

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 362**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/04** (2006.01)

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2014 PCT/EP2014/065364**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018620**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2014 E 14741277 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3030641**

54 Título: **Proceso para la producción de un gránulo de detergente, gránulo de detergente y composición de detergente que comprende dicho gránulo**

30 Prioridad:

**09.08.2013 EP 13179902**

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

**19.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEN ADEL, RUDI y  
PACHA, FAKHRUDDIN ESMAIL**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 664 362 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

Proceso para la producción de un gránulo de detergente, gránulo de detergente y composición de detergente que comprende dicho gránulo

5

**Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los polvos detergentes, en especial, los polvos detergentes para el lavado de la ropa, y a su producción. Más en particular, se refiere, en un primer aspecto, a un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma. En un segundo aspecto, la invención se refiere a un gránulo de detergente que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que puede obtenerse mediante dicho proceso. En un tercer aspecto, la invención se refiere a composiciones de detergente que comprenden dichos gránulos.

10

15

**Antecedentes**

Esta invención se refiere a la producción de gránulos de detergente que comprenden un sistema de tensioactivo que produce un lavado eficaz. En particular, la invención se refiere a un proceso para producir tales gránulos mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa.

20

Se conoce bien la preparación de productos de detergentes granulares o polvos mediante el secado por pulverización de suspensiones acuosas. Tales procesos comprenden las etapas de preparar una suspensión acuosa que comprende de desde el 20 hasta el 60% en peso de agua, seguido por atomizar la suspensión a alta presión para formar gotas y luego secarlas en una torre de secado por pulverización a contracorriente. Las temperaturas típicas de entrada y salida de la torre son de entre 250-400°C y 80-120°C, respectivamente.

25

Por ejemplo, el documento EP-A-1914297 divulga un proceso para la preparación de un polvo detergente secado por pulverización que tiene una densidad aparente de 426 g/l o menos, donde el polvo detergente secado por pulverización comprende un tensioactivo detergente aniónico, y desde el 0% hasta el 10% en peso de un adyuvante de zeolita y desde el 0% hasta el 10% en peso de un adyuvante de fosfato, y donde el proceso comprende la etapa de:

30

(a) preparar una suspensión acuosa adecuada para el secado por pulverización que comprende desde el 30% hasta el 60% en peso de agua y desde el 40% hasta el 70% en peso de un material no acuoso, donde el material no acuoso comprende un componente inorgánico y un componente orgánico, donde la razón en peso del componente inorgánico con respecto al componente orgánico está en el intervalo de desde 0,3:1 hasta 5:1; y

35

(b) pulverizar la suspensión en una torre de secado por pulverización, donde la temperatura de la suspensión cuando ingresa en la torre de secado por pulverización está en el intervalo de desde 65°C hasta 140°C, y donde la temperatura del aire de salida de la torre de secado por pulverización está en el intervalo de desde 70°C hasta 120°C, y donde el material no acuoso comprende tensioactivo aniónico, carboxilato polimérico y sal de carbonato.

40

El documento EP-A-221776 describe un proceso para la producción de un polvo poroso y sin fosfato adecuado para su uso como base para una composición de detergente granular o un componente de la misma y capaz de absorber y retener cantidades sustanciales de componentes detergentes líquidos o licuables en forma líquida, proceso que comprende las etapas de (i) preparar una suspensión acuosa que comprende carbonato de sodio, y que opcionalmente también comprende sulfato de sodio, (ii) secar la suspensión para formar un polvo, caracterizándose el proceso porque la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) sulfato de sodio es de al menos el 20% en peso basándose en el polvo secado, y la razón en peso de carbonato de sodio con respecto a sulfato de sodio (cuando está presente) en la suspensión es de al menos 0,37:1, y se incorpora en la suspensión desde el 0,1 hasta el 60 por ciento en peso, basándose en la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) sulfato de sodio en el polvo secado, de un modificador del crecimiento de cristales que es un policarboxilato polimérico no más tarde que el carbonato de sodio, mediante lo cual el carbonato de sodio monohidratado de crecimiento de cristales modificado y/o Burkeita de crecimiento de cristales modificado se forman en la suspensión.

45

50

55

Estos procesos pueden usarse ventajosamente para preparar polvos detergentes secados por pulverización que tienen una baja densidad aparente y un bajo contenido de tensioactivos aniónicos. Sin embargo, resulta difícil preparar polvos detergentes que tengan un contenido de detergente aniónico del 40% en peso o más. Un aumento adicional del contenido de detergente aniónico conduce a una mala velocidad de secado debido al elevado contenido de humedad de la suspensión de alrededor del 40-50% en peso. Las altas temperaturas de secado necesarias para secar el exceso de agua cuestan energía extra y pueden provocar incendios en la torre y/o los ciclones de secado. Las suspensiones acuosas de detergente altamente aniónicas también pueden provocar desbordamiento y presentar problemas de transporte debido a la aireación y a la muy alta viscosidad.

60

65

Los polvos detergentes altamente aniónicos resultantes tienen habitualmente una baja densidad aparente y son

difíciles de manipular y almacenar y tienen mayores costes de embalaje.

Además, el secado por pulverización es un proceso que consume gran cantidad de energía y sería interesante desde el punto de vista medioambiental mejorar la tecnología actual para la fabricación de detergentes en este sentido. Los aspectos medioambientales de los procesos de fabricación de detergentes se consideran importantes, no sólo por los fabricantes sino también por los consumidores, los cuales están cada vez más interesados en la sustentabilidad de nuestras actividades económicas.

Por tanto, un primer objeto de la presente invención es proporcionar un proceso más eficaz en cuanto a la energía para preparar gránulos de detergente secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico por encima del 40% en peso o más, que no presentan las desventajas anteriores. En particular, los gránulos de detergente deberían tener buenas propiedades de polvo.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso más eficiente en el consumo de energía para preparar polvos detergentes (para el lavado de la ropa) secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico por encima del 40% en peso o más que no presentan las desventajas anteriores.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que los gránulos de detergente secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico por encima del 45% en peso o más pueden prepararse a partir de una suspensión que comprende  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mediante lo cual la razón molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está en el intervalo de 1:3,3 a menos de 1:1,3, y mediante lo cual se forma la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Por tanto, estos y otros objetos pueden lograrse mediante el proceso según la invención, que comprende las etapas de (i) neutralizar un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) añadir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para formar una suspensión y (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo, mediante lo cual la razón molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está en el intervalo de 1:3,3 a menos de 1:1,3, y mediante lo cual se forma la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , y mediante lo cual la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.

### Definición de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma, que comprende las etapas de (i) neutralizar un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) añadir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para formar una suspensión y (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo, mediante lo cual la razón molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está en el intervalo de 1:3,3 a menos de 1:1,3, y mediante lo cual se forma la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  y mediante lo cual la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma, que comprende:

(i) sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), jabón y mezclas de los mismos, y

(ii) la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$

que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de detergente que comprende los gránulos según la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

El primer aspecto de la presente invención es un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma. En una primera etapa de este proceso, un precursor de tensioactivo aniónico se neutraliza con una fuente de álcali para formar una pasta de tensioactivo. El precursor de tensioactivo aniónico es un precursor de ácido de un tensioactivo no jabonoso aniónico que, cuando reacciona con una fuente de álcali, se neutralizará para formar una sal del tensioactivo aniónico.

Se prefieren precursores de tensioactivo aniónico en forma líquida bombeable. El precursor de tensioactivo aniónico se selecciona preferiblemente de ácido alquilbencenosulfónico lineal, ácido graso y mezclas de los mismos. El ácido alquilbencenosulfónico lineal también se denomina ácido de LAS y HLAS. El ácido de LAS produce el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) correspondiente tras la neutralización. Preferiblemente, el tensioactivo aniónico no jabonoso LAS tiene una longitud de cadena alquilo de C8-18, más preferiblemente, C10-16 y lo más preferiblemente C12-14.

- 5 Los jabones formados por la neutralización de ácidos carboxílicos o ácidos grasos pueden usarse como tensioactivos aniónicos secundarios mezclados con los tensioactivos aniónicos no jabonosos. Ácidos carboxílicos preferidos son ácidos grasos con 12-18 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácidos grasos de aceite de coco, aceite de palma, palmiste y sebo. Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, de cadena recta o ramificada. Pueden usarse mezclas de ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden usarse a niveles de hasta el 30% en peso basándose en el precursor de tensioactivo aniónico.
- 10 Los precursores de tensioactivo aniónico (o mezcla de precursores de tensioactivos) pueden usarse en una forma parcialmente preneutralizada sin una pérdida completa de los efectos ventajosos de la invención. De hecho, el ácido tensioactivo es entonces una mezcla de ácido tensioactivo con tensioactivo no jabonoso aniónico neutralizado.
- 15 Los precursores de tensioactivos aniónicos pueden añadirse mezclados con otros componentes. Componentes adecuados son tensioactivos aniónicos neutralizados, por ejemplo, las sales de semiésteres de ácido alquil y/o alqueniilsulfúrico (es decir, los productos de sulfatación de alcoholes primarios) que proporcionan sulfatos de alquilo y/o alqueniilo tras la neutralización. Entre tales tensioactivos aniónicos no jabonosos se encuentra el sulfato de alcohol primario (PAS), en especial, PAS que tiene una longitud de cadena de C10-22, preferiblemente, C12-14. En particular, se desea PAS de coco.
- 20 Otros ácidos de tensioactivos adecuados incluyen los ácidos alfa-olefinsulfónicos, ácidos olefinsulfónicos internos, ácidos sulfónicos de ésteres de ácidos grasos y ácidos sulfónicos primarios. También es posible usar combinaciones de ácidos tensioactivos, tal como resultará evidente para los expertos en la técnica.
- 25 Entre los demás componentes, además de los ácidos grasos y el tensioactivo aniónico neutralizado ya comentados, el componente adicional más importante que puede añadirse como líquido con el precursor de tensioactivo es el tensioactivo no iónico. Éste se añade normalmente al ácido de tensioactivo para reducir la viscosidad y permitir añadirlo a una menor temperatura.
- 30 Los tensioactivos no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen los etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente, los alcoholes alifáticos C8-C20 etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 50, preferiblemente de 1 a 20, moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquiltoluenosulfonatos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Tal como ya se ha comentado, el tensioactivo aniónico neutralizado puede mezclarse con el ácido de tensioactivo. Esto puede ofrecer la ventaja de aumentar el rendimiento del proceso global.
- 35 Otros aditivos líquidos que pueden añadirse con el precursor de tensioactivo aniónico, o añadirse como corriente(s) líquida(s) separada(s), incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, e hidrotropos, tales como ácido para-toluenosulfónico.
- 40 La fuente de álcali que reacciona con el precursor de tensioactivo aniónico puede ser cualquier fuente de álcali adecuada, en forma líquida o sólida. Ejemplos son disoluciones de hidróxido de metal alcalino acuosas, preferiblemente disoluciones de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Se prefieren especialmente disoluciones de hidróxido de sodio acuosas concentradas a aproximadamente el 50% en peso. La cantidad de agua debe mantenerse al mínimo, porque el agua tenderá a evaporarse en la posterior etapa de secado por pulverización. Por otro lado, no debe ser tan baja que la pasta tensioactivo neutralizada sea demasiado viscosa para manipular.
- 45 El carbonato de sodio puede ser de cualquier tipo. Se ha descubierto que la ceniza de sosa ligera sintética es especialmente preferida; la ceniza de sosa pesada natural es intermedia, mientras que la ceniza de sosa granular sintética es la materia prima menos preferida.
- 50 La pasta tensioactivo se prepara, preferiblemente, en una mezcladora con agitación dotada de una bobina de vapor abierta para calentar la masa hasta una temperatura de aproximadamente 35-40°C. La reacción de neutralización entre el precursor de tensioactivo aniónico y la fuente de álcali produce una pasta tensioactivo concentrada, que tiene preferiblemente un contenido de sólidos que oscila entre el 60 y el 80% en peso. El calor de la neutralización provoca que la temperatura aumente de desde aproximadamente 35-40°C hasta aproximadamente 75-80°C, donde se mantiene. Es beneficioso permitir un tiempo adicional de unos cuantos minutos para garantizar la neutralización total.
- 55 En una segunda etapa del proceso, se añaden sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a la pasta de tensioactivo para formar una suspensión. No se cree que el orden de adición sea esencial.
- 60 La suspensión comprende además un polímero de policarboxilato. Por ejemplo, puede bombearse copolímero de policarboxilato y silicato alcalino a la mezcladora con una mayor velocidad de agitación que mejora la fluidez de la masa total. Se usan favorablemente silicatos de metales alcalinos que tienen una razón  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , donde M es un ion de sodio, de desde 1,5 hasta 3,3, preferiblemente, desde 1,8 hasta 2,6.
- 65

5 Entre los polímeros de policarboxilato, se usan ventajosamente poliaspartatos y poli(ácido aspártico) debido a su biodegradabilidad. Los policarboxilatos poliméricos se usan en cantidades de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,2 hasta el 5% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 5% en peso, basándose en la cantidad total de carbonato de sodio. Sin embargo, pueden estar presentes mayores niveles de polímero, por ejemplo, hasta el 30% en peso basándose en el carbonato de sodio, en los gránulos de detergente de la invención, o composiciones totales que comprenden los gránulos de detergente de la invención, por otros motivos, por ejemplo, adyuvancia, estructuración o antirredeposición.

10 El polímero de policarboxilato tiene, preferiblemente, un peso molecular de al menos 1.000, ventajosamente, de desde 1.000 hasta 300.000, en particular, desde 1.000 hasta 250.000. Se prefieren especialmente policarboxilatos que tienen un peso molecular de desde 10.000 hasta 70.000. Todos los pesos moleculares citados en el presente documento son los proporcionados por los fabricantes.

15 Policarboxilatos preferidos son homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico o ácido maleico. Son de especial interés poliacrilatos y copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico. Los polímeros adecuados, que pueden usarse solos o en combinación, incluyen los siguientes:

20 Sales de poli(ácido acrílico) tales como poli(acrilato de sodio), por ejemplo, Versicol (marca comercial) E5 E7 y E9 de Allied Colloids, pesos moleculares promedio de 3.500, 27.000 y 70.000; Narlex (marca comercial) LD 30 y 34 de National Adhesives and Resins Ltd., pesos moleculares promedio de 5.000 y 25.000, respectivamente; y la línea Sokalan (marca comercial) PA de BASF, peso molecular promedio de 250.000; copolímeros de etileno/ácido maleico, por ejemplo, la serie EMA (marca comercial) de Monsanto; copolímeros de metil vinil éter/ácido maleico, por ejemplo, Gantrez (marca comercial) AN119 de GAF Corporation; copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, por ejemplo, Sokalan (marca comercial) CP5 de BASF.

30 Un segundo grupo de polímeros de policarboxilato comprende poli(ácidos aspárticos) y poliaspartatos. El poliaspartato es un biopolímero sintetizado del ácido L-aspártico, un aminoácido natural. Debido, en parte, a los grupos carboxilato, el poliaspartato tiene propiedades similares al poliacrilato. Un tipo de poliaspartato preferido es el poliaspartato térmico o TPA. Éste tiene el beneficio de ser productos biodegradables a ambientalmente inocuos, tales como el dióxido de carbono y el agua, lo cual evita la necesidad de eliminar el TPA durante el tratamiento de aguas residuales y su desecho en vertederos. El TPA puede prepararse calentando en primer lugar ácido aspártico hasta temperaturas por encima de 180°C para producir polisuccinimida. Luego, se abre el anillo de polisuccinimida para formar poliaspartato. Como el anillo puede abrirse de dos maneras posibles, se observan dos enlaces de polímero, un enlace [alfa] y un enlace [beta].

35 Pueden usarse, si se desea, mezclas de dos o más polímeros, en el proceso y en composiciones de los gránulos de detergente de la invención.

40 En una tercera etapa del proceso de la invención, la suspensión obtenida se seca por pulverización para formar un gránulo, mediante lo cual la razón molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de sodio está en el intervalo de 1:3,3 a menos de 1:1,3 y mediante lo cual se forma la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se cree que la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  contribuye de un modo favorable a la elevada área superficial específica ("ASE") de los gránulos, lo que a su vez les permite portar componentes líquidos tales como ácido graso/combinaciones no iónicas.

45 Las temperaturas típicas de entrada y salida de la torre del proceso de secado por pulverización son de desde 250-400°C hasta 80-120°C, respectivamente.

#### 50 El gránulo de detergente

Un segundo aspecto de la presente invención es un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o un componente de la misma. Los gránulos tienen un área superficial específica relativamente alta, lo cual los hace adecuados como portador para absorber componentes líquidos tales como tensioactivos no iónicos o combinaciones de tensioactivos no iónicos/ácido graso.

El gránulo según la invención comprende:

- 60 (i) la sal de metal alcalino de un detergente no jabonoso, jabón y mezclas de los mismos, y  
 (ii) la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$

y puede obtenerse mediante el proceso según la invención. Preferiblemente, la sal de metal alcalino de un detergente no jabonoso es sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).

65 El gránulo de detergente secado por pulverización de la invención es un sólido particulado con una densidad

aparente en el intervalo de 350 a 800 g/litro. La distribución del tamaño de partícula es generalmente tal que al menos el 50% en peso, preferiblemente, al menos el 70% en peso, y más preferiblemente, al menos el 85% en peso, de las partículas son menores de 1.700 micrómetros, y el nivel de finos es bajo. En general, se ha descubierto que no es necesario un tratamiento adicional para eliminar las partículas de gran tamaño o finos.

5 El gránulo de detergente secado por pulverización se caracteriza además por su área superficial específica, medida por adsorción de nitrógeno. El área superficial específica ("ASE") de los gránulos se mide por absorción de nitrógeno según la norma ASTM D 3663-78 basándose en el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) descrito en J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). Se usó un analizador de área superficial Gemini modelo 2360 (disponible de  
10 Micromeritics Instrument Corp. de Norcross, Ga). El gránulo de detergente secado por pulverización tiene un área superficial específica (ASE) de 5 m<sup>2</sup>/g o mayor, preferiblemente, 8 m<sup>2</sup>/g o mayor, incluso más preferiblemente, 10 m<sup>2</sup>/g o mayor.

15 El gránulo obtenido tiene, en general, excelentes propiedades de flujo, baja compresibilidad y escasa tendencia al apelmazamiento. Los gránulos de detergente particulados que son el resultado directo del proceso de secado por pulverización tienen un contenido de tensioactivo aniónico de más del 45% en peso. No es necesario un auxiliar de granulación tal como zeolita, aunque es posible usarlos. Es posible lograr niveles excepcionalmente altos de tensioactivo aniónico en el gránulo. Por ejemplo, puede incorporarse más del 50% en peso, o sobre el 50% en peso de tensioactivo aniónico en el gránulo de detergente. Se prefiere que el tensioactivo aniónico comprenda menos del  
20 10% en peso de jabón basándose en el tensioactivo aniónico total en el gránulo de detergente.

Los gránulos de detergente también pueden comprender agua en una cantidad del 0 al 8% y preferiblemente del 0 al 4% en peso de los gránulos. Los gránulos de detergente obtenidos del proceso son estables durante el almacenamiento a altos niveles de humedad. Por tanto, pueden usarse en una amplia gama de productos  
25 detergentes.

Deseablemente, los gránulos de detergente tienen una razón de aspecto que no supera dos y más preferiblemente son generalmente esféricos para reducir la segregación de otras partículas en una composición de detergente en polvo formulada y para mejorar el aspecto visual del polvo.

30 La presencia de la sal doble Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puede detectarse utilizando técnicas de difracción de rayos X que se conocen en la técnica. La difracción de rayos X (XRD) es un método analítico no destructivo para medir los ángulos e intensidades de difracción característicos a partir de materia ordenada periódicamente (material cristalino). La intensidad y las distribuciones espaciales de los rayos X dispersados forman un diseño de difracción específico, que es la "huella" de la muestra y que puede usarse para la evaluación cualitativa y cuantitativa, cálculo del valor d y la  
35 determinación del tamaño de las unidades cristalinas defectos por la forma del pico y el polimorfismo.

#### La composición de detergente

40 Un tercer aspecto de la presente invención es una composición de detergente, especialmente, una composición de detergente para el lavado de la ropa, que comprende los gránulos según la presente invención.

Los gránulos de detergente secados por pulverización de la presente invención pueden usarse como tales, pero también pueden suplementarse con otros componentes detergentes, componentes o aditivos para formar una  
45 composición de detergente completa. Los gránulos de detergente pueden mezclarse con todo aquello normalmente utilizado en las formulaciones de detergentes. Pueden combinarse en seco con materiales sólidos y pueden tener ventajosamente líquidos adicionales añadidos a los mismos, usando su capacidad portadora de líquido sobrante. Es especialmente ventajoso añadir niveles convencionales, o incluso superiores a los convencionales, de perfume de esta manera.

50 También pueden usarse otros tipos de tensioactivo no jabonoso, por ejemplo, tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos, anfóteros o semipolares, con los gránulos, si se desea. Están disponibles muchos compuestos activos de detergente adecuados y se describen en la bibliografía, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

55 También puede estar presente jabón, para proporcionar control de la espuma y detergencia y poder de adyuvante adicional. La composición totalmente formulada puede comprender hasta el 8% en peso de jabón.

60 Las composiciones de detergente totalmente formuladas que incluyen los gránulos de detergente preparados mediante el proceso de la invención pueden contener cantidades convencionales de otros componentes detergentes, por ejemplo, blanqueadores, enzimas, potenciadores de la espuma o controladores de la espuma según sea apropiado, agentes antirredeposición tales como polímeros celulósicos; agentes antiincrustación, perfumes, tintes, tintes de sombreado, agentes que fluorescen, silicato de sodio; inhibidores de la corrosión que incluyen silicatos; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio, enzimas; partículas de color; controladores de la  
65 espuma; y compuestos suavizantes de materiales textiles. Preferiblemente, la composición de detergente comprende además un sistema de blanqueador, más preferiblemente TAED/percarbonato.

El gránulo de detergente puede mezclarse, si se desea, con otros adyuvantes orgánicos o inorgánicos, normalmente suministrados en forma de gránulos ya sea de adyuvante puro o mezclas de adyuvante y otros componentes.

5 Adyuvantes orgánicos especialmente preferidos son polímeros acrílicos, más especialmente, copolímeros acrílico/maleico, adecuadamente usados en cantidades de desde el 0,5 hasta el 15% en peso, preferiblemente, desde el 1 hasta el 10% en peso. Tales polímeros también pueden cumplir la función de polímero modificador del hábito.

10 Los gránulos de detergente de la presente invención se denominan a continuación en el presente documento polvo de base. Pueden mezclarse con otro polvo obtenido de cualquier proceso de producción de detergente convencional que incluya secado por pulverización o procesos que no son de secado por pulverización. Como los gránulos de detergente producidos mediante la presente invención pueden mezclarse con otros polvos, se obtiene un grado significativo de flexibilidad en la formulación y el nivel de material activo en la composición totalmente formulada  
15 puede ser muy alto sin un aumento innecesario de los niveles de adyuvante.

La cantidad total de tensioactivo presente en la composición de detergente totalmente formulada es adecuadamente de desde el 15 hasta el 70% en peso, aunque pueden emplearse cantidades fuera de este intervalo, según se desee.

20 Los gránulos de detergente pueden formar, normalmente, de desde el 30 hasta el 100% en peso de una composición de detergente totalmente formulada final. Normalmente, la composición de detergente totalmente formulada que incorpora los gránulos de detergente producidos por el proceso de la invención puede comprender desde el 15 hasta el 60% en peso, preferiblemente, del 20 al 50% en peso de tensioactivo aniónico, derivándose  
25 este tensioactivo aniónico, en totalmente o en parte, del producto granular del proceso de secado por pulverización. Además, la composición de detergente totalmente formulada puede comprender de desde el 0 hasta el 35% en peso de tensioactivo no iónico, y desde el 0 hasta el 5% en peso de jabón de ácido graso.

30 Las composiciones de detergente totalmente formuladas que comprenden otros componentes y los gránulos de detergente producidos según la invención tienen preferiblemente una densidad aparente de aproximadamente 350 a 750 g/l, más preferiblemente, de al menos 450 g/litro.

35 Las composiciones de detergente totalmente formuladas también pueden incluir otros componentes sólidos deseados para la inclusión en el polvo detergente, por ejemplo, agentes que fluorescen; polímeros de policarboxilato; agentes antirredeposición, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio; o cargas tales como sulfato de sodio, tierra de diatomeas, calcita, caolín o bentonita. En una realización preferida, la composición de detergente totalmente formulada comprende además un agente que fluoresce, preferiblemente a un nivel del 0,05 al 0,5% en peso.

40 Si se desea, los tensioactivos sólidos particulados, por ejemplo, sulfonato de alquilbenceno y/o sulfato de alquilo en forma de polvo, pueden formar parte de la carga de sólidos en la mezcladora para aumentar adicionalmente el nivel de actividad del tensioactivo en el gránulo, sin embargo, se prefiere producir todo el tensioactivo aniónico mediante secado por pulverización.

45 El proceso no es, generalmente, sensible al tipo de mezcladora utilizada, siempre y cuando se aplique un mezclado intensivo. Se ha encontrado que para obtener todas las ventajas de la invención, puede ser ventajoso el uso de una mezcladora con una acción cortante.

50 Preferiblemente, el mezclado se lleva a cabo en una mezcladora que tiene y que usa tanto una acción de agitación como una acción de corte, lo más preferiblemente, estas acciones se podrán utilizar por separado, tal como se describe más adelante. La acción de corte es la acción cortante preferida. Esto puede lograrse ventajosamente mediante la elección de una mezcladora que sea una mezcladora/granuladora de alta velocidad que tenga tanto una acción de agitación como una acción de corte. Preferiblemente, la mezcladora/granuladora de alta velocidad tiene una agitadora rotativa y elementos cortantes que pueden hacerse funcionar independientemente uno de otro, y a  
55 velocidades cambiables o variables por separado.

Una mezcladora de este tipo es capaz de combinar una entrada de agitación de alta energía con una acción de corte, pero también puede usarse para proporcionar otros regímenes de agitación más suaves con o sin la cuchilla en funcionamiento. Se prefiere una mezcladora Lödige; son deseables cuchillas de eje vertical u horizontal para una  
60 carga de tensioactivo aniónico alta. También se prefieren mezcladoras de tipo Fukae FS-G fabricadas por Fukae Powtech Co. Ltd., Japón; este aparato se presenta esencialmente en forma de recipiente en forma de tazón al cual se accede a través de un orificio superior, dotado cerca de su base de una agitadora que tiene un eje sustancialmente vertical y una cuchilla ubicada en una pared lateral. El agitador y la cuchilla pueden hacerse funcionar de manera independiente uno de otro, y a velocidades variables por separado. El recipiente puede  
65 enfriarse.

Otras mezcladoras consideradas adecuadas para su uso en el proceso de la invención son la serie VG-C de Fuji (marca comercial) de Fuji Sangyo Co., Japón; y Roto (marca comercial) de Zanchetta & Co srl, Italia.

5 Aún otra mezcladora que es adecuada para su uso en el proceso de la invención es la mezcladora discontinua de la serie Lödige (marca comercial) FM de Morton Machine Co., Ltd., Escocia. Esta difiere de las mezcladoras mencionadas anteriormente en que su agitador tiene un eje horizontal. La cuchilla Z y las mezcladoras sigma (Winkworth machinery limited) son mezcladoras adecuadas que tienen una acción cortante.

10 La invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. En los ejemplos, se mide la densidad aparente (DA), el caudal dinámico (DFR) y la prueba de compresión no confinada (PCN) según el siguiente protocolo de prueba conocido.

Densidad aparente (DA)

15 Las propiedades de densidad aparente de la presente memoria descriptiva se miden mediante un método según la norma JIS K 3362.

Caudal dinámico (DFR)

20 También se denomina caudal. El flujo de polvo puede cuantificarse por medio del caudal dinámico (DFR) en ml/s, medido por medio del siguiente procedimiento. El aparato utilizado está compuesto por un tubo de vidrio cilíndrico que presenta un diámetro interno de 40 mm y una longitud de 600 mm. El tubo se sujeta por medio de una abrazadera en una posición tal que su eje longitudinal es vertical. Su extremo inferior termina en un cono plano de poli(cloruro de vinilo) que presenta un ángulo interno de 15° y un orificio de salida inferior de 22,5 mm de diámetro.  
25 Un primer sensor de haz se ubica a 150 mm por encima de la salida, y un segundo sensor de haz se ubica a 250 mm por encima del primer sensor.

30 Para determinar el caudal dinámico de una muestra de polvo, el orificio de salida se cierra temporalmente, por ejemplo cubriéndolo con una pieza de cartulina, y el polvo se vierte a través de un embudo en la parte superior del cilindro hasta que el nivel de polvo sea aproximadamente 10 cm más alto que el sensor superior; un separador entre el embudo y el tubo garantiza que el llenado sea uniforme. Entonces, se abre la salida y se mide electrónicamente el tiempo t (segundos) que tarda el nivel de polvo en descender del sensor superior al sensor inferior. La medición normalmente se repite dos o tres veces y se toma un valor promedio. Si V es el volumen (ml) del tubo entre los sensores superior e inferior, el caudal dinámico DFR (ml/s) se obtiene mediante la siguiente ecuación:

35

$$DFR = \frac{V}{t} \quad \text{ml/s}$$

Prueba de compresión no confinada (PCN)

40 En esta prueba, el polvo recién producido se comprime para dar una masa compacta y se mide la fuerza requerida para romper la masa compacta. El polvo se carga en un cilindro y se nivela la superficie. Se coloca un disco de plástico de 50 g por encima del polvo y coloca un émbolo de 10 kg de peso lentamente por encima del disco y se permite que permanezca en esa posición durante 2 minutos. Luego se retiran el peso y el émbolo, y se retira cuidadosamente el cilindro del polvo para dejar un cilindro de polvo en posición vertical libre con el disco de plástico de 50 g sobre el mismo. Si la masa compacta no se rompe, se coloca un segundo disco de plástico de 50 g sobre el primero y se deja durante aproximadamente diez segundos. Luego, si la masa compacta sigue sin romperse, se añade un disco de 100 g a los discos de plástico y se deja durante diez segundos. Luego, se aumenta el peso con incrementos de 0,25 kg en intervalos de 10 segundos hasta que la masa compacta colapsa. Se observa el peso total (p) necesario para efectuar el colapso.

50

La cohesión de un polvo se clasifica mediante el peso (p) tal como sigue:

P < 1,0 kg Buen flujo.

55

1,0 kg < P < 2,0 kg flujo moderado.

2,0 kg < P < 5,0 kg Cohesivo.

60

5,0 kg < P Muy cohesivo.

**Ejemplos**

Ejemplo 1

## ES 2 664 362 T3

Se preparó una suspensión acuosa en una mezcladora con agitación dotada de una bobina de vapor abierta para calentar la masa. Se prepararon 2.500 kg de una suspensión, siguiendo las siguientes etapas.

5 Se dosificó en la mezcladora una carga compuesta por agua limpia (610 kg) y disolución de sosa cáustica (206 kg) con una pureza del 50% y se calentó hasta una temperatura de 40-40°C. Tras esta etapa, se dosificó gradualmente una cantidad previamente pesada (774 kg) de ácido alquilbencenosulfónico de calidad comercial a lo largo de un período de 3-4 minutos con agitación continua para formar una pasta neutralizada. Se dejó un tiempo adicional de 2 minutos para garantizar la finalización de la reacción de neutralización. Se bombearon silicato alcalino precalentado (179 kg) y copolímero (121 kg) a la mezcladora con una velocidad de agitación aumentada para mejorar la fluidez de la masa total. En esta fase, puede preferirse mantener la temperatura a 75-80°C mediante el uso de vapor en una bobina abierta. Tras esta etapa, se cerró la válvula de vapor y se dosificó sulfato de sodio (212 kg)/carbonato de sodio (378 kg) junto con los componentes minoritarios (agente que fluoresce, 1,5 kg, y carboximetilcelulosa de sodio (SCMC) 17,2 kg) por medio de un transportador de tornillo ajustado para dosificar a lo largo de un período de 2-3 minutos y se elevó la velocidad de agitación hasta 70-75 rpm. Cuando se dosificaron sólidos, se introdujeron cerca de las cuchillas del agitador para evitar la acumulación sobre la pared o la formación de grumos. En ejemplos diferentes, los sólidos se dosificaron en secuencias diferentes para promover la formación de fases cristalinas después de tener el debido cuidado para garantizar que se lograba una buena dispersión/disolución. Se permitió una etapa de mezclado final durante otros 2 minutos y luego se descargó la masa mezclada en el tanque de contención para una posterior operación en la torre de secado por pulverización.

20 En todos los ejemplos, se calculó la hoja de carga anterior para varias formulaciones y se usó para producir las suspensiones. Se transportaron las suspensiones mediante una bomba de baja presión, molino Reitz/separador magnético y luego la bomba HP. Se pulverizó la suspensión en una secadora por pulverización de 2,5 de diámetro mediante el uso de dos boquillas del sistema de pulverización para lograr una velocidad de producción deseada de 1100-1200 kg/h de suspensión a presiones de 25 bar. La torre se calentó mediante aire caliente mantenido a 25 temperaturas de 270-290°C en modo a contracorriente y se recogió el polvo secado en la parte inferior de la torre. Se controló el contenido de humedad del polvo (CHP) en el intervalo del 2 al 3% y se requirieron pequeñas variaciones en la temperatura del aire de entrada para mantener las condiciones en estado estacionario.

Base secada por pulverización	50%	50%
	Modificado	
Componentes	%	%
Na-LAS	50,00	50,00
Silicato	5,00	5,00
Copolímero Sokalan CP5	3,00	3,00
Ceniza de sosa	23,00	19,00
Sulfato de sodio	14,20	18,20
SCMC	0,75	0,75
CBSX	0,09	0,09
Humedad	3,00	3,00
Impurezas	1,19	1,19
Total	100,0	100,0
Razón activo/silicato	10,00	10,00
Razón activo/polímero	16,7	16,7
Razón orgánico/inorgánico	1,28	1,28
Carga evaporativa/AD	1,06	1,06
Agua añadida/ton. de base	3,82	3,82
Razón molar sulfato con respeto a carbonato	0,46	0,72

## ES 2 664 362 T3

Se examinaron las propiedades del polvo tal como se facilita a continuación y se pulverizó una combinación adicional de tensioactivo no iónico/ácido graso sobre el polvo base de la torre (indicado por % de activo cargado) para dar un producto detergente con excelentes propiedades de polvo.

5

	Polvo base con AD del 50%			
	Caudal de NI/FA		Sin NI/FA	
<b>Caudal</b>	<b>36 kg/h</b>	<b>45 kg/h</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
DA (g/l)	333	313	377	384
VFD (ml/s)	109	116	91	83
PCN (g)	450	1250	200	200
VCT (%)	28	38	13	16
CHP (%)	3,33	3,66	1,43	2,43

% activo cargado: 7,0% máximo

### Ejemplo 2

- 10 También se examinaron estos polvos base del ejemplo 1 para determinar la presencia de fases cristalinas. Usando la máquina D8 Discover de Bruker-AXS, se obtuvieron los valores d de las líneas de difracción de las muestras y a partir de las mismas se identificaron los compuestos cristalinos.

Materiales y métodos:

15

Theta 1	2θ (5 – 55°)
Theta 2	4.500
Phi (sólo transmisión)	10.000/25.000/40.000
Sesgo del detector (kV / mA)	-
Tiempo (s)	40 / 40
Colimador (mm)	150
Distancia del detector (cm)	0,3 (monocap)
Ánodo del tubo	25
Archivo SLM utilizado	Cu
	Detergent.slm

Los resultados se facilitan en la siguiente tabla:

Presencia de compuestos cristalinos en polvos base

20

Muestra	Burkeita	Carbonato-sulfato de sodio(equimolar)	Sulfato de sodio	Carbonato de sodio	Zeolita 4A
AD del 50%	-	+	+	-	+
AD del 50%	-	+	+	-	+
AD del 25%	+	-	+	-	+

“+” indica la presencia de un compuesto cristalino.

“-” indica que un compuesto cristalino, de estar presente, está por debajo del límite de detección del método de XRD utilizado.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma, que comprende las etapas de (i) neutralizar un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) añadir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para formar una suspensión y (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo, mediante lo cual la razón molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está en el intervalo de 1:3,3 a menos de 1:1,3, y mediante lo cual se forma la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , y mediante lo cual la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el precursor de tensioactivo aniónico se selecciona de ácido de sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), ácido graso y mezclas de los mismos.
3. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el precursor de tensioactivo aniónico es ácido de LAS.
4. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la suspensión comprende silicato amorfo.
5. Proceso según la reivindicación 1, en el que el polímero se selecciona de homopolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico y fosfinatos acrílicos.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero es poli(acrilato de sodio).
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el policarboxilato polimérico tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 1.000 hasta 250.000, preferiblemente, dentro del intervalo de desde 3.000 hasta 100.000.
8. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el gránulo se caracteriza por tener un área superficial específica de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  o más, preferiblemente, de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  o más, incluso más preferiblemente, de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  o más.
9. Gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más del 45% en peso de un tensioactivo aniónico y que es adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma, que comprende:
- (i) una sal de metal alcalino de un detergente no jabonoso, jabón y mezclas de los mismos, y
- (ii) la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
- que puede obtenerse mediante el proceso según cualquier reivindicación anterior.
10. Gránulo de detergente según la reivindicación 9, en el que el detergente no jabonoso es sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).
11. Gránulo de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, caracterizado porque tiene un área superficial específica de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  o más, preferiblemente, de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  o más, incluso más preferiblemente, de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  o más.
12. Gránulo de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, caracterizado porque el nivel de tensioactivo aniónico en el gránulo es mayor del 50% en peso y preferiblemente incluso mayor del 60% en peso.
13. Composición de detergente que comprende los gránulos según una cualquiera de las reivindicaciones 9-12.
14. Composición de detergente según la reivindicación 13, que comprende además jabón y/o tensioactivo no iónico.
15. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que comprende además perfume.