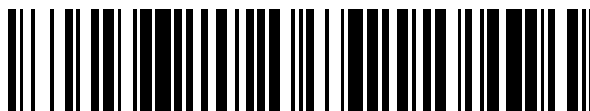


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 366**

51 Int. Cl.:

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2012 PCT/GB2012/051313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12168739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12730236 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2718412**

54 Título: **Gránulos de adyuvante y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

09.06.2011 GB 201109608

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

01.02.2018

73 Titular/es:

**PQ SILICAS BV (100.0%)
Ir. Rocourstraat 28
6245AD Eijsden, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER EERDEN, JORIS;
JANSSEN, ROGER y
VISSEREN, REMCO**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 652 366 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

Gránulos de adyuvante y proceso para su preparación

Campo

5 **[0001]** La presente invención hace referencia a procesos para la formación de gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en composiciones detergentes granulares o pastillas de detergente, en particular composiciones granulares utilizadas para lavavajillas o utilizadas para la preparación de pastillas para su utilización en lavavajillas. En particular, la invención hace referencia a gránulos de adyuvante que contienen sal de MGDA (ácido metilglicindiacético), en particular la sal sódica MGDA Na₃ en forma cristalina hidratada.

Antecedentes de la técnica

10 **[0002]** Las composiciones detergentes, tales como las composiciones para el lavado de tejidos y las composiciones para lavavajillas pueden proporcionarse en forma de composiciones granulares o como pastillas compactadas de composiciones granulares. Dichas composiciones detergentes comprenden, habitualmente, un adyuvante con el fin de mejorar la detergencia y para reducir los efectos negativos de iones de dureza como el calcio o el magnesio del agua dura, que pueden utilizarse durante el proceso de lavado. Por motivos ecológicos y
15 normativos, la utilización de fosfatos como adyuvantes es, en estos momentos, muy poco deseable y, en algunos países y en determinadas circunstancias, está prohibida.

[0003] Agentes quelantes adecuados para su utilización como sustitutos del fosfato incluyen compuestos tales como sales de MGDA. Estos presentan la ventaja de ser tanto biodegradables como de poder obtenerse de fuentes renovables. MGDA es ácido metilglicindiacético que, en su forma de ácido, tiene tres protones ácidos,
20 que pueden sustituirse por otros cationes para formar sales.

[0004] Las sales de MGDA están disponibles en el mercado, normalmente, en forma solución acuosa que tiene un contenido activo (es decir, sólido anhidro) desde un 35 hasta un 50 % en peso de las sales de MGDA. Normalmente, se utiliza la sal trisódica (denominada en la técnica MGDA Na₃) y dicho material está ampliamente disponible en el mercado, en empresas del grupo BASF.

25 **[0005]** Con el fin de utilizar las sales de MGDA como adyuvante o quelante en composiciones detergentes granulares, la solución acuosa de sal de MGDA puede secarse con el fin de formar partículas o gránulos de adyuvante en forma sólida. Sin embargo, en la técnica anterior, se ha demostrado que dichos gránulos presentan comportamiento higroscópico extremo, lo que no es deseable en composiciones detergentes granulares. Dicho comportamiento higroscópico, caracterizado por la absorción de humedad del ambiente, puede hacer que los
30 gránulos se unan, lo que conlleva dificultades de almacenamiento, manejo y fabricación, como resultado de propiedades de flujo malas. Las formulaciones que contienen dichos gránulos pueden, incluso, endurecerse o solidificarse en una masa sólida cuando se almacenan con una humedad elevada. En particular, en la técnica anterior se ha demostrado que el polvo de MGDA producido mediante secado por pulverización convencional de solución acuosa de MGDA presenta un comportamiento de endurecimiento inaceptable cuando se somete a
35 absorción de agua, como resultado de la higroscopicidad del polvo.

[0006] Además, cuando dichos gránulos de adyuvante se incorporan en pastillas de detergente, formadas normalmente mediante compactación de una variedad de gránulos de distintos tipos, la presencia de gránulos higroscópicos puede tener un efecto adverso en las características de desintegración, el comportamiento de disolución y la cohesión de la pastilla resultante, después de su almacenamiento. La redistribución de la
40 humedad desde otros ingredientes granulares a los gránulos de adyuvante o la absorción de humedad de la atmósfera ambiente puede provocar cambios en las características de las pastillas a lo largo del tiempo y puede provocar que los gránulos se peguen entre sí en la pastilla de modo no deseado, lo que conlleva la reducción de la desintegración y la velocidad de disolución para dichas pastillas cuando se utilicen.

[0007] La naturaleza orgánica de los adyuvantes, tales como las sales de MGDA, también puede conllevar su presencia en formulaciones que tienen un efecto adverso en riesgos de explosión en fábricas en las que se maneja el material, cuando están presentes en una concentración eficaz como adyuvante en las composiciones. El contenido orgánico elevado de polvo en la atmósfera, derivado de la erosión provocada durante el procesamiento de dichos gránulos de adyuvante, puede dar lugar a un riesgo de inflamación o explosión. Concentraciones elevadas de material orgánico también pueden dar lugar a problemas de almacenamiento provocados por calentamiento espontáneo de gránulos calientes, cuando se guardan en tolvas o silos de almacenamiento, provocado por autooxidación espontánea a temperaturas elevadas, lo que puede dar lugar, posiblemente, a efectos de calentamiento espontáneo de escape peligrosos. Los gránulos individuales que se han de almacenar a granel deberían no presentar ningún riesgo de calentamiento espontáneo cuando se someten a temperaturas ambiente elevadas.

55 **[0008]** En los documentos de patente EP 1803801, WO 2006/002954y GB 2415695 se describe la utilización de materiales de recubrimiento poliméricos en gránulos de adyuvante, incluidas las sales de MGDA, aplicados para

abordar los problemas de higroscopicidad para dichos agentes quelantes cuando se utilizan como adyuvantes de detergente.

5 **[0009]** En el documento de patente WO 2010/076291 se dan a conocer partículas recubiertas que contienen agentes quelantes, tales como sales de MGDA donde el agente de recubrimiento es un material que contiene aditivos de inhibición de escala.

10 **[0010]** El documento de patente US 5,981,798 da a conocer un sólido cristalino con higroscopicidad baja que consiste, esencialmente, en derivados de MGDA (sales) y que se prepara mediante ajuste del contenido de agua de un material de partida que contiene los derivados de MGDA a un valor entre 10 y 30 % en peso en base al material de partida y, a continuación, se produce la cristalización del derivado de MGDA sólido. En esta publicación también se expone que "procesos de secado por pulverización (p. ej., en una torre de pulverización o lecho fluidizado de pulverización) mediante contraste dan lugar a un sólido amorfo. En esta forma, el sólido suele ser muy higroscópico y, en almacenamiento abierto en condiciones ambientales, su fluidez se pierde muy rápido."

15 **[0011]** El documento de patente WO 2010/133618 da a conocer un proceso para la preparación de un polvo que contiene derivados de MGDA, tal como la sal sódica de MGDA, donde el producto resultante comprende un polvo que tiene sal de MGDA conocida por tener un grado de cristalinidad mayor o igual que un 30 %. El proceso expuesto requiere un material de partida que es una solución acuosa que comprende la sal de MGDA en un rango de concentración entre un 20 y un 60 % a partir del peso total de la solución acuosa. En una primera etapa del proceso, la solución acuosa se concentra en un evaporador con elementos internos giratorios que están
20 dispuestos a una distancia de la pared interior del evaporador menor o igual que un 1 % del diámetro del evaporador para proporcionar una suspensión cristalina que tiene una concentración sólida en el rango entre un 60 y un 85 % en peso, a partir de un peso total de la suspensión cristalina. En una segunda etapa del proceso, la suspensión cristalina se deja madurar en una tolva de pasta y, a continuación, en un secador por contacto de película fina, donde el tiempo de secado total en la tolva de pasta y en el secador por contacto de película fina es
25 mayor o igual que 15 minutos. En esta publicación, también se explica que los polvos se producen de manera industrial en plantas de secado por pulverización, lo que produce sólidos con fracciones altamente amorfas. Se expone que esto conlleva un alto comportamiento higroscópico y una mala capacidad de almacenamiento y también procesabilidad (por ejemplo, en las prensas de pastillas). La publicación da a conocer dos estados cristalinos de MGDA Na₃ (denominados, en la presente memoria, monohidrato y dihidrato) obtenidos mediante el
30 proceso expuesto en el documento de patente WO 2010/133618.

[0012] El documento de patente WO 2009/103822 da a conocer un proceso para la preparación de gránulos que fluyen libremente de baja higroscopicidad que contienen una o más sales de MGDA. El proceso comprende las etapas de calentar una suspensión concentrada que comprende las sales de MGDA a una temperatura en el
35 rango de 50 hasta 120 °C, donde la suspensión tiene un contenido sólido en el rango de un 45 hasta un 70 %. A continuación, la suspensión se granula por pulverización en un granulador por pulverización mediante la utilización de una temperatura de entrada de aire de 120 °C o menos. En el documento se explica que en la granulación por pulverización, el objetivo es pulverizar la suspensión sobre las semillas existentes en la cámara de secado y secar la suspensión en esa ubicación, de modo que las semillas se transformen en gránulos. En el momento en que los gránulos alcanzan un tamaño de partícula determinado, se descarga el producto del equipo. Dicho equipo de granulación por pulverización no es el equipo de granulación convencional utilizado
40 tradicionalmente en el sector de los detergentes y normalmente funciona a velocidades de producción más bajas que el equipo de secado por pulverización convencional equivalente. En su introducción, se expone en esta publicación: "Las partículas de MGDA elaboradas mediante procesos de secado por pulverización convencionales tienden a ser finas y polvorientas, a tener una gran tendencia a la absorción de agua en
45 condiciones ambientales y a perder su libre fluidez. Los productos resultantes son higroscópicos y dan lugar a polvo pegajoso e incluso a grumos."

[0013] Otros procesos para la obtención de MGDA que contiene gránulos se exponen en los documentos de patente DE10 2009 038 951 y WO 2010/133617.

Sumario de la invención

50 **[0014]** Un objetivo de la invención, entre otros, consiste en dar a conocer gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en composiciones detergentes granulares o para su utilización en la preparación de pastillas de detergente, por ejemplo, preparadas mediante la compactación de gránulos, donde los gránulos de adyuvante incluyen concentraciones de sal de MGDA suficientemente elevadas como para ser eficaces como adyuvante y no presentan niveles elevados de higroscopicidad. Otro objetivo de la invención consiste en dar a conocer
55 gránulos de adyuvante que contienen concentraciones elevadas de sal de MGDA, que no son susceptibles a calentamiento espontáneo por medio de oxidación cuando se utilizan en composiciones detergentes y pastillas de detergente y se almacenan a temperaturas elevadas. Otro objetivo de la invención consiste en dar a conocer un proceso para la preparación de gránulos de adyuvante que contienen concentraciones elevadas de sal de MGDA, que puede llevarse a cabo en aparatos de procesamiento de detergente convencionales, en particular

mediante la utilización de torres de secado por pulverización convencionales, que funcionan en condiciones no aglomerantes, con el fin de proporcionar un secado rápido y eficiente en materia energética. Otro objetivo de la invención consiste en dar a conocer un proceso sin ningún requisito de limpieza especial para el aparato de procesamiento utilizado para la preparación de los gránulos de adyuvante de la invención (es decir, sin que se añadan aditivos especiales, tales como ácido benzoico). Otro objetivo de la invención consiste en dar a conocer un proceso eficaz que suministre gránulos de adyuvante ricos en sal de MGDA, de modo que el material rechazado de otro modo del proceso pueda volver a reciclarse en el proceso para evitar desperdicios.

[0015] Un primer aspecto de la invención da a conocer un proceso para la preparación de gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente, comprendiendo el proceso:

A) la formación de una suspensión que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ sólidas dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃,

B) el secado por pulverización de la suspensión en un secador por pulverización, en condiciones no aglomerantes, con una temperatura de suspensión de 20 °C o superior y una temperatura de entrada para el aire secante entre 150 °C y 350 °C, para la formación de partículas secadas por pulverización que comprenden MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, teniendo al menos un 90 % en peso de las partículas secadas por pulverización un diámetro inferior a 300 µm,

C) la compactación de las partículas secadas por pulverización en agregados compactados y

D) la dilaceración de los agregados compactados en partículas granulares para la formación de los gránulos de adyuvante,

donde la suspensión se mantiene a la temperatura de suspensión, durante un tiempo de envejecimiento de al menos un periodo de envejecimiento mínimo, para la formación de una suspensión envejecida antes del secado por pulverización, siendo el periodo de envejecimiento mínimo suficientemente largo para que los gránulos de adyuvante resultantes permanezcan en libre fluidez después de 48 horas de almacenamiento a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %.

[0016] También se dan a conocer gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente, que se obtienen o pueden obtenerse mediante el proceso del primer aspecto de la invención.

[0017] Un segundo aspecto de la invención da a conocer gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente que comprenden entre un 5 y un 15 % en peso de agua, entre un 50 y un 90 % en peso de sal de MGDA Na₃ y entre un 5 y un 20 % en peso de silicato metálico alcalino que tiene una proporción molar de SiO₂/M₂O entre 1,0 y 3,5, donde M es un metal alcalino y donde R, la proporción de peso de sal de MGDA/silicato alcalino en los gránulos de adyuvante, es 3,5 o más, y donde la sal de MGDA Na₃ está presente como MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida en los gránulos de adyuvante.

Descripción detallada de la invención

[0018] A lo largo de la presente memoria, el término "que comprende" o "comprende" significa incluido(s) el/los componente(s) especificados pero no se excluye la presencia de otros. El término "que consiste esencialmente en" o "consiste esencialmente en" significa incluidos los componentes especificados pero con la exclusión de otros componentes excepto los materiales presentes como impurezas, materiales inevitables presentes como resultado de los procesos utilizados para proporcionar los componentes, así como los componentes añadidos con una finalidad que no sea alcanzar el efecto técnico de la invención. Normalmente, una composición que consiste esencialmente en un conjunto de componentes puede comprender menos que un 10 % en peso, normalmente menos que un 5 % en peso, más normalmente menos que un 1 % en peso de componentes no especificados. Por ejemplo, en función del método utilizado para la preparación de sal de MGDA Na₃, la pureza del material puede encontrarse, normalmente, en el rango de un 70 a un 99 % en peso, más normalmente en el rango de un 80 % a un 99 % en peso calculado basándose en el contenido de materia seca anhidra. Los demás componentes presentes, de manera inevitable, serán impurezas como resultado del proceso de producción utilizado para la formación de la sal de MGDA.

[0019] Cuando proceda, la utilización del término "comprende" o "que comprende" puede considerarse como que incluye los significados "consiste en"/"que consiste en" o "consiste esencialmente en"/"que consiste esencialmente en".

[0020] Cualquier referencia en la presente memoria a sal o sales de MGDA incluye MGDA, bien en su forma de ácido o total o parcialmente neutralizada como sal. Las impurezas que puedan estar presentes en MGDA comercial no se incluyen como parte de la sal o las sales de MGDA. La sal de MGDA utilizada para la invención es la sal sódica, también denominada MGDA Na₃. El porcentaje en peso de sal de MGDA se calcula a partir del MGDA que está presente como MGDA Na₃, aunque este no sea necesariamente el caso. Por ejemplo, algunos

de los MGDA pueden estar presentes como sal de MGDA Na_2H , aunque se denomine MGDA Na_3 . El porcentaje en peso de sal de MGDA se expresa como 100 veces el peso de la cantidad equivalente de MGDA Na_3 dividido por el peso total de la composición. Para este cálculo, el agua de hidratación, que puede estar presente en fases cristalinas sólidas de las sales de MGDA, no se incluye como parte de la cantidad equivalente de peso de MGDA Na_3 , aunque la MGDA Na_3 puede estar presente como sólido cristalino hidratado. El agua de hidratación se incluye como parte del resto de la composición total contada por separado de la MGDA Na_3 .

[0021] Por MGDA se hace referencia al ácido metilglicindiacético, también denominado en la técnica ácido α -alanin-N,N-diacético. Este compuesto y sus sales son quirales por naturaleza y el término MGDA, tal y como se utiliza en el presente documento incluye, bien la mezcla racémica, bien versiones enantioméricamente puras del compuesto o sus sales (es decir, R- o S-enantiómeros a partir de las reglas de Cahn-Ingold-Prelog, también denominados d- o l-enantiómeros, basándose en la actividad óptica).

[0022] MGDA Na_3 puede encontrarse como sólido amorfo, con lo que se quiere decir que un espectro de difracción de rayos X de polvo del material no muestra picos cristalinos agudos agudos, o puede encontrarse en diversos estados cristalinos. En el presente documento, dos estados cristalinos hidratados se denominan MGDA Na_3 monohidratada y MGDA Na_3 dihidratada (aunque estos términos no pretenden limitar los estados cristalinos mencionados y, con el fin de identificar las estructuras, debería hacerse referencia a sus espectros XRD, según se detalla a continuación).

[0023] Para el monohidrato, como se denomina en el presente documento, el espectro XRD generado mediante la utilización de radiación $\text{Cu K}\alpha$ presenta el patrón siguiente, en el que θ es el ángulo de difracción y d el espaciamiento correspondiente de la estructura cristalina:

MGDA Na_3 monohidratada

2θ	Valor d (Ångstrom)
8,4	10,5
9,5	9,3
11,1	8,0
13,2	6,7
13,9	6,35
15,8	5,6
16,5	5,36
16,84	5,26
17,34	5,11
17,67	5,02
18,92	4,69
20,29	4,37
21,71	4,09
22,3	3,98
23,09	3,85
24,74	3,59
25,36	3,51
27,04	3,29
28,28	3,15

2 θ	Valor d (Ångstrom)
29,63	3,01
30,09	2,97

[0024] Para el dihidrato, como se denomina en el presente documento, el espectro XRD generado mediante la utilización de radiación Cu K α presenta el patrón siguiente:

MGDA Na₃ dihidratada

2 θ	Valor d (Ångstrom)
8,2	10,80
10,5	8,40
15,55	5,70
16,47	5,38
17,09	5,18
18,10	4,90
18,82	4,71
21,00	4,23
21,35	4,16
22,64	3,92
23,69	3,75
24,73	3,60
26,75	3,33
28,93	3,08
29,88	2,99
31,46	2,84
31,88	2,80

5 **[0025]** Las características opcionales y/o preferidas expuestas pueden utilizarse, bien de forma individual, bien en combinación entre sí según proceda y, en particular, en las combinaciones expuestas en las reivindicaciones adjuntas. Las características opcionales y/o preferidas para cada aspecto o disposición de la invención expuestas a continuación, también son de aplicación a cualquier otro aspecto o disposición de la invención, según proceda.

10 **[0026]** El primer aspecto de la invención da a conocer un proceso para la preparación de gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente. En particular, los gránulos de adyuvante son adecuados para su utilización en composiciones y pastillas para lavavajillas. El proceso comprende (A) la formación de una suspensión que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ sólida dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃. Normalmente, la suspensión se encontrará a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior, hasta la temperatura de ebullición de la suspensión, que puede ser 100 °C o superior, tal como aproximadamente 110°C en función de la concentración de la solución acuosa de la suspensión y los componentes presentes. Este aumento del punto de ebullición por encima de 100 °C para el agua pura se conoce como una propiedad coligativa.

15

- [0027]** El proceso de la invención implica las partículas semilla sólidas que comprenden sal de MGDA Na₃ sólida. De forma adecuada, las partículas semilla sólidas son de MGDA Na₃, lo que significa que comprenden al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 70 % en peso de sal de MGDA sólida. Más preferiblemente, las partículas semilla sólidas pueden consistir esencialmente en sal de MGDA sólida y agua, lo que puede incluir agua de hidratación cristalina o pueden ser sal de MGDA anhídrica antes de la adición en la suspensión. Preferiblemente, las partículas semilla sólidas pueden contener MGDA Na₃ en su forma dihidratada, según se mide mediante análisis por difracción de rayos x.
- [0028]** La sal sódica de MGDA Na₃ se encuentra disponible en el mercado con el nombre de la marca Trilon™, suministrada por BASF.
- [0029]** En el mercado, la sal de MGDA puede estar disponible en forma de solución acuosa de la sal trisódica o puede suministrarse en forma de polvo o de gránulos con estado cristalino amorfo, monohidratado y/o dihidratado. La sal de MGDA para su utilización en la invención no se limita al material disponible en el mercado, aunque este puede utilizarse de forma adecuada. MGDA en su forma de ácido puede utilizarse y neutralizarse para formar MGDA Na₃, por ejemplo, mediante la utilización de solución de sosa cáustica o silicato alcalino.
- [0030]** La sal de MGDA Na₃ está disponible en el mercado en soluciones acuosas que tienen una concentración de MGDA Na₃ normalmente entre un 30 % o un 35 % en peso hasta un 50 % en peso, tal como aproximadamente un 39 % hasta aproximadamente un 45 % en peso. El resto de la solución acuosa comercial es agua e impurezas, tales como sales, presentes como impurezas de producción con sal de MGDA obtenida en el mercado y que surge de su preparación.
- [0031]** Por solución acuosa, se entiende que el solvente utilizado es agua. Otros líquidos pueden estar presentes como parte del solvente, pero normalmente en concentraciones inferiores a un 5 % en peso de la composición de suspensión. La solución acuosa es una solución acuosa de MGDA Na₃, mediante lo que se entiende que la solución acuosa comprende MGDA Na₃ como ingrediente principal en peso (distinto del agua) y, normalmente, contendrá al menos un 30 % en peso o más de MGDA Na₃, tal como un 40 % en peso o más o incluso un 50 % en peso o más. No se pretende excluir otros ingredientes mediante el término "de MGDA Na₃", y en la solución acuosa de MGDA Na₃ puede haber impurezas, así como ingredientes añadidos de forma deliberada, tales como silicato metálico alcalino, como se expone a continuación.
- [0032]** Otros materiales sólidos solubles en agua, tales como silicatos metálicos alcalinos, también pueden estar presentes en la solución acuosa de la suspensión a modo de materiales añadidos, como se expone a continuación. Preferiblemente, la solución acuosa se satura o casi satura con la sal de MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión para utilizarse para el proceso del primer aspecto de la invención.
- [0033]** La concentración de sal de MGDA Na₃ requerida para conseguir la saturación dependerá de la temperatura y los demás ingredientes solubles, tal como silicato sódico, presente en la solución acuosa, pero puede calcularse con facilidad mediante la preparación de soluciones acuosas de diversas concentraciones de sal de MGDA Na₃ a la temperatura requerida y analizando si son soluciones claras o contienen sólidos, siendo la saturación la concentración por encima de la cual se forman, en primer lugar, los sólidos. Esto puede calcularse mediante valoración. Por "casi saturación" se entiende una concentración de sal de MGDA Na₃ menor que la saturación pero dentro de un 5 % en peso de la concentración de sal de MGDA Na₃ requerida para la saturación a una temperatura particular.
- [0034]** De manera similar, la referencia en el presente documento a las partículas semilla que son partículas semilla de MGDA Na₃ sólida significa que las partículas semilla comprenden MGDA Na₃ sólida como componente principal en peso en las partículas semilla (es decir, un 50 % en peso o más de las partículas semilla es MGDA Na₃ sólida).
- [0035]** Las partículas semilla en la suspensión envejecida pueden ser de MGDA Na₃ dihidratada cristalina. Cuando se indica en el presente documento que las partículas semilla son de MGDA Na₃ dihidratada cristalina, se entiende que las partículas semilla comprenden un 50 % o más en peso de sal de MGDA Na₃, como proporción de la materia seca (excluida el agua) y que la sal de MGDA Na₃ se encuentra considerablemente presente presente como MGDA Na₃ dihidratada cristalina (dicho de otro modo, la MGDA Na₃ en las partículas semilla muestra la estructura cristalina de la forma dihidratada con un grado de cristalinidad de un 30 %, preferiblemente de un 50 % o más, medido mediante difracción de rayos x de polvo, como se expone a continuación). Esto puede comprobarse aislando las partículas semilla de la suspensión, después del envejecimiento, mediante filtración al vacío a la temperatura de suspensión y llevando a cabo un análisis XRD de polvo en las partículas semilla aisladas y, posteriormente, secadas (como se expone en el presente documento).
- [0036]** La siguiente etapa (B) requiere secado por pulverización de la suspensión en un secador por pulverización, en condiciones no aglomerantes, con una temperatura de suspensión de 20 °C o más y una temperatura de entrada para el aire secante entre 150 °C y 350 °C, para la formación de partículas secadas por pulverización que comprenden MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, teniendo al menos un 90 % en peso de las partículas secadas por pulverización un diámetro inferior a 300 µm. El secado por pulverización se lleva a

cabo después de mantener la suspensión a una temperatura de suspensión durante un periodo de envejecimiento suficiente para asegurar que los gránulos de adyuvante finales preparados mediante el proceso fluyen libremente después de la absorción de agua debido a la higroscopicidad. Los requisitos para el periodo de envejecimiento se establecen a continuación.

- 5 **[0037]** De forma adecuada, la MGDA Na₃ en las partículas secadas por pulverización resultantes de la etapa (B) se encuentra, de forma sustancial, en forma de MGDA Na₃ dihidratada, medido mediante XRD.

- 10 **[0038]** De forma adecuada, el grado de cristalinidad de la MGDA Na₃ dihidratada, medido como se expone a continuación, es un 30 % o más, preferiblemente un 50 % o más. Preferiblemente, las partículas semilla están sustancialmente libres de MGDA Na₃ monohidratada, lo que significa que los picos agudos distintos correspondientes a la estructura monohidratada, como se establece en la tabla anterior, están ausentes del difractograma de rayos x de los cristales semilla o están presentes con un grado de cristalinidad de un 10 % o menos, tal como un 5 % o menos.

- 15 **[0039]** El secado por pulverización se conoce en el sector y puede llevarse a cabo en un aparato de secado por pulverización por corrientes paralelas o por contracorriente. Con un secador por pulverización por corrientes paralelas, se forman gotas de suspensión, normalmente mediante la utilización de una boquilla o boquillas o un generador de gotas de disco giratorio y se proyectan sobre el espacio interior de una torre y caen por la gravedad, con un flujo de aire caliente a través de la torre desde la parte superior hasta la inferior, de modo que las gotas de suspensión fluyen junto con el aire caliente hacia la base de la torre, donde se recogen como partículas secadas. Con un secador por pulverización por contracorriente, se forman gotas de suspensión, normalmente mediante la utilización de una boquilla o boquillas o un generador de gotas de disco giratorio y se proyectan sobre el espacio interior de una torre y caen por la gravedad, con un flujo de aire caliente a través de la torre desde la parte inferior hasta la superior, de modo que las gotas de suspensión caen a través del contador de torre hasta el flujo de aire caliente hacia arriba de la torre. A medida que se transfiere el calor desde el aire caliente hacia las gotas de suspensión, estas se secan mediante pérdida de humedad evaporativa con el vapor de humedad resultante transportado en el aire caliente y con el calor latente de la vaporización proporcionado por el aire caliente, lo que da lugar a enfriamiento posterior del aire caliente entre la entrada y la salida de aire caliente y la torre. En tales circunstancias, puede esperarse que el aire que sale del secador por pulverización, salga a una temperatura entre 90 °C y 120 °C. De forma similar, las partículas secadas por pulverización tendrán una temperatura similar o inferior, cuando se recojan del secador por pulverización.

- 20 **[0040]** Preferiblemente, la etapa de secado por pulverización (C) se realiza con el fin de producir un contenido de humedad para las partículas secadas por pulverización entre un 5 y un 15 % en peso, por ejemplo, un 8 % y un 14 % en peso.

[0041] El contenido de humedad de las partículas secadas por pulverización puede, de forma adecuada, medirse mediante análisis químico de las partículas secadas por pulverización.

- 35 **[0042]** Por ejemplo, el contenido de humedad de los gránulos puede medirse de la siguiente manera. La cantidad de agente quelante de MGDA contenida en los gránulos se mide para los gránulos mediante valoración contra cloruro de hierro (III). La cantidad de impurezas presentes de la fuente de sal de MGDA se obtiene mediante el cálculo de la cantidad de MGDA medida, mediante la utilización del nivel de impureza y el contenido en sal, según señala el proveedor, (de forma alternativa, la medición directa de agua en la fuente de MGDA puede medirse mediante la valoración de Karl Fischer, con el MGDA medido mediante valoración de hierro (III) para obtener un contenido de impureza). Cuando el silicato metálico alcalino está presente en los gránulos, el contenido de SiO₂ de los gránulos se mide mediante valoración mediante la utilización de métodos de valoración estándar (tal como ISO 2124-1972 mediante la utilización de valoración de fluoruro de sodio) con el fin de obtener un contenido de SiO₂ en peso. La proporción de SiO₂/M₂O se conoce a partir de la formulación utilizada para la preparación de los gránulos y, de este modo, puede obtenerse la cantidad de M₂O. Las cantidades de cualquier otro componente presente pueden obtenerse a partir de la formulación utilizada para la suspensión y la cantidad de MGDA medida, mediante proporción del MGDA medido. El contenido de humedad se alcanza, de este modo, mediante sustracción de los componentes sólidos conocidos (MGDA y sales/impurezas, silicato metálico alcalino, otros sólidos) de un 100 % para los gránulos.

- 40 **[0043]** Por "condiciones no aglomerantes" se entiende que se controla el secador por pulverización para proporcionar secado rápido de las gotas de suspensión después de su formación, de modo que las gotas no se aglomeren, sino que se sequen de manera que cada gota pueda formar una partícula secada única por separado. El secado rápido de gota de suspensión en partícula sólida significa que las partículas secadas no se cultivan o granulan por medio de un proceso de formación de capas o de recubrimiento. Dicho funcionamiento no aglomerante se conoce en la técnica y el proceso de la invención es particularmente adecuado para su utilización con un aparato secador por pulverización por corrientes paralelas o con torres en condiciones no aglomerantes. Normalmente, el tiempo de permanencia en el aparato de secado por pulverización, desde la formación de gotas de suspensión hasta la salida de la partícula sólida secada del aparato, será del orden de unos pocos segundos, normalmente inferior a 30 segundos o inferior a un minuto. Aunque una pequeña proporción de partículas puede

colisionar y aglomerarse en el aparato, para formar agrupaciones de 2 o 3, o incluso más partículas, el mecanismo de secado predominante será uno con el que una gota se convierta en una partícula secada.

5 **[0044]** Dichas condiciones, normalmente, generan partículas secadas que tienen un tamaño de partícula con al menos un 90 % en peso, menos de 300 µm de diámetro (por ejemplo, medido mediante tamizado por aire). Normalmente, la eliminación de finos durante el proceso de secado por pulverización (por ejemplo, por medio de ciclones) significa que al menos un 90 % en peso de las partículas secadas por pulverización que salen del secador por pulverización tendrán un diámetro de entre 5 y 300 µm. Normalmente, puede proporcionarse un punto de recogida con un medio de transporte, tal como una cinta transportadora, en la base del secador por pulverización, para eliminar las partículas secadas por pulverización para su recogida. El diámetro medio de las partículas secadas por pulverización puede ser, normalmente, de entre 30 y 60 µm. Todos los tamaños de partícula se basan en pesos de las partículas medidas, de modo que el diámetro medio para una muestra significa que un 50 % en peso de la muestra está contenida en partículas que tienen un diámetro menor que el diámetro medio.

10 **[0045]** Una disposición de secado por pulverización habitual tendrá uno o más separadores de polvo ciclónico y filtros para la recogida de partículas sólidas finas que salen con los gases de escape del secador por pulverización con el fin de evitar que estos se liberen a la atmósfera ambiente como contaminantes. Dicho material, que podría considerarse, de cualquier otra manera, como material de desecho del proceso, puede reciclarse como MGDA Na₃ para la formación de suspensión adicional.

15 **[0046]** Esto puede contrastarse con procesos de granulación por pulverización o de aglomeración por pulverización de la técnica anterior, tales como los expuestos en la sección de "Antecedentes de la técnica" de la presente memoria, donde la aglomeración por pulverización se utiliza para formar gránulos mediante la retención de partícula en una torre de secador por pulverización (por ejemplo, mediante fluidificación con una contracorriente de aire) y funcionando a temperaturas de aire bajas, de manera que las gotas de la suspensión cubran partículas suspendidas preformadas en el aparato y se sequen lentamente sobre dichas partículas para formar gránulos en capas. Dichos procesos, normalmente, implican tiempos de permanencia largos, superiores a un minuto, y requieren que la temperatura de aire caliente más elevada se mantenga por debajo de 120 °C para evitar la degradación térmica o la descomposición de la sal de MGDA, puesto que los tiempos de permanencia largos utilizados pueden significar que las partículas pueden secarse tanto como para que su temperatura ya no esté limitada por la ebullición del agua de las partículas y, de este modo, la temperatura de la partícula puede alcanzar la temperatura de aire caliente.

20 **[0047]** La temperatura de suspensión utilizada para el secado por pulverización en el proceso de la invención puede ser, normalmente, de 20 °C o superior, tal como 40 °C o superior o 60 °C o superior, por ejemplo 70 °C o superior y puede ser de hasta 90 °C, pero también puede ser superior, tal como hasta el punto de ebullición de la suspensión. Puesto que la suspensión puede presurizarse para el secado por pulverización y, dado que la solución acuosa de la suspensión incluye concentraciones elevadas de materiales disueltos, el punto de ebullición de la suspensión puede ser superior a 100 °C, inmediatamente antes de la pulverización en el secador, tal como 120 °C. Esto puede alcanzarse por medio de intercambio de calor en la entrada, de modo que se alimenta el generador de gotas de pulverización (normalmente, el generador de gotas de pulverización puede ser una boquilla o boquillas o un generador de gotas de disco giratorio). La MGDA Na₃ puede descomponerse a temperaturas que sobrepasen los 120 °C y, por este motivo, deben evitarse las temperaturas de suspensión que sobrepasen los 120 °C si ha de evitarse la degradación de la sal de MGDA. Aunque el aire caliente en el aparato de secado por pulverización puede tener una temperatura considerablemente superior a 120 °C, las gotas de secado, por sí mismas, no alcanzarán unas temperaturas tan elevadas, porque la temperatura de gota de secado se limitará al punto de ebullición de la solución acuosa, con evaporación de las gotas de suspensión a medida que las gotas se secan en la corriente de aire, siempre que el secador funcione para asegurar que las partículas secadas por pulverización resultantes tienen todavía un contenido de humedad considerable después de salir del secador por pulverización tras secarse, tal como entre un 5 y un 15 % en peso. La temperatura de entrada de aire para el secado por pulverización en el proceso de la invención varía entre 150 °C y 350 °C, tal como entre 180 °C y 300 °C, por ejemplo, entre 200 °C y 250 °C. A la salida del secador por pulverización, la temperatura del aire puede ser entre 85 y 150 °C, tal como entre 90 °C y 120 °C. A temperaturas por debajo de 20 °C, el funcionamiento práctico del secado por pulverización no es realista y la cinética de la formación de dihidrato en la suspensión puede ser demasiado lenta como para ser práctica para usos comerciales.

25 **[0048]** Puede incluirse un aparato de molienda como parte de los medios para transportar la suspensión al generador de gotas, sirviendo el aparato de molienda para moler o dilacerar el exceso de partículas semilla sólidas presentes en la suspensión hasta conseguir un tamaño de modo que las partículas semilla sólidas sean suficientemente pequeñas como para evitar que bloqueen cualquier orificio de boquilla del generador de gotas.

30 **[0049]** En los casos en los que se utiliza una boquilla o boquillas de pulverización como generador de gotas, la suspensión puede entrar por cada boquilla a una presión de unos 10 hasta 14 MPa, tal como 12 a 13 MPa. El diámetro del orificio de salida de la boquilla puede ser de 2,6 hasta 3,7 mm con el fin de generar gotas de suspensión con un tamaño adecuado. Los detalles de la presión y el diámetro de la boquilla no son

particularmente importantes, siempre que las gotas generadas tengan un diámetro adecuado de 500 μm o inferior, tal como 400 μm o inferior, o 300 μm o inferior. Puede utilizarse cualquier presión de alimentación de suspensión y cualquier disposición de generador de gotas adecuadas para llegar a las gotas de suspensión adecuadas formadas en el secador por pulverización.

- 5 **[0050]** Las partículas semilla sólidas, que se mezclan con la solución acuosa que tiene sal de MGDA disuelta en la misma, pueden disolverse parcialmente en la solución acuosa durante el envejecimiento, antes del secado por pulverización, pero debería haber presentes suficientes partículas semilla sólidas para asegurar que algunas partículas semilla sólidas se quedan sin disolver en la suspensión envejecida de modo que la suspensión envejecida todavía tenga partículas semilla sólidas dispersadas en la misma inmediatamente antes del secado por pulverización. De forma adecuada la suspensión formada en la etapa (A) puede comprender entre un 5 % y un 45 % en peso de partículas semilla sólidas en la formación inicial, antes de cualquier equilibración que conlleve la disolución de las partículas semilla sólidas en la solución acuosa, y entre un 3 % y un 15 % en peso de partículas semilla sólidas después del envejecimiento (habiéndose disuelto algunas de las partículas semilla sólidas en la solución acuosa para que sature o casi sature a la temperatura de suspensión).
- 10
- 15 **[0051]** De forma adecuada, la suspensión envejecida puede comprender entre un 3 % y un 15 % en peso de partículas semilla. La presencia y el porcentaje en peso de las partículas semilla sólidas presentes en la suspensión pueden medirse mediante filtración de una muestra de 200 ml de la suspensión, mediante la utilización de la filtración al vacío sobre un papel de filtro celulósico estándar de grado 1 Whatman™ a la temperatura de suspensión, seguido de secado de la torta de filtración recogida a 100 °C en un horno de secado antes del pesaje. El aparato de filtración se pone a una temperatura de 105 °C mediante almacenamiento en un horno y se saca inmediatamente antes de la filtración. La filtración se lleva a cabo durante 1-2 minutos. Este porcentaje en peso incluirá algún sólido que surja de la solución acuosa secada presente en la suspensión conservada en la torta de filtración, pero en ausencia de cristales simiente sólidos en la suspensión, no surgirá ninguna torta de filtración.
- 20
- 25 **[0052]** La torta de filtración secada también puede analizarse mediante XRD con el fin de valorar la naturaleza de la MGDA Na_3 y su estado cristalino, y las referencias al estado cristalino de las partículas semilla en la presente memoria se refieren al estado medido de esta manera. Un método adecuado para la medición de la cristalinidad de MGDA es como se establece en la publicación de solicitud de patente WO2010133618A1 y como se explica con mayor detalle en los siguientes párrafos.
- 30 **[0053]** Pueden realizarse difractogramas de rayos X de polvo mediante la utilización de radiación $\text{Cu K}\alpha$, por ejemplo, en un difractómetro D8 Advance® de Messrs. Bruker AXS (Karlsruhe), tomada en reflejo con una abertura del diafragma variable en los lados primario y secundario.
- [0054]** El rango de medición puede ser entre 2° y 80° para 2θ , la anchura de paso 0,01 ° y el tiempo de medición por paso de ángulo 3,6 segundos. El grado de cristalinidad puede determinarse mediante determinación del porcentaje de área de la fase cristalina y la fase amorfa y, a partir de estos, el grado de cristalinidad (DC, por sus siglas en inglés) puede calcularse como la proporción del área de la fase cristalina A_C en relación con el área total que consiste en el área de la fase amorfa A_A y el área de la fase cristalina A_C : $DC = A_C / (A_C + A_A)$.
- 35 **[0055]** El grado de cristalinidad, DC, puede llevarse a cabo con la ayuda de un programa de *software*, por ejemplo, el programa TOPAS® de Bruker AXS.
- 40 **[0056]** Al principio, se mide y se ajusta una muestra amorfa (sin ningún pico cristalino distinguible de MGDA Na_3 monohidratada o dihidratada) mediante la utilización de un ajuste de perfil a partir de seis picos amplios individuales. A continuación, se fijan posiciones de estos picos amplios, así como de sus anchuras de pico en la semialtura y estos valores se almacenan como la "fase amorfa".
- [0057]** A continuación, con la muestra para la que se ha de determinar el grado de cristalinidad DC, se determina el porcentaje de área de la fase cristalina y el porcentaje de área de la fase amorfa y, a partir de estos, se calcula el grado de cristalinidad DC mediante la utilización de la fórmula determinada anteriormente.
- 45 **[0058]** La fase amorfa que se ha de utilizar como control se prepara mediante secado por pulverización de solución de MDGA Na_3 a 70 °C en ausencia de cualquier cristal simiente, como se establece anteriormente, mediante la utilización de una temperatura de entrada de aire caliente de 200 °C. A continuación, se exponen los detalles en el ejemplo 3.
- 50 **[0059]** La fase cristalina también puede definirse a través de sus posiciones de línea individuales de forma análoga a la fase amorfa. El fondo se ajusta mediante la utilización de un polinomio del primer grado. El programa TOPAS® calcula el ajuste óptimo entre el difractograma medido y el difractograma teórico que consiste en la fase amorfa y la cristalina, de forma que se obtiene un valor para DC.
- 55 **[0060]** De forma adecuada, las partículas semilla en la suspensión envejecida comprenden MGDA Na_3 presente como MGDA Na_3 dihidratada, lo que quiere decir que el grado de cristalinidad de la MGDA Na_3 dihidratada,

medido como se establece anteriormente, es un 30 % o superior, preferiblemente un 50 % o superior. Preferiblemente, las partículas semilla están libres de MGDA Na₃ monohidratada, lo que significa que los picos agudos distintos correspondientes a la estructura monohidratada, como se establece en la tabla anterior, están preferiblemente ausentes del difractograma de rayos x.

5 **[0061]** Al principio, la suspensión puede formarse a una temperatura de 20 °C hasta el punto de ebullición de la suspensión, por ejemplo, entre 60 °C y 90 °C, o puede formarse a una temperatura por debajo de 20 °C y, posteriormente, calentarse hasta una temperatura, normalmente una temperatura constante, que oscila entre 20 °C y el punto de ebullición de la suspensión.

10 **[0062]** Las partículas secadas por pulverización de la etapa (B), que comprenden MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, se compactan en la etapa (C) en agregados compactados, tales como copos, marumes, fideos, perlas o similares. Puede utilizarse cualquier aparato adecuado para compactar las partículas secadas por pulverización en agregados compactados. Las partículas secadas por pulverización, cuando se aprietan a presión, se adhieren con el fin de formar agregados compactados monolíticos. En la técnica, se conocen muchas formas de aparatos para su utilización para formar agregados compactados o monolitos a partir de polvos cohesivos. Por ejemplo, los agregados compactados pueden formarse mediante la utilización de un molino de compactación, que también se denomina en la técnica rodillo compactador, haciendo pasar el polvo entre rodillos separados por un hueco de línea de contacto entre rodillos o pueden formarse en fideos haciendo pasar el polvo a través de una placa de formación de fideos por medio de un tornillo de alimentación. Otros métodos incluyen la utilización de aparatos de formación de perlas o de marumerización u otros medios de aglomeración, tales como
20 granuladores-mezcladores giratorios a alta velocidad. El requisito para tales aparatos es que las partículas secadas por pulverización se presionan, de manera que se adhieran entre sí para formar un agregado compactado, expulsándose el aire fuera de los agregados compactados con el fin de aumentar la densidad global.

25 **[0063]** Los agregados compactados formados a partir del polvo secado por pulverización pueden, de forma adecuada, tener una dimensión mínima de 300 µm o superior, lo que significa que la dimensión más pequeña de los agregados compactados es 300 µm o superior. Por ejemplo, si los agregados compactados están en forma de láminas, cintas o copos formados mediante un molino de compactación, el grosor de las láminas o copos debería ser 300 µm o superior. Si los agregados compactados están en forma de perlas redondeadas o marumes, el diámetro más pequeño, medido a través del centroide de marume, debería ser 300 µm o superior.
30 En los casos en los que los agregados compactados están en forma de fideos, el diámetro de los fideos debería ser 300 µm o superior, a menos que la longitud del fideo sea menor que su diámetro, en cuyo caso la longitud debería ser 300 µm o superior. Normalmente, los agregados compactados pueden tener incluso un tamaño más grande, tal como hasta 1 mm o 2 mm, 4 mm o incluso hasta 5 mm o 10 mm como dimensión mínima. En una disposición preferida, los agregados compactados en la etapa (D) pueden formarse mediante compactación de
35 las partículas secadas por pulverización en una línea de contacto entre rodillos giratorios para formar una lámina compactada que tiene un grosor de entre 1 mm y 4 mm. Los rodillos pueden recibir el polvo secado por pulverización por medio de una disposición de tornillo de alimentación, tal como un tornillo de alimentación doble.

40 **[0064]** La dimensión deseable mínima para los agregados compactados está pensada para permitir que una proporción sustancial de los agregados compactados produzca gránulos de adyuvante del tamaño requerido para ser adecuados para su utilización en composiciones detergentes granulares o pastilla de detergente después de la dilaceración de los agregados compactados.

[0065] La compactación de las partículas secadas por pulverización en agregados compactados se lleva a cabo, preferiblemente, con una composición que consiste esencialmente en las partículas secadas por pulverización.

45 **[0066]** Dicho de otro modo, antes de la compactación, no es necesario añadir ningún ligante líquido, tal como polietilenglicol, a las partículas secadas por pulverización, lo que presenta como ventaja la simplicidad del proceso, así como la desintegración granular rápida cuando los gránulos de adyuvante se utilizan de forma final en una composición detergente mediante disolución en un agua de lavado.

50 **[0067]** A continuación, los agregados compactados (D) se dilaceran para formar partículas granulares. Puede utilizarse cualquier vía de dilaceración adecuada, tal como un molino de martillos o similares, con el fin de producir partículas granulares a partir de los agregados compactados.

55 **[0068]** De forma opcional, las partículas granulares resultantes de la dilaceración de los agregados compactados en la etapa (D) pueden clasificarse mediante eliminación de las partículas granulares no deseadas. Normalmente, dicha clasificación conllevará la eliminación de las partículas con un tamaño demasiado grande y/o las partículas con un tamaño demasiado pequeño con el fin de reducir la distribución del tamaño de partícula y para formar gránulos de adyuvante que tienen una distribución de tamaño de partícula adecuada para su utilización en una composición detergente granular o para su utilización para la compactación en pastillas de detergente.

[0069] Cualquier partícula con un tamaño demasiado grande puede reciclarse en la etapa (D) del proceso del primer aspecto de la invención para volver a dilacerarse, mientras que el material con un tamaño demasiado pequeño puede reciclarse en la etapa (C) para su compactación.

5 **[0070]** De forma adecuada, para los gránulos de adyuvante producidos mediante el proceso del primer aspecto de la invención, al menos un 90 % en peso, por ejemplo al menos un 95 % en peso, de los gránulos de adyuvante tiene un tamaño de partícula entre 200 y 1400 μm , preferiblemente entre 300 y 1200 μm , incluso más preferiblemente entre 500 y 800 μm , medido mediante tamizado. Esto permite que los gránulos de adyuvante se utilicen en productos de detergente granular y como ingredientes componentes en la formación de pastillas de detergente, junto con otros ingredientes detergentes de tamaño granular similar. Esta distribución de tamaño de partícula puede conseguirse por medio de clasificación mediante la utilización de tamices.

10 **[0071]** El proceso de la invención se caracteriza por que la suspensión se mantiene a la temperatura de suspensión durante un tiempo de envejecimiento de al menos un periodo de envejecimiento mínimo, para la formación de una suspensión envejecida antes del secado por pulverización, siendo el periodo de envejecimiento mínimo suficientemente largo para que los gránulos de adyuvante resultantes permanezcan en libre fluidez después de 48 horas de almacenamiento a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %.

15 **[0072]** Un ensayo adecuado para comprobar si los gránulos siguen fluyendo libremente después de su almacenamiento a 20 °C y una humedad relativa de un 65 % durante 48 horas implica tomar una muestra de 10 g de los gránulos de adyuvante, clasificados mediante la utilización de tamices para tener un tamaño de partícula entre 200 y 1400 μm , y formar una capa horizontal de grosor uniforme en la base de una placa de Petri de un diámetro interno de 10 cm (grosor de capa normalmente entre 0,5 y 3 mm) en 1 hora de formación de los gránulos de adyuvante, y almacenar la placa en un entorno controlado durante 48 horas antes del ensayo sobre el comportamiento de fluidez libre. Si puede hacerse que los gránulos fluyan libremente como gránulos individuales mediante agitación de la placa de forma horizontal, a aproximadamente una oscilación sinusoidal de 4 a 6 Hz, con una amplitud de aproximadamente 3 cm, los gránulos de adyuvante se denominan "de fluidez libre".

20 **[0073]** El periodo de envejecimiento mínimo dependerá de la naturaleza inicial de la MGDA Na_3 sólida de las partículas semilla utilizadas para preparar la suspensión. Cuando las partículas semilla son de MGDA Na_3 en forma de sólido amorfo sólido, un periodo de envejecimiento mínimo adecuado para mantener la suspensión a una temperatura de 20 °C o superior para proporcionar tiempo suficiente para que los gránulos de adyuvante resultantes sigan fluyendo libremente después de un almacenamiento de 48 horas a 20 °C y un 65 % es 3 horas, tal como 4 horas o incluso más. El periodo de envejecimiento mínimo variará con la temperatura de suspensión utilizada, y tiempos más largos pueden ser adecuados para temperaturas de suspensión inferiores, siendo los tiempos más bajos aceptables para temperaturas superiores. En la práctica, se ha descubierto que no hay ningún requisito para envejecer la suspensión durante más de 12 horas a 60 °C o más cuando las partículas semilla sólidas son inicialmente amorfas, aunque no hay ningún efecto perjudicial en el comportamiento de fluidez libre si la suspensión se envejece a la temperatura de suspensión durante periodos más largos, tales como hasta 24 horas, por ejemplo hasta 36 horas o incluso hasta 48 horas. Si bien dichos tiempos de envejecimiento más largos que sobrepasen las 12 horas pueden no conllevar necesariamente una mejora adicional de los gránulos de adyuvante resultantes, pueden ser útiles por razones prácticas, tal como cuando se suspende la operación de planta de un proceso continuo durante un día o más, por ejemplo, durante un fin de semana.

30 **[0074]** Cuando las partículas semilla son de MGDA Na_3 sustancialmente en forma de MGDA Na_3 sólida dihidratada, puede que no sea necesario ningún periodo de envejecimiento distinto de un periodo mínimo para alcanzar la dispersión de las partículas semilla en la solución acuosa. Por lo tanto, el periodo de envejecimiento mínimo en dichas circunstancias puede ser 5 segundos, tal como 5 minutos, por ejemplo, 10 minutos o incluso más.

35 **[0075]** De nuevo, si bien tiempos de envejecimiento más largos que sobrepasen las 12 horas pueden no conllevar necesariamente una mejora adicional de los gránulos de adyuvante resultantes cuando las partículas semilla son inicialmente de MGDA Na_3 sustancialmente en forma de MGDA Na_3 sólida dihidratada, dichos tiempos de envejecimiento pueden ser útiles por razones prácticas, según se establece anteriormente.

40 **[0076]** En circunstancias en las que los cristales simiente tienen MGDA Na_3 presente como mezcla de sólido amorfo y MGDA Na_3 en forma dihidratada, a los expertos en la materia les resultará obvio que el periodo de envejecimiento mínimo será intermedio entre el de la MGDA Na_3 como sólido amorfo y el de la MGDA Na_3 como dihidrato.

55 **[0077]** Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, se cree que el periodo de envejecimiento mínimo debería suministrar tiempo suficiente para que la MGDA Na_3 sólida presente inicialmente en la suspensión se transforme sustancialmente en MGDA Na_3 dihidratada cristalina sólida, para proporcionar partículas semilla sólidas de MGDA Na_3 dihidratada distribuidas de manera uniforme a lo largo de la suspensión envejecida resultante, secándose por pulverización la suspensión envejecida en la etapa (B). Como se explica anteriormente, la MGDA

Na₃ puede considerarse sustancialmente transformada en MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida cuando la MGDA Na₃ presenta la estructura cristalina de la forma dihidratada con una cristalinidad que sobrepasa un 50 %, según se mide mediante difracción de rayos x de polvo.

5 **[0078]** Más específicamente, cuando las partículas semilla de MGDA Na₃ sólida son, inicialmente, de forma predominante amorfas, se prefieren tiempos de envejecimiento más largos, tales como tiempos de envejecimiento de 3 horas o más largos, en combinación con una temperatura de suspensión de 60 °C o superior. Cuando las partículas semilla son inicialmente de MGDA Na₃ sólida, de forma predominante, en forma dihidratada, pueden utilizarse tiempos de envejecimiento más cortos, en combinación con temperaturas de suspensión inferior, tal como 20 °C o superior. Cuando las partículas semilla de MGDA Na₃ sólida son
10 inicialmente una mezcla de amorfas y dihidratadas, la temperatura de envejecimiento y la temperatura de suspensión pueden ajustarse para asegurar que la suspensión, después del envejecimiento, tiene partículas semilla de MGDA Na₃ sustancialmente presentes como dihidrato, medido como se establece anteriormente, con el fin de asegurar que las partículas secadas por pulverización comprenden MGDA Na₃ dihidratada y para asegurar que los gránulos de adyuvante resultantes siguen fluyendo libremente después de un almacenamiento
15 de 48 horas a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %.

[0079] En una disposición de un proceso según el primer aspecto de la invención, la suspensión puede formarse mediante mezcla de una solución acuosa de MGDA Na₃ primaria con partículas sólidas de MGDA Na₃ añadidas suficientes para proporcionar un exceso de partículas sólidas con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, donde el periodo de envejecimiento mínimo
20 es suficiente para que la MGDA Na₃ de las partículas sólidas en exceso esté presente como MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida en la suspensión envejecida. Preferiblemente, la suspensión se envejece durante un tiempo suficiente para que la MGDA Na₃ de las partículas sólidas en exceso se transforme sustancialmente en MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, medido mediante XRD, mediante la utilización del método establecido anteriormente.

25 **[0080]** Las partículas sólidas de MGDA Na₃ añadidas suficientes pueden ser partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida obtenida mediante secado por pulverización de una solución acuosa de MGDA Na₃, por ejemplo, una solución saturada o casi saturada de MGDA Na₃.

[0081] De forma adecuada, la cantidad de partículas sólidas añadidas suficientes es suficiente para proporcionar un exceso de entre un 3 y un 15 % en peso de MGDA Na₃ con respecto a la cantidad requerida para proporcionar la saturación de MGDA Na₃ en la solución acuosa de la suspensión a la temperatura de suspensión. Esto puede conseguirse mediante la dosificación adecuada de los ingredientes cuando se prepara la suspensión o puede conseguirse confiando en que se produzca una pérdida por evaporación de vapor de agua de la suspensión, cuando se mantiene a la temperatura de suspensión, para concentrar la suspensión.
30

[0082] La solución acuosa primaria de MGDA Na₃ puede tener una concentración de entre un 35 % y un 55 % en peso de MGDA Na₃, en función de la temperatura y presencia de otros ingredientes opcionales en la solución acuosa primaria. Una concentración habitual estaría entre un 39 y un 45 % en peso de MGDA Na₃.
35

[0083] Si la temperatura de suspensión está por debajo de 20 °C durante el envejecimiento, la cinética química puede ser tal que no se produce ningún cambio de fase que da lugar al efecto técnico de la invención con la rapidez necesaria. A temperaturas que sobrepasen el punto de ebullición de la suspensión, puede desperdiciarse la energía al suministrar calor latente para provocar que el agua hierva a partir de la suspensión y, de este modo, el límite de temperatura superior es, de forma eficaz, el punto de ebullición de la suspensión. Dicho de otro modo, el intervalo de temperatura preferido para el envejecimiento se encuentra entre 20 °C y el punto de ebullición de la suspensión, siendo 110 °C el punto de ebullición habitual. Preferiblemente, la suspensión está a entre 60 °C y 90 °C, por ejemplo, 70 °C hasta 90 °C.
40

45 **[0084]** Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, se cree que la presencia de partículas semilla sólidas de MGDA Na₃ dihidratada en la suspensión, aunque la suspensión esté a una temperatura que excede 20 °C y por debajo de su punto de ebullición, por ejemplo 110 °C, conlleva una modificación de la suspensión que provoca que la MGDA Na₃ dihidratada cristalina se forme inmediatamente después del secado por pulverización de la suspensión en un aparato de secado por pulverización en condiciones no aglomerantes. De forma sorprendente, este efecto también puede alcanzarse incluso cuando las partículas semilla sólidas que comprenden MGDA Na₃
50 son inicialmente de una naturaleza amorfa, con la condición de que la suspensión se envejezca de forma suficiente, en presencia de las partículas semilla sólidas inicialmente amorfas, antes del secado por pulverización.

[0085] Cuando las partículas semilla sólidas son, inicialmente, de MGDA Na₃ dihidratada, el tiempo de envejecimiento puede reducirse considerablemente o puede eliminarse de forma eficaz, siendo el único tiempo necesario el que se necesita para distribuir las partículas semilla sólidas a través de la suspensión.
55

[0086] Las partículas semilla sólidas se distribuyen de forma sustancialmente uniforme a través de la suspensión después de su preparación y durante el envejecimiento de la suspensión. Esto puede conseguirse mediante

cualquier técnica de procesamiento convencional, tal como la utilización de un tanque de agitación que contiene la suspensión o, por ejemplo, la utilización de un circuito de reciclado en combinación con un tanque que contiene la suspensión utilizada para bombear la suspensión desde la base del tanque hasta la parte superior del tanque con el fin de mantener la distribución de las partículas semilla sólidas de manera sustancialmente uniforme a través de la suspensión. Tales técnicas se conocen en la técnica con el fin de evitar que las partículas semilla se solidifiquen, que normalmente tendrán una densidad superior que la solución acuosa en la que se desea su suspensión. El motivo de este mantenimiento de una distribución uniforme de las partículas semilla sólidas a través de la suspensión es asegurar que no tenga lugar la solidificación de las partículas sólidas como una capa consolidada, puesto que esto puede conllevar dificultades en la limpieza del aparato entre lotes y también reducirá el área interfacial por encima de la que puede tener lugar la interacción entre las partículas semilla sólidas y la solución acuosa de la suspensión.

[0087] En una disposición particularmente útil de un proceso según el primer aspecto de la invención:

i) una solución de MGDA Na₃ se seca por pulverización para formar partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida,

ii) se forma una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad suficiente de las partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y se envejece mediante mantenimiento de la suspensión primaria a una temperatura de 20 °C o superior, preferiblemente 60 °C o superior, durante un tiempo de envejecimiento de 1 hora o superior, preferiblemente 2 horas o superior, más preferiblemente 3 horas o superior e incluso más preferiblemente 4 horas o superior,

iii) la suspensión primaria envejecida se seca por pulverización según la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención para formar gránulos de adyuvante,

iv) la segunda porción de las partículas secadas por pulverización que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida de la etapa (iii) se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) del primer aspecto de la invención para formar una suspensión secundaria que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en solución acuosa primaria adicional de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior,

v) la suspensión secundaria se seca por pulverización según la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención para formar los gránulos de adyuvante,

vi) la segunda porción de partículas secadas por pulverización de la etapa (v), que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) del primer aspecto de la invención para formar una suspensión secundaria adicional que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior, utilizándose la suspensión secundaria adicional para repetir la etapa (v), y

vii) las etapas (v) y (vi) se iteran según se requiera como un proceso por lotes, semicontinuo o continuo para formar gránulos de adyuvante adicionales.

[0088] La solución utilizada en la etapa (i) de esta disposición puede ser una solución comercial de MGDA Na₃ con una concentración de, por ejemplo, entre un 39 % y un 45 % en peso de MGDA Na₃. La solución puede estar a una temperatura entre 20 °C y su punto de ebullición (por ejemplo, 110 °C) cuando se seca por pulverización, por ejemplo, entre 60 °C y 90 °C. El secado por pulverización se lleva a cabo, de forma adecuada, mediante la utilización de las mismas condiciones no aglomerantes que ya se han establecido anteriormente para el primer aspecto de la invención, con una temperatura de entrada de aire para el secador por pulverización entre 150 °C y 350 °C, para formar partículas secadas por pulverización con al menos un 90 % en peso de las partículas secadas por pulverización que tienen un diámetro inferior a 300 μm. Las partículas resultantes serán de MGDA Na₃ en un estado sólido amorfo. A continuación, estas partículas se mezclan con una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ para formar una suspensión primaria, añadiéndose una cantidad suficiente de las partículas secadas por pulverización amorfas sólidas para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa primaria con MGDA Na₃.

[0089] A continuación, la suspensión primaria se envejece a una temperatura de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 1 hora o superior, preferiblemente en 2 horas o más. Un tiempo de envejecimiento preferido es 3 horas o más, más preferiblemente en 4 horas o más, según se establece anteriormente, particularmente con una temperatura de suspensión entre 60 °C y 90 °C. Se cree que esto asegura la formación adecuada del cristal dihidratado para las partículas semilla de MGDA Na₃ sólida.

[0090] En la etapa (iii) de esta disposición, se seca por pulverización la suspensión primaria envejecida de acuerdo con la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ cristalina sólida como dihidrato. Las partículas secadas por pulverización resultantes se dividen en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso de acuerdo con las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención con el fin de formar gránulos de adyuvante. La segunda porción de partículas secadas por pulverización de la etapa (iii) se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso de acuerdo con la etapa (A) del primer aspecto de la invención. Dicho de otro modo, la segunda porción se añade a una solución acuosa primaria adicional de MGDA Na₃ con el fin de formar una suspensión secundaria, y la suspensión secundaria se mantiene a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior, preferiblemente 60 °C a 90 °C durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior. Dicho de otro modo, sólo se necesita un envejecimiento mínimo o sustancialmente ningún envejecimiento para esta suspensión secundaria antes del secado por pulverización.

[0091] La suspensión secundaria se seca por pulverización según la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, que se divide de nuevo en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención para formar los gránulos de adyuvante. La segunda porción de partículas secadas por pulverización de la etapa (v) se utiliza a modo de partículas semilla para formar una suspensión secundaria adicional, de acuerdo con la etapa (A) del primer aspecto de la invención y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento que sobrepase los 5 segundos (es decir, un envejecimiento mínimo antes del secado por pulverización).

[0092] A continuación, la suspensión secundaria adicional se utiliza para repetir la etapa (v) y las etapas (v) y (vi) se repiten o iteran.

[0093] Esta iteración puede llevarse a cabo en un proceso por lotes repetido, de manera semicontinua o a modo de proceso continuo. Normalmente, si la solución acuosa primaria utilizada en el proceso tiene una concentración de aproximadamente un 43 % en peso de MGDA, la primera y segunda porción, en las que se dividen las partículas secadas por pulverización que comprenden MGDA Na₃ dihidratada, pueden encontrarse en una proporción de aproximadamente 60:40 en peso. Dicho de otro modo, aproximadamente un 40 % en peso de las partículas semilla se recicla en el proceso continuo o semicontinuo, para formar una suspensión secundaria adicional para secado por pulverización, mediante mezcla de las partículas semilla con solución acuosa primaria adicional, continuando aproximadamente un 60 % de las partículas secadas por pulverización con las etapas (C) y (D) del proceso del primer aspecto de la invención para formarse en gránulos de adyuvante.

[0094] Cabe observar que si la solución acuosa primaria tiene una concentración inicial superior de MGDA Na₃ que un 43 % en peso, por ejemplo, un 48 % en peso, la proporción de peso de la primera y la segunda porción puede ser superior a 60:40, por ejemplo, 70:30. La solución acuosa primaria de MGDA Na₃ puede tener una concentración de entre un 35 % y un 55 % en peso de MGDA Na₃. Las concentraciones de MGDA Na₃ de las soluciones acuosas primarias utilizadas en las etapas (ii), (iv) y (vi) pueden ser diferentes entre sí, pero para un manejo más fácil son, preferiblemente, las mismas. Asimismo, puede utilizarse la misma concentración de solución acuosa en la etapa (i).

[0095] En resumidas cuentas, esta disposición del proceso conlleva:

Un proceso de inicio con: -

- formación inicial de partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa,
- mediante la utilización de las partículas secadas por pulverización amorfas como semillas para formar partículas secadas por pulverización que comprenden MGDA Na₃ en forma dihidratada (mediante envejecimiento adecuado antes del secado por pulverización), y

Un proceso continuo/semicontinuo con: -

- las partículas dihidratadas secadas por pulverización del proceso de inicio utilizadas como partículas semilla en un proceso continuo o semicontinuo con una primera porción de partículas secadas por pulverización utilizadas para formar gránulos de adyuvante y una segunda porción vuelta a administrar para formar suspensión, mediante mezcla con solución de MGDA Na₃ acuosa adicional, para secado por pulverización adicional.

[0096] En otra disposición útil de un proceso según el primer aspecto de la invención, el proceso de inicio de (i) secar por pulverización una solución de MGDA Na₃ para formar partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida y (ii) formar una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad suficiente de las partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y mantener la suspensión primaria a una temperatura de 20 °C o más durante un tiempo de envejecimiento de 1 hora o superior, preferiblemente 2 horas o superior, más preferiblemente 3 horas o superior e incluso más preferiblemente 4 horas o superior, puede sustituirse por lo siguiente:

- 10 (x) Formar una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad de partículas de MGDA Na₃ amorfa sólida suficiente para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión y mantener la suspensión primaria a una temperatura de 20 °C o superior, preferiblemente 60 °C o superior, durante un tiempo de envejecimiento de 1 hora o superior, preferiblemente 2 horas o superior, más preferiblemente 3 horas o superior e incluso más preferiblemente 4 horas o superior.

[0097] Las partículas de MGDA Na₃ amorfa sólida pueden, por ejemplo, ser partículas de MGDA Na₃ amorfa sólida disponibles en el mercado en forma de polvo o de gránulos, tal como polvo Trilon™ M o compactado Trilon™ M.

- 20 **[0098]** Por lo tanto, la etapa (x) puede sustituir a las etapas (i) e (ii) en la disposición expuesta anteriormente para proporcionar el proceso siguiente según la invención, con la etapa (x) como la etapa (i) en el siguiente párrafo y las demás etapas reenumeradas en consecuencia.

25 i) se forma una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad de partículas de MGDA Na₃ amorfa sólida suficiente para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y se envejece mediante mantenimiento de la suspensión primaria a una temperatura de 60 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 3 horas o superior,

30 ii) la suspensión primaria envejecida se seca por pulverización según la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención para formar gránulos de adyuvante,

35 iii) la segunda porción de las partículas secadas por pulverización que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida de la etapa (ii) se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) del primer aspecto de la invención para formar una suspensión secundaria que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en solución acuosa primaria adicional de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior,

40 iv) la suspensión secundaria se seca por pulverización según la etapa (B) del primer aspecto de la invención, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) del primer aspecto de la invención para formar los gránulos de adyuvante,

45 v) la segunda porción de las partículas secadas por pulverización de la etapa (iv), que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) del primer aspecto de la invención para formar una suspensión secundaria adicional que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior, utilizándose la suspensión secundaria adicional para repetir la etapa (iv), y

vi) las etapas (iv) y (v) se iteran según se requiera como un circuito de proceso por lotes, semicontinuo o continuo para formar gránulos de adyuvante adicionales.

- 50 **[0099]** La suspensión para su utilización en el proceso del primer aspecto de la invención puede comprender además silicato metálico alcalino que tiene una proporción molar de SiO₂/M₂O entre 1,0 y 3,5, donde R, la proporción de peso de MGDA.Na₃/silicato alcalino en la suspensión, es 3,5 o más, y donde M es un metal alcalino.

- 55 **[0100]** El término silicato metálico alcalino se utiliza para hacer referencia a un compuesto que comprende SiO₂ y M₂O, que tiene una proporción molar entre 1,0 y 3,5, donde M es un metal alcalino, preferiblemente potasio y/o sodio, más preferiblemente sodio. Tales compuestos también se denominan en la técnica silicato alcalino, tal

como silicato sódico o silicato potásico. Tales silicatos son solubles en agua y, por lo general, se fabrican mediante digestión de arena silíceas en un medio alcalino acuoso, tal como solución NaOH o KOH o mediante disolución de vidrio de silicato, hecho a partir de la fusión de arena y ceniza de sosa o potasa en agua.

5 **[0101]** Preferiblemente, el silicato alcalino para su utilización en el primer aspecto de la invención tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ entre 1,6 y 2,6.

10 **[0102]** De forma adecuada, la proporción molar de silicato metálico alcalino $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ es inferior a $(1+R/9)$ donde R, la proporción de peso de sal de MGDA/silicato metálico alcalino en la suspensión, es 3,5 o superior. Se ha descubierto que proporciones molares superiores para el silicato metálico alcalino pueden conllevar la separación de fases en la suspensión durante el envejecimiento de la suspensión antes del secado por pulverización. La utilización de una proporción molar inferior a $(1+ R/9)$ evita que las soluciones de silicato viscoso se adhieran a las paredes de vaso, de modo que la limpieza y la reutilización del aparato de procesamiento se hacen más fáciles.

15 **[0103]** Se ha descubierto que la incorporación de silicato metálico alcalino, tal como se expone anteriormente, en los gránulos de adyuvante de la invención, proporciona una reducción del riesgo de peligro de explosión y calentamiento espontáneo para los gránulos de adyuvante. A las concentraciones introducidas, no hay una reducción sustancial del rendimiento de mejora ni tampoco un aumento sustancial en la higroscopicidad o reducción de la resistencia al endurecimiento de los gránulos de adyuvante de la invención.

20 **[0104]** También se dan a conocer gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente, que se obtienen o pueden obtenerse mediante un proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

25 **[0105]** Un segundo aspecto de la invención da a conocer gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente que comprenden entre un 5 y un 15 % en peso de agua, entre un 50 y un 90 % en peso de sal de MGDA Na_3 y entre un 5 y un 20 % en peso de silicato metálico alcalino que tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ entre 1,0 y 3,5, donde M es un metal alcalino y donde R, la proporción de peso de sal de MGDA/silicato alcalino en los gránulos de adyuvante, es 3,5 o más, y donde la sal de MGDA Na_3 está presente como MGDA Na_3 dihidratada cristalina sólida en los gránulos de adyuvante.

30 **[0106]** Preferiblemente, la sal de MGDA Na_3 está presente sustancialmente como MGDA Na_3 dihidratada cristalina (por ejemplo, la MGDA Na_3 en los gránulos de adyuvante presenta la estructura cristalina de la forma dihidratada con una cristalinidad que sobrepasa un 50 %, medido mediante difracción de rayos x de polvo -XRD- como se expone anteriormente).

[0107] Preferiblemente, los gránulos consisten esencialmente en entre un 5 y un 15 % en peso de agua, entre un 60 y un 90 % en peso de sal de MGDA Na_3 y entre un 5 y un 20 % en peso de silicato metálico alcalino.

35 **[0108]** Si hay impurezas presentes de la fuente comercial de MGDA Na_3 , estas también estarán presentes en los gránulos del segundo aspecto de la invención, de modo que el límite superior para MGDA Na_3 puede reducirse prácticamente a, por ejemplo, un 84 % en lugar de un 90 %, pero puede utilizarse MGDA Na_3 sustancialmente pura como material de partida para evitarlo.

[0109] El silicato metálico alcalino se selecciona, de forma adecuada, entre el grupo que consiste en silicato sódico, silicato potásico y mezclas de los mismos, preferiblemente silicato sódico.

40 **[0110]** Los gránulos de adyuvante, producidos por medio del proceso del primer aspecto de la invención, tienen una tendencia baja a endurecerse tras la absorción de humedad provocada por la higroscopicidad y, por lo tanto, pueden incorporarse en composiciones detergentes granulares o pastillas de detergente, tales como composiciones o pastillas para lavavajillas, sin degradación sustancial de flujo o adherencia para las composiciones granulares resultantes y sin reducción sustancial de la friabilidad o desintegración para las composiciones en pastillas resultantes. Los gránulos de adyuvante pegajosos que se incorporan en las pastillas pueden conllevar dificultades de desintegración de las pastillas durante su utilización.

50 **[0111]** Se cree que la baja tendencia de los gránulos de adyuvante de la invención a la resistencia al endurecimiento después de la absorción de agua (es decir, higroscopicidad) está vinculada a la presencia de cantidades considerables de MGDA Na_3 dihidratada en los gránulos de adyuvante y que esto, a su vez, se produce a partir de la utilización de partículas semilla, incluida MGDA Na_3 dihidratada, durante la formación de la suspensión para el secado por pulverización o a partir del envejecimiento adecuado de la suspensión cuando se utiliza MGDA sólido distinto de la forma cristalina dihidratada a modo de partículas semilla. Se cree que se necesita el envejecimiento adecuado de la suspensión para asegurar que la suspensión envejecida incluye una proporción sustancial de partículas semilla de MGDA Na_3 que contienen MGDA Na_3 dihidratada.

Ejemplos

[0112] A continuación, se describirán modos de realización específicos de la presente invención a modo de ejemplo únicamente, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

En la figura 1, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para los gránulos preparados de acuerdo con el ejemplo comparativo 1,

5 En la figura 2, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para los gránulos preparados de acuerdo con el ejemplo 2 (de acuerdo con la invención),

En la figura 3, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para los gránulos preparados de acuerdo con el ejemplo comparativo 3,

10 En la figura 4, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para los gránulos preparados de acuerdo con el ejemplo 4 (de acuerdo con la invención),

En la figura 5, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para las partículas semilla cristalinas iniciales preparadas mediante el proceso de inicio de 2 fases del ejemplo 5 (de acuerdo con la invención),

15 En la figura 6, se muestra el patrón de difracción de rayos x de polvo para el polvo secado por pulverización final preparado mediante el proceso continuo del ejemplo 5 (de acuerdo con la invención) después de un funcionamiento continuo durante 1 hora,

En la figura 7, se muestra un diagrama de flujo esquemático para un proceso de inicio antes de la iniciación de un proceso continuo de acuerdo con el primer aspecto de la invención y

En la figura 8, se muestra un diagrama de flujo esquemático para un proceso continuo de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

20 **[0113]** Para cada una de las figuras, la ordenada muestra 2θ medido en grados y la abscisa muestra recuentos por segundo (C) como indicación de la intensidad de rayos x.

[0114] Para todos los ejemplos expuestos a continuación, la sal de MGDA utilizada como material de partida era una solución de sal de MGDA sódica disponible en el mercado (MGDA Na₃- Tritons™ M Liquid ex BASF, 40 % en peso sal de MGDA Na₃ por medio del proveedor, que contiene un 40 % en peso de la sal de MGDA Na₃ y un 3 % en peso de impurezas. Por lo tanto, la pureza de la sal de MGDA Na₃, expresada como porcentaje en peso de materia seca (excluida el agua completamente) era un 93,02 %.

[0115] Los patrones de difracción de rayos x de polvo para los siguientes ejemplos se obtuvieron mediante la utilización de un generador de rayos x Philips PW3830 (radiación Cu K α) y un goniómetro PW3020 de PANalytical NV.

30 **Ejemplo 1**

[0116] El ejemplo 1 es un ejemplo comparativo.

[0117] Para este ejemplo, la solución de MGDA Na₃ se mezcló con solución de silicato sódico con una proporción molar (MR, por sus siglas en inglés) SiO₂/Na₂O de 2,05, de la manera siguiente:

Solución de MGDA Na ₃	7003,1 kg
Solución de silicato sódico (53,1 % sólidos, proporción molar MR 2,05)	1241,5 kg
Agua	223,5 kg

35 **[0118]** Se mezcló la mezcla con el agua y la solución de MGDA a temperatura ambiente y se añade la solución de silicato a 80 °C para formar un líquido homogéneo claro con todos los componentes en la solución. El contenido de materia seca total de la solución era un 43,35 % en peso. Se calentó el líquido resultante a 85 °C y se secó por pulverización en una torre de secado por pulverización por corrientes paralelas mediante la utilización de una temperatura de entrada de aire de 230 °C y una temperatura de salida de aire de 114 °C para proporcionar partículas secadas por pulverización sólidas amorfas con un contenido de humedad de un 12,6 % en peso a partir de un análisis químico (por lo tanto, este contenido de humedad incluye cualquier agua presente en MGDA sólido hidratado). Se utilizó un pulverizador de disco giratorio para la formación de gotas de suspensión en el secador, mediante la utilización de una velocidad periférica de 128 m.s⁻¹.

45 **[0119]** El polvo secado por pulverización resultante era amorfo (es decir, no se observaron picos cristalinos agudos en el patrón de difracción de rayos x de polvo para el polvo secado por pulverización, como se muestra en la figura 1). El polvo secado por pulverización tenía al menos un 90 % en peso de partículas inferiores a 250 μ m de diámetro, medido mediante tamizado por aire.

5 **[0120]** El polvo secado por pulverización se compactó en agregados compactados mediante la utilización de un rodillo compactador de Alexanderwerke (teniendo el aparato dos rodillos con un hueco de línea de contacto de 4 mm a través del cual se suministró el polvo secado por pulverización mediante la utilización de un tornillo de alimentación gemelo, compactado a continuación en una lámina) y, posteriormente, dilacerado y clasificado mediante tamizado para formar gránulos de adyuvante que consisten esencialmente en sal de MGDA Na₃, silicato sódico y agua con un tamaño de partícula entre 200 y 1400 µm.

10 **[0121]** Los gránulos se almacenaron en una placa de Petri de un diámetro interno de 10 cm (muestra de 10 g que proporciona una capa de aproximadamente 1-3 mm de grosor) como un lecho granular no compactado a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %. Esto tuvo como resultado que el lecho de gránulos se solidificara como una masa cohesiva en 24 horas, lo que demostró una higroscopicidad inaceptable y un comportamiento de almacenamiento inaceptable.

Ejemplo 2

[0122] El ejemplo 2 es conforme a la invención.

15 **[0123]** Se preparó una solución mediante mezcla de la solución de sal de MGDA comercial, según se describe anteriormente para el ejemplo 1, con agua y la solución de silicato sódico, según se describe en el ejemplo 1 además de la solución de sosa cáustica (50 % en peso de NaOH en agua). La solución de sosa cáustica se añadió para reducir la proporción molar del silicato sódico del valor de 2,05 utilizado en el ejemplo 1 hasta un valor de 1,70.

20 **[0124]** La mezcla se preparó a temperatura ambiente y formó un líquido homogéneo claro con todos los ingredientes disueltos en la misma. A continuación, se incorporaron las partículas semilla sólidas en el líquido homogéneo, siendo las partículas semilla sólidas las partículas secadas por pulverización producidas en el ejemplo 1. La suspensión resultante tenía la composición siguiente:

Solución de MGDA Na ₃	56,850 kg
Agua	4,044 kg
Solución de sosa cáustica (NaOH) (50 % en peso de NaOH)	1,239 kg
Silicato sódico (53,1 % en peso de sólidos, MR 2,05)	2,995 kg
Polvo secado por pulverización del ejemplo 1	34,924 kg

25 **[0125]** La suspensión resultante presentaba un contenido de sólidos total de un 57,0 % en peso, siendo el contenido de MGDA total expresado como MGDA Na₃ un 46 % en peso. Se calentó la suspensión a 80 °C y se dejó envejecer, mientras se agitaba con el fin de mantener cualquier sólido disuelto sustancialmente suspendido de manera uniforme a través de la suspensión, durante 13 horas. Se observó que la suspensión envejecida obtenida mediante este tratamiento contenía sólidos suspendidos que seguían sin disolverse en la parte de solución acuosa de la suspensión. A continuación, la mezcla se secó por pulverización mediante la utilización de una temperatura de entrada de aire de 200 °C y una temperatura de salida de aire de 100 °C para generar un polvo secado por pulverización que tiene un contenido de humedad de aproximadamente un 10 % en peso a partir de análisis químico.

35 **[0126]** Como se muestra en la figura 2, el polvo secado por pulverización resultante mostraba claramente una estructura cristalina de MGDA Na₃ sustancial dihidratada a partir del espectro de difracción de rayos x de polvo. El polvo secado por pulverización se compactó en agregados compactados mediante la utilización del mismo rodillo compactador que en el ejemplo 1 y los agregados compactados resultantes se dilaceraron para formar gránulos de adyuvante, clasificados mediante tamizado para proporcionar tamaños de partícula entre 200 y 1400 µm.

40 **[0127]** Los gránulos resultantes se almacenaron en una placa de Petri de un diámetro interno de 10 cm (muestra de 10 g que proporciona una capa de aproximadamente 0,5 a 3 mm de grosor) como un lecho granular no compactado a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %. Después de 3 días de almacenamiento, el lecho mostró solamente un comportamiento de endurecimiento ligero y los gránulos volvían a un estado móvil y de fluidez libre fácilmente mediante agitación suave.

Ejemplo 3

45 **[0128]** El ejemplo 3 es un ejemplo comparativo.

50 **[0129]** Se preparó un polvo secado por pulverización secando por pulverización la solución de sal de MGDA disponible en el mercado, según se describe para el ejemplo 1. Para este ejemplo, no se añadió silicato sódico a la solución comercial y el líquido utilizado para el secado por pulverización era, simplemente, la misma solución comercial calentada, en primer lugar, a 80 °C y secada por pulverización mediante la utilización de temperaturas de entrada de aire y de salida de aire de 200 °C y 100 °C, respectivamente.

5 **[0130]** El polvo secado por pulverización resultante tenía un contenido de humedad de un 7,3 % en peso medido mediante análisis químico, por lo que el contenido de MGDA Na₃ era de un 86,23 %, siendo el resto de sólidos impurezas de la MGDA comercial utilizada como material de partida. Las partículas secadas por pulverización mostraban un patrón de difracción de rayos x de polvo como se muestra en la figura 3, lo que demostraba que la sal de MGDA se encontraba en un estado amorfo, puesto que no se observaban picos de difracción cristalinos agudos.

[0131] Las partículas secadas por pulverización tenían al menos un 90 % en peso inferiores a 250 µm de diámetro, medido mediante tamizado por aire.

Ejemplo 4

10 **[0132]** El ejemplo es conforme al primer aspecto de la invención, pero sin silicato sódico presente.

[0133] Se preparó una suspensión mediante la combinación de la solución de MGDA disponible en el mercado, según se describe para el ejemplo 1, con el polvo secado por pulverización del ejemplo 3, como partículas semilla sólidas. La suspensión resultante tenía la composición siguiente:

Solución de MGDA	54,996 kg
Polvo secado por pulverización	20,793 kg

15 **[0134]** Se calentó la suspensión a una temperatura de 80 °C y se dejó a 80 °C durante 3 horas mientras se agitaba para mantener las partículas semilla sólidas dispersadas de manera uniforme a través de la suspensión. El contenido de materia seca de la mezcla era un 56,6 % en peso, siendo el 52,7 % de la materia seca MGDA Na₃. A esta concentración, las partículas semilla sólidas no se disolvieron completamente en la parte de solución acuosa de la suspensión.

20 **[0135]** Posteriormente, se secó por pulverización la suspensión mediante la utilización de una temperatura de entrada de aire de 200 °C y una temperatura de salida de aire de 100 °C. El polvo secado por pulverización resultante tenía un contenido de humedad de un 8,55 % a partir de análisis químico (por lo tanto, el contenido de MGDA Na₃ era un 85,07 %). El patrón de difracción de rayos x de polvo, según se muestra en la figura 4, demostró que el polvo secado por pulverización contenía cantidades sustanciales de MGDA Na₃ dihidratada
25 cristalina sólida, como demostraban los picos de difracción. Se compactó el polvo en agregados, que se dilaceraron posteriormente y se clasificaron para formar gránulos de adyuvante con un tamaño de partícula entre 200 y 1400 µm. Los gránulos obtenidos mediante este proceso se almacenaron como un lecho granular no compactado a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %, según se explica anteriormente. Después de un
30 almacenamiento de 3 días en estas condiciones, los gránulos no se habían endurecido y fluían de forma completamente libre.

Ejemplo 5

[0136] El ejemplo 5 es conforme a la invención.

35 **[0137]** En primer lugar, se preparó un polvo secado por pulverización según las etapas de ruta de proceso de dos fases, según se establece para el ejemplo 2, pero con la composición modificada, en comparación con la del ejemplo 2, para producir un polvo secado por pulverización final con una proporción de peso de MGDA Na₃:silicato sódico de 14,8:1.

[0138] Para la primera fase de este proceso de inicio de 2 fases inicial, se llevó a cabo el secado por pulverización mediante la utilización de la siguiente solución acuosa primaria:

Solución de MGDA Na ₃	76,802 kg
Solución de silicato sódico (53,1 % sólidos, proporción molar MR 2,05)	4,291 kg

40 **[0139]** [La proporción de peso de MGDA Na₃:silicato sódico era 14,8:1].

[0140] Las partículas secadas por pulverización resultantes eran MGDA Na₃ sólida amorfa y mostraban un patrón de XRD similar al que se muestra en la figura 1.

45 **[0141]** La segunda fase de este proceso de inicio de 2 fases inicial consistía en mezclar las partículas amorfas sólidas secadas por pulverización de la primera fase con solución acuosa primaria adicional. La suspensión que se produjo tenía un contenido de sólidos total de un 57,0 % en peso. Se calentó la suspensión a 80 °C y se dejó envejecer, mientras se agitaba con el fin de mantener cualquier sólido disuelto sustancialmente suspendido de manera uniforme a través de la suspensión, durante 13 horas. Se observó que la suspensión envejecida obtenida mediante este tratamiento contenía sólidos suspendidos que seguían sin disolverse en la parte de solución acuosa de la suspensión. A continuación, se secó por pulverización esta suspensión envejecida
50 mediante la utilización de temperaturas de entrada y de salida de aire de 200 °C y 100 °C, respectivamente, para producir un polvo secado por pulverización que tiene un contenido de humedad de un 11,4 %. El polvo secado por pulverización resultante, denominado a continuación "polvo de semilla cristalino", mostró un patrón de XRD

según se muestra en la figura 5, lo que demuestra que el polvo de semilla cristalino obtenido a partir del proceso de inicio de 2 fases era, principalmente, MGDA Na₃ dihidratada.

[0142] El polvo de semilla cristalino se utilizó, a continuación, para iniciar un proceso continuo de la manera siguiente:

5 Se preparó solución acuosa primaria adicional, según se describe anteriormente, y se calentó a 85 °C con el fin de formar un líquido homogéneo claro con todos los ingredientes disueltos en la misma. Se dosificó solución acuosa primaria en un recipiente de mezcla a 7,9 kg/hora junto con el polvo de semilla cristalino de la fase inicial de este ejemplo, dosificado en el recipiente a una velocidad de 3,18 kg/hora con el fin de formar una suspensión.

10 **[0143]** En el interior del recipiente de mezcla se produjo una mezcla enérgica para homogeneizar la suspensión resultante, que se mantuvo a una temperatura de suspensión entre 65 °C y 70 °C y tenía una concentración de sólidos de un 56,5 %. A esta concentración, algunos de los sólidos quedaron sin disolver y la mezcla quedó como una suspensión líquida, que contenía sólidos dispersados suspendidos de las partículas semilla cristalinas.

15 **[0144]** En el recipiente de mezcla, se mantuvo una cantidad de aproximadamente 1,3 kg de esta suspensión extrayendo la suspensión del recipiente hacia una torre de secado por pulverización por corrientes paralelas a la misma velocidad que se dosificaba líquido y polvo de semilla adicionales en el recipiente de mezcla (con un tiempo de permanencia medio en el recipiente de mezcla, para la suspensión, de aproximadamente 7 min). Las temperaturas de entrada y salida de aire del secador por pulverización eran 177 °C y 96 °C, respectivamente. Después de 1 hora de secado por pulverización, el polvo recogido de la base de la torre se dosificó y un 40 % en peso se suministró al recipiente de mezcla para mezclarse con la solución acuosa primaria, con la sustitución del polvo de semilla cristalino original utilizado para iniciar la fase continua del proceso de este ejemplo.

20 **[0145]** Se llevó a cabo el funcionamiento del proceso continuo mediante la utilización del polvo secado por pulverización reciclado durante aproximadamente 1 hora con aproximadamente un 40 % del polvo recogido del secador por pulverización reciclado para formar la suspensión y el 60 % restante utilizado para formar, posteriormente, gránulos de adyuvante a su vez para producir la mezcla en el recipiente de mezcla. De este modo, el polvo secado por pulverización se recicló, de forma eficaz, a través del sistema 11 veces.

25 **[0146]** El polvo secado por pulverización final producido tenía un espectro XRD según se muestra en la figura 6, que mostraba de nuevo la estructura cristalina de la forma de MGDA Na₃ dihidratada como predominante.

30 **[0147]** Posteriormente, el polvo secado por pulverización se compactó en gránulos de adyuvante y estos se almacenaron en las mismas condiciones estándar que se establecen anteriormente. Después de 3 días de almacenamiento, los gránulos de adyuvante solamente mostraron comportamiento de endurecimiento suave y fluían de forma libre fácilmente cuando se sometieron a agitación suave para soltar los gránulos. Los gránulos todavía se encontraban por separado y seguían siendo gránulos individuales en la placa.

Ejemplo 6

35 **[0148]** En las figuras 7 y 8, se proporciona un diagrama de flujo esquemático para el inicio de un proceso continuo según el primer aspecto de la invención (figura 7) con el funcionamiento del proceso continuo después del inicio mostrado en la figura 8. En la parte de inicio del proceso, que se muestra en la figura 7, se secó por pulverización solución primaria con un contenido de MGDA Na₃ de un 43 % en peso (solución comercial Trilon™ M) para formar partículas sólidas amorfas (ASP, por sus siglas en inglés) mediante la utilización de un secador por pulverización con una temperatura de entrada de aire de 220 °C, con la solución primaria a 70 °C antes del secado por pulverización, mediante la utilización de una boquilla de 3 mm como generador de gotas.

40 **[0149]** Las partículas secadas por pulverización resultantes tenían un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 µm con al menos un 90 % en peso inferior a 200 µm, medido mediante tamizado por aire. Se formó una suspensión primaria mediante mezcla de ASP con solución primaria adicional en proporciones adecuadas, de forma que la suspensión tuviera un contenido de materia seca total de aproximadamente un 57 % (53 % de MGDA Na₃) en peso.

45 **[0150]** La suspensión primaria se secó por pulverización mediante la utilización de un secador por pulverización con una temperatura de entrada de aire de 220 °C, envejeciéndose la suspensión primaria durante 4 horas a 70 °C antes del secado por pulverización, mediante la utilización de una boquilla de 3 mm como generador de gotas.
50 Las partículas secadas por pulverización resultantes tenían, de nuevo, un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 µm con al menos un 90 % en peso inferior a 200 µm, medido mediante tamizado por aire. El análisis XRD mostró que las partículas secadas por pulverización resultantes eran partículas sólidas cristalinas con MGDA Na₃ sustancialmente en el estado dihidratado (CSP [por sus siglas en inglés] = partículas sólidas cristalinas). Se compactó un 60 % en peso de las CSP en una lámina de 3 mm mediante la utilización de un
55 rodillo compactador Alexanderwerke, dilacerándose la lámina resultante en un molino de martillos y clasificándose los gránulos resultantes para proporcionar gránulos de adyuvante que tienen tamaños de partícula

entre 200 y 1400 μm . El 40 % en peso restante de las CSP se mezcló con solución primaria adicional de MGDA Na_3 para proporcionar una suspensión secundaria con un contenido de sólidos total de aproximadamente un 57 % (53 % de MGDA Na_3) en peso.

5 **[0151]** Volviendo al funcionamiento de proceso continuo expuesto en la figura 8, la suspensión secundaria de la fase de inicio que se muestra en la figura 7 se seca por pulverización mediante la utilización de un secador por pulverización con una temperatura de entrada de aire de 220 °C, mediante la utilización de una boquilla de 3 mm como generador de gotas. La suspensión secundaria se mezcló durante 7 minutos a 70 °C antes del secado por pulverización (es decir, envejecimiento mínimo). Las partículas secadas por pulverización resultantes eran, de nuevo, partículas con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 μm con al menos un 90 % en peso inferior a 200 μm , medido mediante tamizado por aire. El análisis XRD mostró que las partículas secadas por pulverización resultantes eran partículas sólidas cristalinas (CSP) con MGDA Na_3 sustancialmente en el estado dihidratado.

10 **[0152]** Se compactó un 60 % en peso de las CSP en una lámina de 3 mm mediante la utilización de un rodillo compactador Alexanderwerke, dilacerándose la lámina resultante en un molino de martillos y clasificándose los gránulos resultantes para proporcionar gránulos de adyuvante que tienen tamaños de partícula entre 200 y 1400 μm . El 40 % en peso restante de las CSP se recicló para mezclarse con solución primaria adicional de MGDA Na_3 para proporcionar suspensión secundaria adicional con un contenido de sólidos total de aproximadamente un 57 % (53 % de MGDA Na_3) en peso.

15 **[0153]** Las etapas del proceso que se muestran en la figura 8 se llevaron a cabo de manera continua con la suspensión secundaria formada de manera continua a partir de CSP reciclado y solución acuosa primaria de MGDA Na_3 , desarrollándose el secado por pulverización de la suspensión de forma continua y compactándose, dilacerándose y clasificándose, a continuación, un 60 % en peso de las CSP, en gránulos de adyuvante y reciclándose un 40 % en peso de las CSP para formar suspensión secundaria adicional para el secado por pulverización. El material con un tamaño demasiado pequeño de la etapa de clasificación de la formación de gránulos de adyuvante puede reciclarse en el rodillo compactador para unirse a las CSP como material de entrada para su compactación, reciclándose el material con un tamaño demasiado grande en el molino de martillos para dilaceración adicional.

20 **[0154]** Cabe observar que pueden realizarse numerosas modificaciones a los modos de realización descritos anteriormente sin desviarse del alcance de la invención, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

25 **[0155]** Cabe interpretar los modos de realización descritos e ilustrados como ilustrativos y no como restrictivos, y cabe observar que solamente se han mostrado y descrito los modos de realización preferidos y que se desea proteger todos los cambios y modificaciones que entren en el alcance de las invenciones, según se define en las reivindicaciones. Cabe observar que, si bien la utilización de palabras tales como "preferible", "preferiblemente", "preferido/a/os/as" o "más preferido/a/os/as" en la descripción indica que puede ser deseable una característica descrita de esa manera, puede, sin embargo, no ser necesario y puede entenderse que los modos de realización que carecen de dicha característica entran en el alcance de la invención, según se define en las reivindicaciones adjuntas. En relación con las reivindicaciones, con la utilización de palabras tales como "un", "una", "al menos un", "al menos una" o "al menos una parte" como prefacio de una característica, no se pretende, de ninguna manera, limitar la reivindicación a solamente una dicha característica, a menos que se indique, de forma específica, lo contrario en la reivindicación. Cuando se utiliza el lenguaje "al menos una parte" y/o "una parte", el artículo puede incluir una parte y/o el artículo entero, a menos que se indique, de forma específica, lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente, comprendiendo el proceso:
 - A) la formación de una suspensión que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ sólida dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃,
 - B) el secado por pulverización de la suspensión en un secador por pulverización, en condiciones no aglomerantes, con una temperatura de suspensión de 20 °C o más y una temperatura de entrada para el aire secante entre 150 °C y 350 °C, para la formación de partículas secadas por pulverización que comprenden MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, teniendo al menos un 90 % en peso de las partículas secadas por pulverización un diámetro inferior a 300 μm,
 - C) la compactación de las partículas secadas por pulverización en agregados compactados,
 - D) la dilaceración de los agregados compactados en partículas granulares para formar gránulos de adyuvante que tienen una distribución de tamaño de partícula adecuada para su utilización en una composición detergente granular,

donde la suspensión se mantiene a la temperatura de suspensión durante un tiempo de envejecimiento de al menos un periodo de envejecimiento mínimo para la formación de una suspensión envejecida antes del secado por pulverización, siendo el periodo de envejecimiento mínimo suficientemente largo para que los gránulos de adyuvante resultantes permanezcan en libre fluidez después de 48 horas de almacenamiento a 20 °C y una humedad relativa de un 65 %.
2. Proceso según la reivindicación 1 donde la MGDA Na₃ en las partículas secadas por pulverización resultantes está presente como MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la suspensión envejecida comprende entre un 3 % y un 15 % en peso de partículas semilla a la temperatura de suspensión.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las partículas semilla en la suspensión envejecida comprenden MGDA Na₃ presente como MGDA Na₃ dihidratada.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la suspensión se forma mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con partículas sólidas de MGDA Na₃ añadidas suficientes para proporcionar un exceso de partículas sólidas con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa primaria con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y donde el periodo de envejecimiento mínimo es suficiente para que la MGDA Na₃ de las partículas sólidas en exceso esté presente como MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida en la suspensión envejecida.
6. Proceso según la reivindicación 5, donde las partículas sólidas de MGDA Na₃ añadidas suficientes son partículas de MGDA Na₃ sólida amorfa, donde la temperatura de suspensión es 60 °C o superior y donde el periodo de envejecimiento mínimo es 3 horas.
7. Proceso según la reivindicación 5, donde las partículas sólidas de MGDA Na₃ añadidas suficientes son partículas de MGDA Na₃ dihidratada, y donde el periodo de envejecimiento mínimo es 5 segundos.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 donde:
 - i) una solución de MGDA Na₃ se seca por pulverización para formar partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida,
 - ii) se forma una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad de las partículas secadas por pulverización de MGDA Na₃ amorfa sólida suficiente para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y se envejece mediante mantenimiento de la suspensión primaria a una temperatura de 60 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 3 horas o superior,
 - iii) la suspensión primaria envejecida se seca por pulverización según la etapa (B) de la reivindicación 1, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) de la reivindicación 1 para formar gránulos de adyuvante,
 - iv) la segunda porción de partículas secadas por pulverización que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida de la etapa (iii) se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) de la reivindicación 1 para formar una suspensión secundaria que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en solución acuosa primaria

adicional de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior,

5 v) la suspensión secundaria se seca por pulverización según la etapa (B) de la reivindicación 1, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) de la reivindicación 1 para formar los gránulos de adyuvante, vi) la segunda porción de partículas secadas por pulverización de la etapa (v), que comprende

10 MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) de la reivindicación 1 para formar una suspensión secundaria adicional que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior, utilizándose la suspensión secundaria adicional para repetir la etapa (v), y

15 vii) las etapas (v) y (vi) se iteran según se requiera como un circuito de proceso por lotes, semicontinuo o continuo para formar gránulos de adyuvante adicionales.

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 donde:

20 i) se forma una suspensión primaria mediante mezcla de una solución acuosa primaria de MGDA Na₃ con una cantidad de partículas de MGDA Na₃ amorfa sólida suficiente para proporcionar un exceso con respecto a una cantidad requerida para saturar la solución acuosa con MGDA Na₃ a la temperatura de suspensión, y se envejece mediante mantenimiento de la suspensión primaria a una temperatura de 60 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 3 horas o superior,

25 ii) la suspensión primaria envejecida se seca por pulverización según la etapa (B) de la reivindicación 1, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) de la reivindicación 1 para formar gránulos de adyuvante,

30 iii) la segunda porción de partículas secadas por pulverización que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida de la etapa (ii) se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) de la reivindicación 1 para formar una suspensión secundaria que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en solución acuosa primaria adicional de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior,

35 iv) la suspensión secundaria se seca por pulverización según la etapa (B) de la reivindicación 1, comprendiendo las partículas secadas por pulverización resultantes MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida dividida en una primera y una segunda porción, continuando la primera porción con las etapas del proceso según las etapas (C) y (D) de la reivindicación 1 para formar los gránulos de adyuvante,

40 v) la segunda porción de partículas secadas por pulverización de la etapa (iv), que comprende MGDA Na₃ dihidratada cristalina sólida, se utiliza a modo de partículas semilla en un proceso según la etapa (A) de la reivindicación 1 para formar una suspensión secundaria adicional que comprende partículas semilla de MGDA Na₃ dihidratada cristalina dispersadas en una solución acuosa de MGDA Na₃, y mantenidas a una temperatura de suspensión de 20 °C o superior durante un tiempo de envejecimiento de 5 segundos o superior, utilizándose la suspensión secundaria adicional para repetir la etapa (iv), y

45 vi) las etapas (iv) y (v) se iteran según se requiera como un circuito de proceso por lotes, semicontinuo o continuo para formar gránulos de adyuvante adicionales.

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 donde la solución acuosa primaria de MGDA Na₃ tiene una concentración de entre un 35 % y un 55 % en peso de MGDA Na₃.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los agregados compactados formados en la etapa (D) tienen una dimensión mínima de 300 μm o superior, y/o

50 donde los agregados compactados en la etapa (D) se forman mediante compactación de las partículas secadas por pulverización en una línea de contacto entre rodillos giratorios para formar una lámina compactada que tiene un grosor entre 1 y 4 mm, y/o

55 donde el proceso comprende además la clasificación de las partículas granulares de la etapa (D) mediante eliminación de las partículas granulares no deseadas, y/o

donde el contenido de humedad de las partículas secadas por pulverización es entre un 5 % y un 15 % en peso, y/o

donde al menos un 90 % en peso de los gránulos de adyuvante tiene un tamaño de partícula entre 200 y 1400 μm, medido mediante tamizado.

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la compactación de las partículas secadas por pulverización en agregados compactados se lleva a cabo con una composición que consiste esencialmente en las partículas secadas por pulverización.

13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la suspensión comprende además silicato metálico alcalino que tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ entre 1,0 y 3,5, y donde R, la proporción de peso de MGDA.Na_3 /silicato alcalino en la suspensión, es 3,5 o más, y donde M es un metal alcalino.
- 5 14. Proceso según la reivindicación 13 donde el silicato metálico alcalino tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ entre 1,6 y 2,6, y/o donde la proporción molar de silicato metálico alcalino $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ es inferior a $(1 + R/9)$, y/o donde el metal alcalino M es Na, K o una mezcla de los mismos, preferiblemente Na.
- 10 15. Gránulos de adyuvante adecuados para su utilización en una composición detergente granular o pastilla de detergente que comprenden entre un 5 y un 15 % en peso de agua, entre un 50 y un 90 % en peso de sal de MGDA Na_3 y entre un 5 y un 20 % en peso de silicato metálico alcalino que tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ entre 1,0 y 3,5, donde M es un metal alcalino y donde R, la proporción de peso de sal de MGDA/silicato alcalino en los gránulos de adyuvante, es 3,5 o más, y donde la sal de MGDA Na_3 está presente como MGDA Na_3 dihidratada cristalina sólida en los gránulos de adyuvante.
- 15 16. Gránulos de adyuvante según la reivindicación 15, que consisten esencialmente en entre un 5 y un 15 % en peso de agua, entre un 60 y un 90 % en peso de MGDA Na_3 y entre un 5 y un 20 % en peso de silicato metálico alcalino, y/o donde el silicato metálico alcalino se selecciona entre el grupo que consiste en silicato sódico, silicato potásico y mezclas de los mismos, preferiblemente silicato sódico.

Figura 1

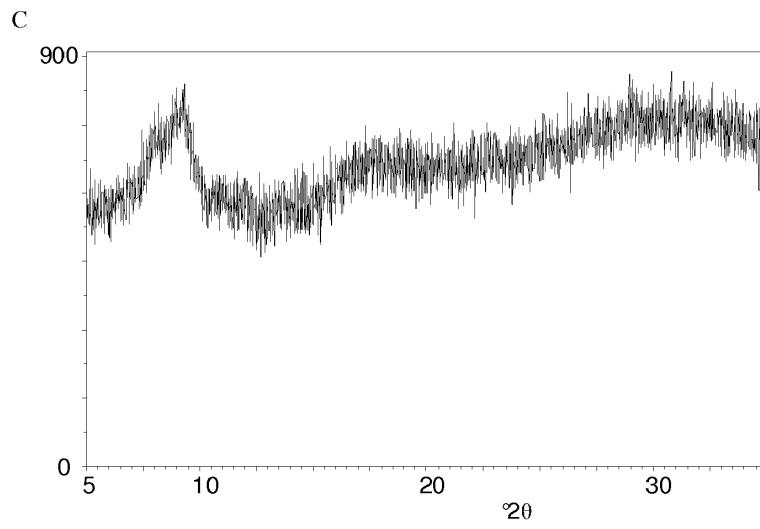


Figura 2

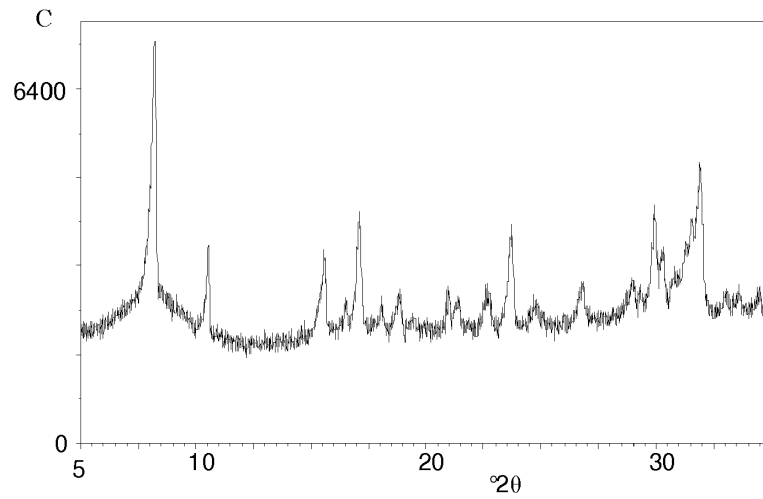


Figura 3

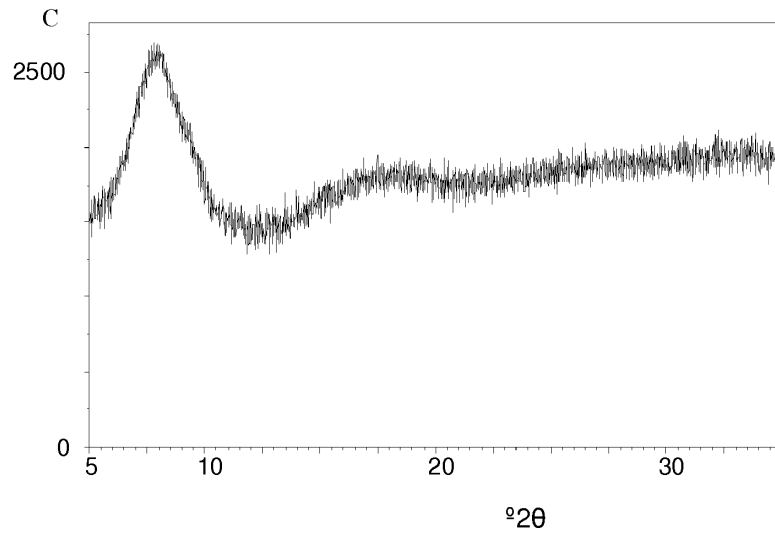


Figura 4

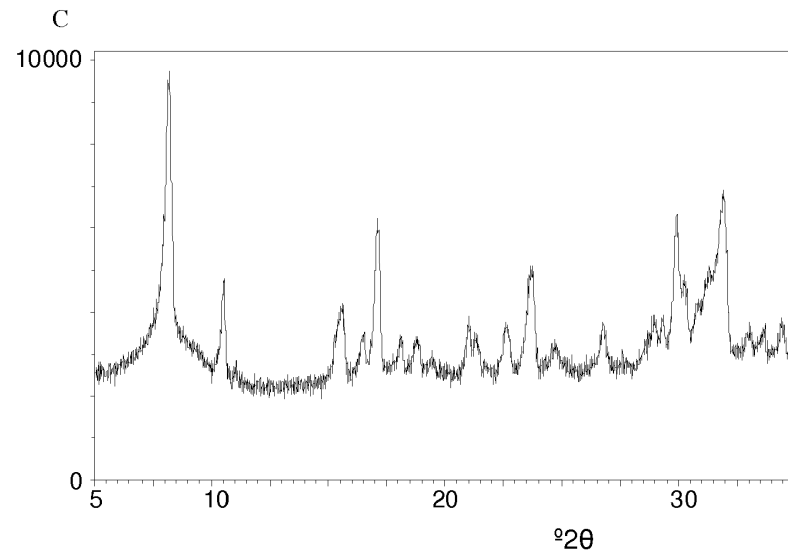


Figura 5

C

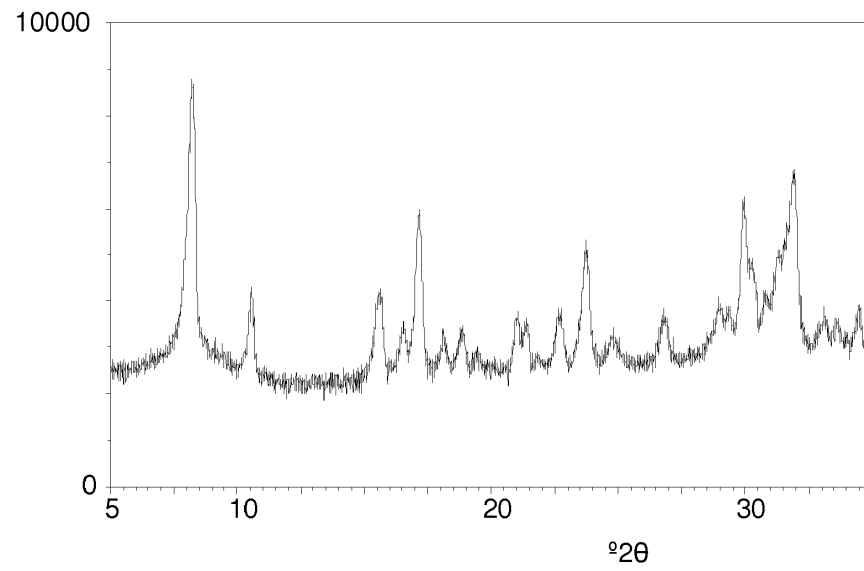


Figura 6

C

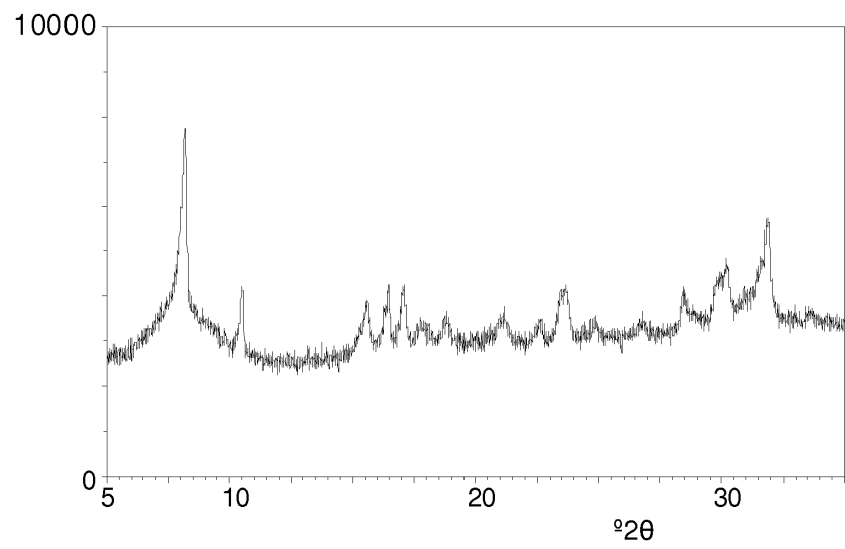


Figura 7

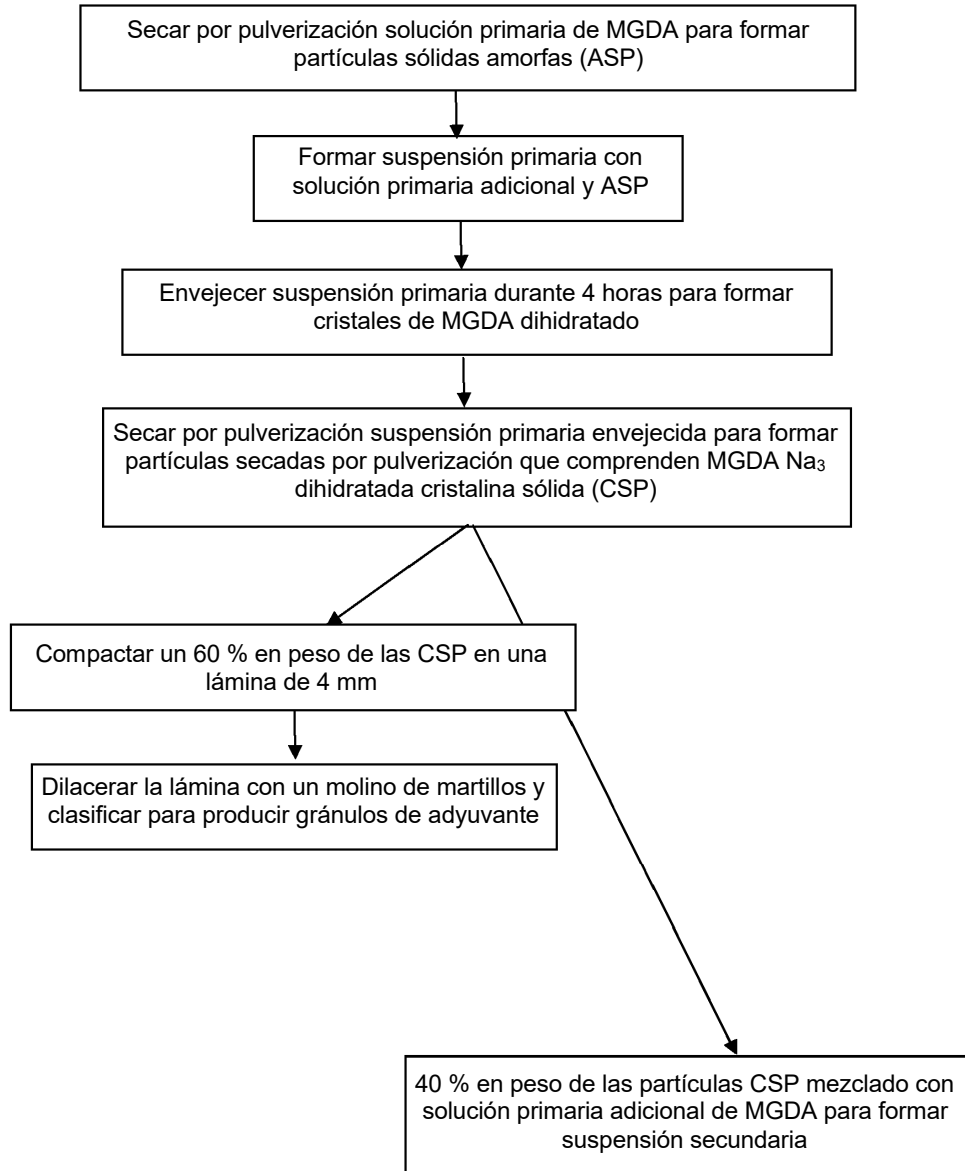


Figura 8

