matriz usada. El material extrudido tiene tendencia a hincharse en el centro con relación a la periferia. Se ha encontrado que si un producto extrudido cilíndrico se corta en rodajas de manera regular a medida que sale de la extrusora, las formas resultantes son cilindros cortos con dos

extremos convexos. Estas partículas pueden describirse como esferoides achatados. Esta forma es agradable visualmente y su aspecto ligeramente redondeado también contribuye a mejorar las propiedades de flujo de las partículas extrudidas a granel.

5 RECUBRIMIENTO

Una variante ventajosa del proceso toma las partículas extrudidas cortadas en rodajas y las recubre. Esto permite que las partículas se colorean fácilmente. También reduce adicionalmente la pegajosidad hasta un punto en el que las partículas son fluidas. En este estado recubierto, pueden usarse sin ninguna necesidad de separación mediante polvo de base u otros diluyentes sólidos. Las partículas extrudidas y cortadas son duras y relativamente no pegajosas cuando están recién preparadas, pero la mezcla de tensioactivo hace que sean higroscópicas de modo que tenderían a volverse pegajosas con el tiempo y deben almacenarse lejos de la humedad. El recubrimiento hace que sean más adecuadas para su uso en composiciones de detergente que puede exponerse a una alta humedad durante periodos prolongados.

Al recubrir tales partículas extrudidas grandes, el grosor de recubrimiento que puede obtenerse mediante el uso de un nivel de recubrimiento de pongamos el 5% en peso es mucho más de lo que se lograría con gránulos de detergente de tamaño normal (0,5-2mm de esfera de diámetro).

Las partículas extrudidas pueden considerarse como esferoides achatados con un radio mayor "a" y un radio menor "b". Así, la razón del área superficial (S) con respecto al volumen (V) puede calcularse como:

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{2b} + \frac{3b}{4\epsilon a^2} \ln\left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon}\right) \text{mm}^{-1}$$

donde ϵ es la excentricidad de la partícula.

Para propiedades de disolución óptimas, esta razón del área superficial con respecto al volumen debe ser de más de 3 mm^{-1} . Sin embargo, el grosor del recubrimiento es inversamente proporcional a este coeficiente y así para el recubrimiento la razón de "área superficial de partícula recubierta" dividido entre el "volumen de partícula recubierta" debe ser de menos de 15 mm^{-1} .

Usando el proceso de la invención, puede obtenerse un recubrimiento más eficaz a un menor nivel de material de recubrimiento. Aunque puede usarse cualquier recubrimiento conocido, por ejemplo orgánico, incluyendo polímero, o recubrimiento inorgánico, es particularmente ventajoso usar un recubrimiento inorgánico depositado mediante cristalización en una disolución acuosa ya que esto parece proporcionar beneficios de disolución positivos y el recubrimiento proporciona un buen color a la partícula de detergente, incluso a bajos niveles de deposición. Se ha encontrado que una pulverización acuosa de la disolución de recubrimiento en un lecho fluidizado, proporciona buenos resultados y también puede generar un ligero redondeado de las partículas de detergente durante el proceso de fluidización.

Las disoluciones de recubrimiento inorgánico adecuadas incluyen carbonato de sodio, posiblemente en mezcla con sulfato de sodio, y cloruro de sodio. Pueden añadirse colorantes alimentarios, colorante de matizados, agente que fluoresce y otros modificadores ópticos al recubrimiento disolviéndolos en la dispersión o disolución de pulverización. El uso de una sal adyuvante de detergencia tal como carbonato de sodio es particularmente ventajoso porque permite que la partícula de detergente tenga un rendimiento incluso mejor mediante el tamponamiento del sistema en uso a un pH ideal para una detergencia máxima del sistema de tensioactivo aniónico. También aumenta la fuerza iónica, que se sabe que mejora la limpieza en agua dura, y es compatible con otros componentes detergentes que pueden mezclarse con partículas de detergente extrudidas recubiertas. Si se usa un lecho fluido para aplicar la disolución de recubrimiento, el trabajador experto sabrá cómo ajustar las condiciones de pulverización en cuanto al número de Stokes y posiblemente el número de Akkermans (FNm) de modo que las partículas se recubran y no se aglomeren significativamente. Pueden encontrarse enseñanzas adecuadas para asistir en esto en los documentos EP 1187903, EP 993505 y Powder technology 65 (1991) 257-272 (Ennis).

Otra técnica de recubrimiento que puede usarse es recubrir en seco en primer lugar la superficie de la partícula extrudida con una capa de electrolito con diámetro medio de menos de $100 \mu\text{m}$ usando una mezcladora de tipo de tambor sencillo y posteriormente usar una pulverización acuosa para endurecer esta capa. Puede ser necesario secado y/o enfriamiento para acabar el proceso. La pulverización acuosa puede sustituirse por una masa fundida orgánica usando un tensioactivo no iónico o material no iónico de alto punto de fusión. En este caso, no es necesario secado pero puede ser necesario enfriamiento.

Los expertos en la técnica apreciarán que podrían aplicarse recubrimientos de múltiples capas, de materiales de recubrimiento iguales o diferentes, pero se prefiere una única capa de recubrimiento, para una mayor sencillez de operación, y para maximizar el grosor del recubrimiento. La cantidad de recubrimiento debe encontrarse en el

intervalo del 3 al 50% en peso de la partícula, preferiblemente del 20 al 40% en peso para los mejores resultados en cuanto a las propiedades antiapelmazamiento de las partículas de detergente.

Composición de detergente particulada extrudida

5 Ya estén recubiertas o no, las partículas se disuelven fácilmente en agua y dejan muy pocos o ningún residuo en disolución, debido a la ausencia de materiales estructurantes insolubles tales como zeolita. Cuando están recubiertas, las partículas tienen un aspecto visual excepcional, debido a la lisura del recubrimiento unido a la lisura de las partículas subyacentes, que también se cree que es el resultado de la falta de material estructurante
10 particulado en las partículas extrudidas.

La invención se describirá a continuación a modo de ejemplo únicamente.

En los ejemplos, se usa la siguiente nomenclatura:

- 15
- | | |
|------------|--|
| LAS | - significa ácido LAS neutralizado (LABSA) |
| LAB | - significa el alquilato "lineal" |
| LABSA | - significa ácido LAS. |
| PAS | - significa alquilsulfato primario |
| SCMC | - carboximetilcelulosa sódica |
| SLES (XEO) | - significa lauril etersulfato de sodio (etoxilación promedio con X moles) |

Los parámetros de ensayo usados en los ejemplos se definen y determinan según lo siguiente:

20 **ENSAYO DE COMPRESIÓN SIN RETENCIÓN (UCT, por sus siglas en inglés "Unconfined Compression Test")**

En este ensayo, se comprimió una composición de detergente recién producida para dar una pieza compactada y se midió la fuerza requerida para romper la pieza compactada. Se cargó la composición de detergente en un cilindro y se niveló la superficie. Se puso un disco de plástico de 50 g encima de la composición de detergente y se puso un émbolo con una pesa de 10 kg lentamente encima del disco y se permitió que permaneciera en su posición durante
25 2 minutos. Entonces se retiraron la pesa y el disco y se retiró cuidadosamente el cilindro de la composición de detergente para dejar un cilindro estable por sí mismo de composición de detergente con el disco de plástico de 50 g encima del mismo. Si la pieza compactada no estaba rota, se puso un segundo disco de plástico de 50 g encima del primero y se dejó durante aproximadamente diez segundos. Entonces, si la pieza compactada no estaba rota, se añadió un disco de 100 g a los discos de plástico y se dejó durante diez segundos. Entonces se aumentó el peso en
30 incrementos de 250 g a intervalos de 10 segundos hasta que colapsó la pieza compactada. Se anotó el peso total necesario para realizar el colapso.

Para una composición de detergente recién preparada sometida a ensayo en condiciones de temperatura ambiental, se clasificó la cohesividad de la composición de detergente según el peso (p) tal como sigue, (suponiendo que se
35 usa la carga de compactación de 10,0 kg convencional).

- | | |
|-----------------|----------------|
| p < 1 kg | Buen flujo |
| 1 kg < p < 2 kg | Flujo moderado |
| 2 kg < p < 5 kg | Cohesiva |
| 5 kg < p | Muy cohesiva |

CAUDAL DINÁMICO (DFR, por sus siglas en inglés "Dynamic Flow Rate")

40 Se midió el caudal dinámico (DFR) en ml/s usando un tubo de vidrio cilíndrico que tenía un diámetro interno de 35 mm y una longitud de 600 mm. Se sujetó de manera fija el tubo con su eje longitudinal en vertical. Se terminó su extremo inferior por medio de un cono liso de poli(cloruro de vinilo) que tenía un ángulo interno de 15° y un orificio de salida inferior de diámetro de 22,5 mm. Se colocó un sensor de haz 150 mm por encima de la salida, y se colocó un
45 segundo sensor de haz 250 mm por encima del primer sensor.

Para determinar el caudal dinámico de una muestra de composición de detergente, se cerró temporalmente el orificio de salida, por ejemplo, cubriéndolo con un pedazo de cartón, y se vertió la composición de detergente en la parte superior del cilindro hasta que el nivel de composición de detergente estuvo aproximadamente 100 mm por encima del sensor superior. Entonces se abrió la salida y se midió electrónicamente el tiempo t (segundos) que lleva
50 que el nivel de composición de detergente caiga desde el sensor superior hasta el sensor inferior. El DFR es el

volumen de tubo entre los sensores, dividido entre el tiempo medido.

DENSIDAD APARENTE (BD, por sus siglas en inglés “*Bulk Density*”)

- 5 “Densidad aparente” significa la densidad aparente de toda la composición de detergente en la forma aireada no compactada (no asentada). Se midió tomando el aumento en el peso debido al llenado de un recipiente de 1 litro con la composición de detergente.

HUMEDAD RELATIVA DE EQUILIBRIO (ERH, por sus siglas en inglés “*Equilibrium Relative Humidity*”)

- 10 La actividad de agua (habitualmente dada como el parámetro A_w) se refiere a la humedad relativa de equilibrio (% de ERH) mediante la ecuación:

$$ERH = 100 \times A_w$$

- 15 A_w = presión parcial de equilibrio de humedad/presión parcial de saturación de humedad a esa temp.

Un valor de actividad de agua de 1 (ERH = 100) indica agua pura, mientras que cero indica ausencia total de agua.

20 Ejemplo 1

Se mezclaron entre sí los materiales de partida de tensioactivo para dar una pasta con el 67% en peso de agente activo que comprendía 56,5 partes de LAS, 15,2 partes de PAS y 28,3 partes de SLES.

- 25 Los materiales de partida usados fueron:

LABSA

Cáustico (disolución al 48%)

PAS

SLES(3E0) Stepan BES70

- 30 Se precalentó la pasta hasta la temperatura de alimentación y se alimentó a la parte superior de un evaporador de película renovada para reducir el contenido en humedad y producir una combinación de tensioactivo íntima sólida, que pasó el ensayo de tolerancia al calcio. En la tabla 1 se proporcionan las condiciones usadas para producir esta combinación de LAS/PAS/SLES.

Tabla 1

	Temp. de recipiente con camisa	80°C
Alimentación	Producción nominal	65 kg/h
	Temperatura	70°C
	Densidad	1,2 kg/l
Producto	Humedad (KF*)	1,0%
	NaOH libre	0,16%

* analizado mediante el método de Karl-Fischer

- 35 A la salida desde la base del evaporador de película renovada, la combinación secada de tensioactivo cayó sobre un rodillo frío, donde se enfrió hasta menos de 30°C.

- 40 Tras abandonar el rodillo frío, las partículas de combinación de tensioactivo secadas y enfriadas se molieron usando un molino de martillo, también se añadió el 2% de Aerosil® al molino de martillo como adyuvante de molienda. El material molido resultante es higroscópico y así se almacenó en envases sellados. En la tabla 2 se dan sus propiedades.

Tabla 2

ERH	Prop. físicas			Tamaño de partícula		
	UCT kg	DFR ml/s	BD g/l	D(50) μm	>180 μm (%)	>1400 μm (%)
8,7	1,9	70/71	558	342,97	33,0	3,38

45

Se alimentó la composición enfriada, secada y molida a una extrusora de tipo corrotatorio de doble husillo dotada de una placa de orificio conformado y una cuchilla de elemento de corte.

Se encontró que el diámetro de partícula promedio y el grosor de muestras de las partículas extrudidas eran de 4,46 mm y 1,13 mm, respectivamente. La desviación estándar era aceptablemente baja.

Entonces se recubrieron las partículas usando un lecho fluido Strea 1. Se añadió el recubrimiento como una disolución acuosa y se completó el recubrimiento en las condiciones facilitadas en la tabla 3. El % en peso de recubrimiento en peso se basa en el peso de la partícula recubierta.

Tabla 3

Nivel de recubrimiento objetivo	5% en peso	10% en peso	15% en peso
Sólido en masa [kg]	1,25	1,25	1,25
Disolución de recubrimiento	Carbonato de sodio (25%)	Carbonato de sodio (25%)	Carbonato de sodio (25%)
	Colorante (0,1%)	Colorante (0,1%)	Colorante (0,1%)
Disolución de recubrimiento en masa [kg]	0,263	0,555	0,882
Temperatura de entrada de aire [°C]	80	80	80
Temperatura de salida de aire [°C]	42	40	41
Tasa de alimentación de recubrimiento [g/min]	14	15	15
Temperatura de alimentación de recubrimiento [°C]	38	41	40

Tal como puede observarse a partir de la tabla 3 las muestras tienen diferentes niveles de recubrimiento. Se equilibraron entonces estas muestras y muestras adicionales preparadas usando el mismo proceso, a una humedad relativa del 48 y el 65% y se midió su dureza. En la tabla 4 se muestran las mediciones de dureza.

Tabla 4

Nivel de recubrimiento (%)	Dureza promedio a 20°C/HR del 48%	Dureza promedio a 21°C/HR del 65%
	(MPa)	(MPa)
5	0,07	0,03
10	0,19	0,06
15	0,40	0,22
25	0,85	0,59

Ejemplo 2

Se seleccionaron mezclas de tensioactivo basándose en su tolerancia al calcio esperada en condiciones de lavado típicas. Para este ejemplo, se prepararon dos combinaciones de LAS y tensioactivo no iónico.

Ejemplo 2.1 LAS/NI-7EO = razón de 76,9/23,1

Ejemplo 2.2 LAS/NI-7EO = razón de 83,3/16,7

Se fabricaron las combinaciones como materias primas liquidocristalinas lamelares bombeables que contenían aproximadamente el 70% de tensioactivo total y el 30% de agua. Se alimentaron estas combinaciones de materias primas a un evaporador de película renovada y se secaron.

En la tabla 5 se proporcionan las propiedades de las combinaciones de tensioactivo secadas que abandonaron el evaporador de película renovada.

Tabla 5

N.º de ejemplo		2.1	2.2
Temp. de recipiente con camisa °C		84	92
Alimentación	Producción nominal kg/h	30	45
	Temperatura °C	71	75
	Densidad kg/l	0,94	1,01
Producto	% de humedad (KF)	0,9	1,3
	% de NaOH libre	-	-

Se molió cada una de estas combinaciones de tensioactivo secadas usando un molino de martillo, se añadió el 2% de Aerosil® como adyuvante de molienda. El material secado resultante es higroscópico y así se almacenó en envases sellados. En la tabla 6 se proporcionan las propiedades.

5

Tabla 6

	ERH	Prop. físicas			D(50)	%>180	%> 1400 (tamizado)
		UCT	DFR	BD			
2.1	Demasiado cohesivo las para mediciones			668	14,0	28,3	
2.2	8,7	400	103	515	376	30,0	11,8

Se encontró que la combinación secada 2.1 era demasiado cohesiva para alimentarla a la extrusora usada en el ejemplo 1 y se encuentra fuera del alcance de la invención. Se extruyó la combinación secada 2.2 de manera satisfactoria usando el proceso descrito en el ejemplo 1. Debe indicarse en este caso que para incorporar material no iónico incluso a los niveles realizados con éxito en 2.2, es esencial secar conjuntamente el LAS y el material no iónico para formar una dispersión molecular de los tensioactivos. Cualquier intento de combinar los tensioactivos en la extrusora conduce a la extrusión de una masa pegajosa a menos que también se usen altos niveles de sólidos.

10

Se recubrieron las partículas extrudidas formadas a partir de la combinación secada 2.2 como en el ejemplo 1 anterior.

15

Ejemplo 3

Se sulfonó una mezcla de LAB de Huntsman, material no iónico y PEG en la razón 100:10:2 a escala de planta piloto para convertir el LAB en LABSA y luego se neutralizó con una disolución cáustica para convertir el LABSA en LAS.

20

La única humedad añadida al sistema estaba contenida en la disolución de hidróxido de sodio al 50% (bajo contenido en cloruro) usada como agente de neutralización. Los detalles de los materiales son tal como se especifican en la tabla 7. Se completó la reacción de neutralización en el LABSA, (ácido alquilbencenosulfónico lineal) en presencia de material no iónico y PEG. Se produjo una pasta con el 85% en peso de agente activo que comprendía tensioactivo aniónico, material no iónico y PEG que podía bombearse con una bomba de paletas. Se continuó con el proceso de neutralización durante 8 horas.

25

Tabla 7

Material de partida	Proveedor/Nombre comercial	% de agente activo
PEG 4000	BP Chemicals	100
Alquilbenceno lineal,(LAB)	Huntsman/ A225	98-100
Material no iónico 7EO	Shell Chemicals / Neodol 25-7	100
Sosa cáustica	Univar	50

Se secó la mezcla de tensioactivo en pasta en un secador Turbo-Tube y se molió usando un molino de martillo: no se añadió adyuvante de molienda. En la tabla 8 se proporcionan las propiedades de la composición secada y molida resultante.

35

Tabla 8

Análisis	Resultado
ERH %	6,4

Contenido en humedad %	0,6
Dureza MPa	18,6
T90 s	69
Densidad aparente (BD) g/l	587
Caudal dinámico (DFR) ml/s	105
UCT	No pasa
Tamaño de partícula d(10) µm	173
Tamaño de partícula d(50) µm	570
Tamaño de partícula d(90) µm	941

T90 = tiempo en segundos para que el cambio en la conductividad del agua alcance el 90% de su magnitud final cuando se pone una muestra de 250 mg en 500 ml de agua desmineralizada agitada a 25°C.

- 5 Se alimentó la composición secada y molida a una extrusora de doble husillo y se extrudió. El grosor máximo promedio de las partículas extrudidas era de 1,13 mm (D.E. de 0,18) y su diámetro de partícula promedio era de 4,46 mm (D.E. de 0,26).

Se recubren las partículas como en el ejemplo 1.

10

Ejemplo 4

Se recubrieron partículas extrudidas no recubiertas del ejemplo 3 usando un nivel de recubrimiento del 15% en peso. Esto se logró pulverizando una disolución de carbonato de sodio al 25% en peso, que contenía el 0,5% en peso de colorante naranja, en un lecho fluido y eliminando por evaporación la humedad en exceso. Las partículas extrudidas de alto contenido en agente activo que están recubriéndose son higroscópicas y sensibles a la temperatura. Por tanto, en todo momento se mantiene un equilibrio entre la tasa de pulverización y la tasa de evaporación de la disolución y la temperatura del lecho. El lecho fluidizado se opera tal como conoce el trabajador experto para evitar la aglomeración del material. En la tabla 9 se proporcionan las condiciones de recubrimiento usadas.

20

Tabla 9

Análisis	Resultado
Masa de sólido	1,5kg
Temperatura de entrada de aire	80°C
Temperatura de salida de aire	35°C
Tasa de pulverización	22 g/min
Temperatura de pulverización	40°C

Ejemplo 5

- 25 Se mezcló en seco detergente en polvo básico convencional que contenía alquilsulfonato de sodio lineal (LAS) como tensioactivo y tripolifosfato de sodio como adyuvante de detergencia, con partículas extrudidas no recubiertas preparadas según la primera parte del proceso del ejemplo 1 y usando una combinación de LAS/PAS/SLES con una razón de 58,3/14,6/27. Las partículas extrudidas usadas tenían una sección transversal circular con un diámetro promedio de 5 mm y un grosor máximo promedio de 1 mm.

30

Se sellaron las mezclas de detergente en polvo y partículas extrudidas en paquetes de cartón no laminados convencionales y se almacenaron a 28°C y una humedad relativa del 70% durante 4 semanas. Se examinaron los paquetes periódicamente para determinar cuánto apelmazamiento se había producido vertiendo el producto del paquete sobre una bandeja y estimando visualmente el porcentaje de polvo aglomerado. Los ejemplos 5A, 5B y 5C en la tabla 10 corresponden a niveles de partícula extrudida del 0, 20 y el 40% en peso basado en el peso combinado de partículas y polvo.

35

- Los resultados en la tabla 10 muestran que los polvos que contienen hasta e inclusive el 20% en peso de partículas extrudidas no recubiertas según la invención son estables en almacenamiento, pero por encima de ese nivel y en cierto punto por debajo del 40% en peso de partículas extrudidas, la mezcla con polvo básico se vuelve inestable en almacenamiento.

40

Tabla 10

Ejemplo	% en peso de productos extrudidos en paquete	Apelmazamiento fuera del paquete semana 2	Apelmazamiento fuera del paquete semana 4
5A	0	<25%	<50%
5B	20	<25%	<50%
5C	40	>75%	>75%

Se obtienen resultados similares con polvos básicos que incluyen zeolita y/o carbonato en lugar del tripolifosfato de sodio.

5

Ejemplo 6

Se mezclaron 100 partes del material molido producido en el ejemplo 1 a la salida del molino en una mezcladora de tambor giratorio con 1,15 partes de agente que fluoresce y 3 partes de SCMC. Entonces se alimentó esta mezcla a una extrusora de tipo corrotatorio de doble husillo junto con 1,15 partes de líquido de perfume. Se extruyó la mezcla resultante a través de una placa con orificios conformados y se cortó con una hoja de elemento de corte para producir partículas de detergente que comprendían justo menos del 4% en peso de perfume, agente que fluoresce y SCMC además de tensioactivo.

10

Se determinó que las partículas extrudidas tenían un grosor promedio de 1,11 mm (D.E. de 0,18), intervalo de 0,9 a 1,4. El tiempo de disolución T90 fue de 73 segundos.

15

El apelmazamiento con el almacenamiento prolongado fue aceptable tras el recubrimiento. Se selló el material en paquetes de cartón no laminado convencional y se almacenó a 28°C y una humedad relativa del 70% durante 8 semanas. Se examinaron los paquetes durante este periodo para determinar propiedades de flujo de polvo/apelmazamiento aceptables vertiendo el producto desde el paquete sobre una bandeja y estimando visualmente el porcentaje de polvo aglomerado. En la tabla 11 se proporcionan los resultados.

20

Tabla 11

Muestra de paquete	Flujo	Residuo en el paquete	Aglomerados fuera del paquete
Recubierta	Satisfactorio	25-50%	25%
No recubierta	Sin flujo	100%	100%

25

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra que el aspecto superior de las partículas extrudidas se debe a que la partícula no recubierta es más lisa que las partículas de detergente convencionales y que la superficie final es todavía más lisa. Esta necesidad de que la superficie subyacente sea lisa antes de que se aplique un recubrimiento se conoce en general pero, no obstante, fue sorprendente cuánto parecen mejorar las partículas recubiertas en comparación con otras partículas de detergente convencionales. Se cree que la lisura subyacente de las partículas extrudidas está asistida por el hecho de no contener materiales estructurantes sólidos, a diferencia de las partículas extrudidas de la técnica anterior. Las partículas son también superiores en aspecto en comparación con gránulos de la técnica anterior preparados mediante otros procesos.

30

35

Para determinar el valor de Ra (rugosidad de superficie promedio) para cada muestra de partículas se usó un equipo de perfilómetro óptico sin contacto que comprendía un puntero láser de infrarrojo cercano de baja potencia montado en una platina móvil controlada por un ordenador. Un puntero láser es un transductor de desplazamiento basado en tecnología que se encuentra en un reproductor de disco compacto. En un reproductor de disco compacto, se usa un láser enfocado para registrar las perforaciones incluidas dentro del disco. Puesto que el disco se balancea ligeramente a medida que gira, es necesario un mecanismo de autoenfoco para mantener la condición enfocada. Este mecanismo de autoenfoco usa la luz reflejada desde el disco para generar una señal de error que puede usarse para bloquear el láser sobre la superficie. Se minimiza la señal de error a través del ajuste en tiempo real de una posición de lente, y un circuito cerrado de realimentación para lograr un tiempo de respuesta aceptable.

40

45

Usar un dispositivo de este tipo para medir la topografía de superficie requiere que se enfoque el láser sobre la superficie, y luego que se mueva la superficie en modo de trama (barrido lineal en Y y barrido por pasos en X) bajo el mismo. Un registro de la posición de la lente proporciona una medición de la variación de altura de la superficie.

50

El componente principal del perfilómetro láser es un transductor de desplazamiento láser (puntero láser RM 600 LS10 de Rodenstock) que funciona en el infrarrojo cercano a 780 nm. Este transductor proporciona un tamaño de punto de aproximadamente 1,3 µm sobre la superficie medida, tiene una resolución de distancia de 1 nm y un

5 intervalo operativo de $\pm 400 \mu\text{m}$. La distancia de "seguridad" entre el extremo del transductor y la superficie medida es de aproximadamente 10 mm, en aire, y el ángulo de cono incluido completo del haz enfocado es de aproximadamente 47° . Este transductor es un ejemplo de un "seguidor óptico" que utiliza óptica de autoenfoque para "fijar" una superficie de contacto y medir su ubicación con relación a una posición de referencia interna con respecto al dispositivo.

10 La Ra (rugosidad de superficie promedio) es una de las medidas de rugosidad de superficie más eficaces y se adopta comúnmente en la práctica general de la ingeniería. Proporciona una buena descripción general de las variaciones de altura en la superficie. En primer lugar se halla una línea media que es paralela a la dirección general de la superficie y divide la superficie de tal manera que la suma de las áreas formadas por encima de la línea es igual a la suma de las áreas formadas por debajo de la línea. La rugosidad de superficie Ra viene dada ahora por la suma de los valores absolutos de todas las áreas por encima y por debajo de la línea media dividida entre la longitud de toma de muestras.

15 Se monta la muestra de ensayo sobre la platina para reflejar el láser. Se sujeta la muestra de manera suficientemente firme como para impedir cualquier movimiento espúreo durante el barrido.

20 Se evalúan los datos en un ordenador cuyos programas aplanan la topografía, línea a línea, para dejar desviaciones netas de inclinación y curvatura. Ra es la rugosidad media de las alturas de superficie medidas de una muestra.

25 Dado que algunas de las partículas de la muestra original demostraron reflejar de manera insuficiente como para que el instrumento de perfilómetro pudiera fijar la superficie, se realizaron réplicas de la superficie de las tres partículas de ensayo usando un material denominado Silflo (de Flexico), que es un material de impresión de caucho de silicona con cuerpos luminosos que fluye fácilmente al interior de características de superficie. Se preparó el material y luego se introdujo (suavemente) una partícula recubierta en el caucho antes de que se endureciera. Al retirar la partícula, quedó una réplica de la superficie en el Silflo.

30 Luego se colocó esta impresión de réplica en el perfilómetro láser y se midió una sección, hasta de $1000 \mu\text{m}$ por $1000 \mu\text{m}$, tomándose datos cada μm en ambas direcciones x e y. Para cada tipo de partícula, se midieron múltiples réplicas de esta manera. En la tabla 12 se proporcionan los resultados. A continuación se proporcionan detalles de las partículas originales.

35 Se prepararon partículas extrudidas según la primera parte del proceso del ejemplo 1 y usando una combinación de LAS/PAS/SLES con una razón de 58,3/14,6/27. Las partículas extrudidas tenían una sección transversal circular y dimensiones de aproximadamente 5 mm de diámetro por 1 mm.

Se recubrió una fracción de estas partículas extrudidas usando una disolución de recubrimiento de carbonato de sodio al 25% para dar un nivel de recubrimiento final del 30% en peso.

40 Se preparó el gránulo con alto contenido en agente activo convencional usando el proceso descrito en el documento WO 2002/24853 y tenía la composición:

LAS	65,5%
Ceniza de sosa	11,5%
Zeolita	17,9%
Sulfato de sodio	2,2%
Agua y componentes minoritarios	el resto

45 Para que fuese una comparación tan buena como fuese posible con las partículas extrudidas más grandes, se usó un gránulo sobredimensionado (retenido sobre un tamiz de 1,18 mm). Incluso así, debido a que éste era más pequeño que las partículas extrudidas, sólo pudo medirse un segmento de $500 \mu\text{m}$ por $500 \mu\text{m}$.

Tabla 12

	Ra (μm)	Ra (μm)	Ra (μm)
Gránulo con alto contenido en agente activo	18,020	21,732	-
partículas extrudidas no recubiertas	7,611	6,439	6,371
partículas extrudidas recubiertas	5,384	2,610	3,116

50 Puede observarse a partir de la tabla 12 que una partícula de detergente de gránulo con alto contenido en agente activo convencional es mucho más rugosa que la partícula extrudida no recubierta y que cuando se recubre la

- partícula extrudida es todavía más lisa. Se logró una Ra (μm) de menos de 6, incluso de menos de 4, para las partículas extrudidas recubiertas. La combinación de mayor radio de curvatura, partícula de base lisa y recubrimiento proporciona a la partícula extrudida recubierta un aspecto sensacional en comparación con el aspecto típico de una partícula de detergente. Cuando se une a una baja distribución de tamaño de partícula, esto conduce a una partícula drásticamente diferente de manera visual y atractiva que los consumidores apreciarán enormemente que es diferente de su producto normal.
- 5

REIVINDICACIONES

1. Proceso para fabricar partículas de detergente, que comprende las etapas de:
- 5 a) formar una combinación de tensioactivo líquida que comprende una cantidad mayoritaria de tensioactivo y una cantidad minoritaria de agua, consistiendo la parte de tensioactivo en al menos el 51% en peso de alquilbencenosulfonato lineal y al menos un cotensioactivo, consistiendo la combinación de tensioactivo en como máximo el 20% en peso de tensioactivo no iónico;
- 10 b) secar la combinación de tensioactivo líquida de la etapa (a) en un evaporador o secador hasta un contenido en humedad de menos del 1,5% en peso y enfriar la salida del evaporador o secador;
- 15 c) alimentar el material enfriado, salida que comprende al menos el 93% en peso de combinación de tensioactivo con una parte mayoritaria de LAS, a una extrusora, con del 0 al 10% en peso de otros materiales, preferiblemente perfume y/o agente que fluoresce, y extrudir la combinación de tensioactivo para formar un producto extrudido a la vez que se corta de manera periódica el producto extrudido para formar partículas de detergente duras con un diámetro, de más de 2 mm y un grosor de más de 0,2 mm, siempre que el diámetro sea mayor que el grosor;
- 20 d) opcionalmente, recubrir las partículas de detergente duras extrudidas con hasta el 30% en peso de material de recubrimiento.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la combinación en la etapa (a) comprende al menos el 60% en peso de tensioactivo total y como máximo el 40% en peso de agua.
- 25 3. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la combinación preparada en la etapa (b) es tolerante al calcio según el ensayo descrito anteriormente en el presente documento.
- 30 4. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la salida enfriada de la fase de evaporador o secador (b) que comprende al menos el 95% en peso de preferiblemente el 96% en peso, más preferiblemente el 97% en peso, lo más preferiblemente el 98% en peso de tensioactivo se transfiere a un molino y se muele para dar partículas de menos de 1,5 mm, preferiblemente menos de 1 mm antes de alimentarse a la etapa de extrusión (c)
- 35 5. Proceso según la reivindicación 4, en el que se añade adyuvante de flujo en polvo con un diámetro de partícula de desde 0,1 hasta 10 μm al molino en una cantidad del 0,5 al 5% en peso (basado en la salida del molino) y combinado en las partículas durante la molienda.
6. Proceso según cualquiera anterior, en el que la temperatura de la combinación no supera los 45°C, y preferiblemente no supera los 40°C, durante la etapa de extrusión (c).
- 40 7. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que se añade perfume a la extrusora.
8. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que se seca la combinación de tensioactivo en la etapa (b) hasta un contenido en humedad de menos del 1,2% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso.
- 45 9. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el evaporador o secador es un evaporador de película renovada o un secador de tubos.
10. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas preparadas mediante la etapa de extrusión son esferoides achatados.
- 50 11. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el diámetro de las partículas extrudidas es de más de 4 mm.
- 55 12. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el recubrimiento se selecciona de material inorgánico en polvo y mezclas de tal material y material no iónico con un punto de fusión en el intervalo de 40 a 90°C.