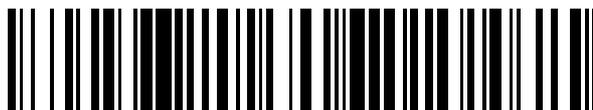


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 599**

51 Int. Cl.:

C11D 11/02	(2006.01)
C11D 1/04	(2006.01)
C11D 1/22	(2006.01)
C11D 3/04	(2006.01)
C11D 3/10	(2006.01)
C11D 17/06	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2013 PCT/EP2013/057340**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160093**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2013 E 13715205 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2841553**

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

30 Prioridad:

27.04.2012 EP 12166002

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2018

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

ES 2 670 599 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 polvos detergentes, especialmente polvos detergentes para 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 al menos un 40 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma. En un segundo aspecto, la invención se refiere a un gránulo de detergente que comprende al menos un 40 % en peso de un tensioactivo aniónico y que es obtenible mediante dicho proceso. En un tercer aspecto, la invención se refiere a composiciones de detergente que comprenden dichos gránulos.

10

15

Antecedentes

La presente invención se refiere a la producción de gránulos de detergente que comprenden un sistema tensioactivo que brinda un lavado eficaz. En particular, la invención se refiere a un proceso para producir dichos gránulos mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa. El documento US 2298650 divulga una composición de detergente en forma de partículas preparada mediante secado por pulverización de una solución o suspensión acuosa que comprende sulfato de sodio y opcionalmente carbonato de sodio, y determinadas sales de ácido sulfónico de hidrocarburos aromáticos alquilados. Es bien conocido preparar productos o polvos detergentes granulares mediante secado por pulverización de suspensiones acuosas. Dichos procesos comprenden las etapas de preparación de una suspensión acuosa que comprende de desde un 20 a un 60 % en peso de agua, seguido de atomización de la suspensión a alta presión para formar gotitas y a continuación secarlas en una torre de secado por pulverización a contracorriente. Las temperaturas típicas de entrada y salida de la torre son de desde 250-400 °C y de 80-120 °C, respectivamente.

20

25

30

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, en el que el polvo detergente secado por pulverización comprende un tensioactivo detergente aniónico y de desde un 0 % a un 10 % en peso de coadyuvante de zeolita y de desde un 0 % a un 10 % en peso de coadyuvante de fosfato, y en el que el proceso comprende la etapa de:

35

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

40

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

45

El documento EP-A-221776 describe un proceso para la producción de un polvo poroso sin fosfato adecuado para su uso como base para una composición de detergente granular o un componente de la misma y que puede absorber y conservar cantidades sustanciales de componentes de detergente líquidos o licuables en forma líquida, comprendiendo dicho proceso las etapas de (i) preparación de una suspensión acuosa que comprende carbonato de sodio, y opcionalmente que comprende también sulfato de sodio, (ii) secado de la suspensión para formar un polvo, estando caracterizado el proceso porque la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) de sulfato de sodio es al menos de un 20 por ciento en peso basado en el polvo seco, la proporción en peso de carbonato de sodio con respecto a sulfato de sodio (cuando está presente) en la suspensión es al menos de 0,37:1, y de desde 0,1 a 60 por ciento en peso, basado en la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) de sulfato de sodio en el polvo seco, de un modificador de crecimiento cristalino que es un policarboxilato polimérico que se incorpora en la suspensión antes que el carbonato de sodio, por lo que se forma o se forman el carbonato de sodio monohidratado modificado con crecimiento cristalino y/o la burkeita modificada con crecimiento cristalino en la suspensión.

50

55

60

Estos procesos se pueden usar ventajosamente para preparar polvos detergentes secados por pulverización que tienen una baja densidad aparente y un bajo contenido de tensioactivos aniónicos. Sin embargo, es difícil preparar polvos detergentes que tengan un contenido de detergente aniónico de un 40 % en peso o más alto. Un aumento adicional en el contenido de detergente aniónico da lugar a una baja tasa de secado debido al alto contenido de humedad de la suspensión de alrededor de un 40-50 % en peso. Las altas temperaturas de secado necesarias para secar el exceso de agua cuestan energía adicional y pueden dar lugar a incidentes de incendio en la torre y/o en los ciclones secos. Las suspensiones de detergente con alto contenido aniónico también pueden provocar

65

desbordamiento y tienen problemas de transporte debido a la aireación y la muy alta viscosidad.

Los polvos detergentes con alto contenido aniónico resultantes tienen habitualmente una baja densidad aparente y son difíciles de manipular y almacenar y tienen costes más altos de envasado.

5 Además, el secado por pulverización es un proceso intensivo en energía y sería interesante desde un punto de vista medioambiental mejorar la tecnología actual de fabricación de detergentes a este respecto. Los aspectos medioambientales de los procesos de fabricación de detergentes se consideran importantes, no solo por los fabricantes, sino también por los consumidores, quienes están cada vez más interesados en la sostenibilidad de nuestras actividades económicas.

10 Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso más eficiente energéticamente para preparar gránulos de detergente secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico de un 40 % en peso o más alto que no tengan los inconvenientes mencionados anteriormente. En particular, los gránulos de detergente deben tener buenas propiedades de polvo.

15 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un proceso más eficiente energéticamente para preparar polvos detergentes (para ropa) secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico de un 40 % en peso o más alto que no tengan los inconvenientes mencionados anteriormente.

20 Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que los gránulos de detergente secados por pulverización que tienen un contenido de detergente aniónico mayor que un 50 % en peso se pueden preparar a partir de una suspensión que comprende Na_2SO_4 y Na_2CO_3 en la que la proporción molar de Na_2SO_4 con respecto a Na_2CO_3 está en el intervalo de 1: 0,9 a 1: 1,3, y por lo que se forma la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$.

25 Así, estos y otros objetivos se pueden lograr mediante el proceso de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de (i) neutralización de un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) adición de Na_2CO_3 y Na_2SO_4 para formar una suspensión y (iii) secado por pulverización de la suspensión obtenida para formar un gránulo, por lo que la proporción molar de Na_2SO_4 con respecto a Na_2CO_3 está en el intervalo de 1: 0,9 a 1: 1,3, y por lo que se forma la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ y por lo que la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.

Definición de la invención

35 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos un 40 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, que comprende las etapas de (i) neutralización de un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) adición de Na_2SO_4 y Na_2CO_3 para formar una suspensión y (iii) secado por pulverización de la suspensión obtenida para formar un gránulo, por lo que la proporción molar de Na_2SO_4 con respecto a Na_2CO_3 está en el intervalo de 1: 0,9 a 1: 1,3, y por lo que se forma la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ y por lo que la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.

40 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más de un 50 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, que comprende:

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

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

50 obtenible mediante el proceso de la presente invención.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de detergente que comprende los gránulos de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

55 El primer aspecto de la presente invención es un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos un 40 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma. En una primera etapa de este proceso, se neutraliza un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali para formar una pasta de tensioactivo. El precursor de tensioactivo aniónico es un precursor ácido de un tensioactivo no jabonoso aniónico que, cuando se hace reaccionar con una fuente de álcali, se neutralizará para formar una sal del tensioactivo aniónico.

65 Son preferentes los precursores de tensioactivos aniónicos en forma líquida, bombeable. El precursor de tensioactivo aniónico se selecciona preferentemente entre ácido alquilbencenosulfónico lineal, ácido graso y mezclas

de los mismos. El ácido alquilbencenosulfónico lineal también se denomina ácido LAS y HLAS. El ácido LAS produce el alquilbencenosulfonato lineal correspondiente (LAS) tras su neutralización. Preferentemente, el tensioactivo aniónico no jabonoso LAS tiene una longitud de cadena alquílica de C8-18, más preferentemente C10-16 y lo más preferentemente C12-14.

5 Los jabones formados por la neutralización de ácidos carboxílicos o grasos se pueden usar como tensioactivos aniónicos secundarios en mezcla con los tensioactivos aniónicos no jabonosos. Los ácidos carboxílicos preferentes 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, ramificados o de cadena lineal.
10 Se pueden usar mezclas de ácidos grasos. Los ácidos grasos se pueden usar en niveles de hasta un 30 % en peso basado en el precursor de tensioactivo aniónico.

Los precursores de tensioactivos aniónicos (o mezcla de precursores de tensioactivos) se pueden usar en forma parcialmente preneutralizada sin pérdida completa de los efectos ventajosos de la invención. En efecto, el ácido tensioactivo es entonces una mezcla del ácido tensioactivo con tensioactivo no jabonoso aniónico neutralizado.

Los precursores de tensioactivos aniónicos se pueden añadir en mezcla con otros componentes. Los componentes adecuados son tensioactivos aniónicos neutralizados, por ejemplo, las sales de semiésteres del ácido sulfúrico alquílico y/o alquenílico (es decir, los productos de sulfatación de alcoholes primarios) que dan sulfatos de alquilo y/o alquenilo tras su neutralización. Entre dichos tensioactivos aniónicos no jabonosos se encuentra el sulfato de alcohol primario (PAS), especialmente PAS que tiene una longitud de cadena de C10-22, preferentemente C12-14. El PAS de coco es particularmente deseable.

25 Otros ácidos tensioactivos adecuados incluyen ácidos sulfónicos de alfa-olefina, ácidos sulfónicos de olefina interna, ácidos sulfónicos de ésteres de ácidos grasos y ácidos sulfónicos primarios. También es posible usar combinaciones de ácidos tensioactivos como será evidente para la persona experta.

Entre los otros componentes, además de los ácidos grasos y el tensioactivo aniónico neutralizado ya analizados, el componente adicional más importante que se puede añadir como líquido con el precursor de tensioactivo es el tensioactivo no iónico. Este se añade típicamente al ácido tensioactivo para reducir la viscosidad para permitirle que se añada a una temperatura más baja.

Los tensioactivos no iónicos adecuados que se pueden usar incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C8-C20 etoxilados con un promedio de desde 1 a 50, preferentemente 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 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen poliglucósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Como ya se ha analizado, el tensioactivo aniónico neutralizado se puede mezclar con el ácido tensioactivo. Esto puede tener la ventaja de aumentar el rendimiento del proceso global.

40 Otros aditivos líquidos que se pueden añadir con el precursor de tensioactivo aniónico, o añadir como corriente(s) líquida(s) separada(s), incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, e hidrotropos, tales como ácido *para*-toluenosulfónico.

45 La fuente de álcali que se hace reaccionar con el precursor de tensioactivo aniónico puede ser cualquier fuente adecuada de álcali, en forma líquida o sólida. Los ejemplos son soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino, preferentemente soluciones de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Son especialmente preferentes las soluciones acuosas concentradas de hidróxido de sodio de aproximadamente un 50 % en peso. La cantidad de agua se debe mantener al mínimo, debido a que el agua se tendrá que secar en la etapa posterior de secado por pulverización. Por otro lado, no debería ser tan baja que la pasta de tensioactivo neutralizada sea demasiado viscosa para manipular.

El carbonato de sodio puede ser de cualquier tipo. Se ha encontrado que la ceniza de sosa ligera sintética es especialmente preferente; la ceniza de sosa densa natural es intermedia, mientras que la ceniza de sosa granular sintética es la materia prima menos preferente.

60 La pasta de tensioactivo se prepara preferentemente en un mezclador agitado provisto de un serpentín de vapor abierto para calentar la masa a 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 de tensioactivo concentrada, que preferentemente tiene un contenido en sólidos de entre un 60 a un 80 % en peso. El calor de neutralización provoca que la temperatura se eleve de desde aproximadamente 35-40 °C a aproximadamente 75-80 °C, donde se mantiene. Es beneficioso permitir unos pocos minutos adicionales de tiempo para asegurar una neutralización completa.

65 En una segunda etapa del proceso, se añaden sulfato de sodio (Na₂SO₄) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) a la pasta de tensioactivo para formar una suspensión. El orden de adición no se considera esencial.

La suspensión comprende además un polímero de policarboxilato. Por ejemplo, se pueden bombear el silicato alcalino y el copolímero de policarboxilato al mezclador con una velocidad de agitación aumentada para mejorar la fluidez de la masa total. Se usan de manera favorable silicatos de metales alcalinos que tienen una proporción de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, en la que M es ion sodio, de desde 1,5 a 3,3, preferentemente de desde 1,8 a 2,6.

Entre los polímeros de policarboxilato, se usan ventajosamente poliaspartatos y ácido poliaspártico debido a su biodegradabilidad. Los policarboxilatos poliméricos se usan en cantidades de desde un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de desde un 0,2 a un 5 % en peso, lo más preferentemente de un 1 a un 5 % en peso, basado en la cantidad total de carbonato de sodio. Sin embargo, pueden estar presentes niveles más altos de polímero, por ejemplo, hasta un 30 % en peso basado en carbonato de sodio, en gránulos de detergente de la invención, o composiciones completas que comprenden los gránulos de detergente de la invención, por otras razones, por ejemplo, construcción, estructuración o antirredeposición.

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

Los policarboxilatos preferentes son homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico o ácido maleico. De especial interés son los poliácridatos y los copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico. Los polímeros adecuados, que se pueden usar solos o en combinación, incluyen los siguientes:

sales de ácido poliácrico tales como poliácridato de sodio, por ejemplo, Versicol (marca comercial) E5, E7 y E9 de Allied Colloids, pesos moleculares promedio de 4000, 27 000 y 70 000; Narlex (marca comercial) LD 30 y 34 de National Adhesives and Resins Ltd, pesos moleculares promedio de 5000 y 25 000, respectivamente; y el intervalo de PA de Sokalan (marca comercial) de BASF, peso molecular promedio de 250 000; copolímeros de etileno/ácido maleico, por ejemplo, la serie EMA (marca comercial) de Monsanto; copolímeros de éter metilvinílico/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.

Un segundo grupo de polímeros de policarboxilato comprende ácidos poliaspárticos y poliaspartatos. El poliaspartato es un biopolímero sintetizado a partir del ácido L-aspártico, un aminoácido natural. Debido en parte a los grupos carboxilato, el poliaspartato tiene propiedades similares al poliácridato. Un tipo preferente de poliaspartato es el poliaspartato térmico o TPA. Este tiene el beneficio de ser biodegradable en productos benignos para el medio ambiente, tales como dióxido de carbono y agua, lo que evita la necesidad de eliminar el TPA durante el tratamiento de aguas residuales y su descarga en vertederos. El TPA se puede elaborar calentando en primer lugar el ácido aspártico a temperaturas superiores a 180 °C para producir polisuccinimida. A continuación, se abre el anillo de la polisuccinimida para formar el poliaspartato. Debido a que el anillo se puede abrir de dos maneras posibles, se observan dos enlaces de polímero, un enlace-[alfa] y un enlace-[beta].

Se pueden usar mezclas de dos o más polímeros, si se desea, en el proceso y las composiciones de gránulos de detergente de la invención.

En una tercera etapa siguiente del proceso de la invención, la suspensión obtenida se seca por pulverización para formar un gránulo, por lo que la proporción molar de Na_2SO_4 con respecto a Na_2CO_3 está en el intervalo de 1: 0,9 a 1: 1,3, y por lo que se forma la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. Se considera que la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ contribuye de una manera favorable con el alta área superficial específica ("SSA") de los gránulos, que a su vez les permite transportar componentes líquidos tales como combinaciones de ácido graso/no iónicos.

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

El gránulo de detergente

Un segundo aspecto de la presente invención es un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más de un 50 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma. Los gránulos tienen un área superficial específica relativamente alta que los hace adecuados como transportadores para absorber componentes líquidos tales como tensioactivos no iónicos o combinaciones de tensioactivo no iónico/ácido graso.

El gránulo de acuerdo con la invención comprende:

(i) una sal de metal alcalino de un detergente no jabonoso, jabón y mezclas de los mismos, y

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

y es obtenible mediante el proceso de acuerdo con la invención. Preferentemente, la sal de metal alcalino de un detergente no jabonoso es alquilbencenosulfonato lineal (LAS).

5 El gránulo de detergente secado por pulverización de la invención es una partícula sólida con una densidad aparente en el intervalo de 350 a 800 g/litro. La distribución de tamaño de partícula es en general tal que al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso y más preferentemente al menos un 85 % en peso, de las partículas es inferior a 1.700 micrómetros, y el nivel de finos es bajo. En general, no se ha encontrado que sea necesario otro tratamiento para eliminar partículas de gran tamaño o bien finos.

10 El gránulo de detergente secado por pulverización se caracteriza adicionalmente por su área superficial específica, medida por adsorción de nitrógeno. El área superficial específica ("SSA") de los gránulos se mide mediante absorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 basada 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 15 2360 (disponible de Micromeritics Instrument Corp. de Norcross, Ga.). El gránulo de detergente secado por pulverización tiene un área superficial específica (SSA) de 5 m²/g o mayor, preferentemente de 8 m²/g o mayor, incluso más preferentemente de 10 m²/g o mayor.

20 El gránulo obtenido en general tiene excelentes propiedades de flujo, baja compresibilidad y poca tendencia al apelmazamiento. Los gránulos de las partículas de detergente que son el resultado directo del proceso de secado por pulverización tienen un contenido de tensioactivo aniónico de más de un 50 % en peso. No es necesario un coadyuvante de granulación tal como zeolita, aunque es posible usarlos. Es posible lograr niveles excepcionalmente altos de tensioactivo aniónico en el gránulo. Por ejemplo, se puede incorporar más de un 60 % en peso de tensioactivo aniónico en el gránulo de detergente. Es preferente que el tensioactivo aniónico comprenda menos de 25 un 10 % en peso de jabón, basado en el tensioactivo aniónico total en el gránulo de detergente.

Los gránulos de detergente también pueden comprender agua en una cantidad de un 0 a un 8 % y preferentemente de un 0 a un 4 % en peso de los gránulos. Los gránulos de detergente obtenidos a partir del proceso son estables en almacenamiento a altos niveles de humedad. Así, se pueden usar en una amplia gama de productos detergentes.

30 De manera deseable, los gránulos de detergente tienen una proporción de aspecto no superior a dos y más preferentemente son en general esféricos a fin de reducir la segregación de otras partículas en una composición de detergente en polvo formulada y de potenciar el aspecto visual del polvo.

35 La presencia de la sal doble de Na₂SO₄.Na₂CO₃ se puede detectar usando técnicas de difracción de rayos X que son conocidas en la técnica. La difracción de rayos X (XRD) es un método analítico no destructivo para medir ángulos de difracción e intensidades característicos de la materia ordenada periódicamente (material cristalino). La intensidad y la distribución espacial de los rayos X dispersos forman un patrón de difracción específico, que es la "huella dactilar" de la muestra y se puede usar para la evaluación cualitativa y cuantitativa, el cálculo del valor d, la 40 determinación del tamaño del cristal y los defectos por la forma del pico y el polimorfismo.

La composición de detergente

45 Un tercer aspecto de la presente invención es una composición de detergente, especialmente una composición de detergente para ropa, que comprende los gránulos de acuerdo con la presente invención.

Los gránulos de detergente secados por pulverización de la presente invención se pueden usar como tales, pero también se pueden complementar con otros ingredientes, componentes o aditivos de detergente para formar una composición de detergente completa. Los gránulos de detergente se pueden mezclar con cualquier cosa 50 normalmente usada en formulaciones de detergente. Se pueden combinar en seco con materiales sólidos y, ventajosamente, se pueden añadir más líquidos en ellos, usando su capacidad adicional de transporte de líquido. Es especialmente ventajoso añadir niveles de perfume convencionales, o incluso más altos que los convencionales, de esta manera.

55 También se pueden usar otros tipos de tensioactivos no jabonosos, por ejemplo, tensioactivos catiónicos, dipolares, anfóteros o semipolares, con los gránulos si se desea. Se encuentran disponibles muchos compuestos activos de detergente adecuados y se describen completamente en la literatura, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

60 También puede estar presente jabón para proporcionar control de espuma y detergencia adicional y poder de coadyuvante. La composición completamente formulada puede comprender hasta un 8 % en peso de jabón.

Las composiciones de detergente completamente formuladas que incluyen los gránulos de detergente preparados mediante el proceso de la invención pueden contener cantidades convencionales de otros ingredientes de 65 detergente, por ejemplo, blanqueadores, enzimas, potenciadores de espuma o controladores de espuma según sea apropiado, agentes antirredeposición tales como polímeros celulósicos; agentes antiincrustación, perfumes,

5 colorantes, colorantes matizantes, agentes fluorescentes, silicato de sodio; inhibidores de corrosión incluyendo silicatos; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio, enzimas; motas de colores; controladores de espuma; y compuestos suavizantes de telas. Si se desea, el gránulo de detergente se puede mezclar con otros coadyuvantes orgánicos o inorgánicos, típicamente suministrados en forma de gránulos de coadyuvante puro o bien mezclas de coadyuvante y otros ingredientes. Los coadyuvantes orgánicos especialmente preferentes son polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros de acrílico/maleico, usados de manera adecuada en cantidades de desde un 0,5 a un 15 % en peso, preferentemente de desde un 1 a un 10 % en peso. Dichos polímeros también pueden cumplir la función del polímero modificador de hábito.

10 Los gránulos de detergente de la presente invención se denominan en lo sucesivo en el presente documento polvo base. Se pueden mezclar con otro polvo obtenido a partir de cualquier proceso de producción de detergente convencional que incluya procesos de secado por pulverización o de secado sin pulverización. Como los gránulos de detergente producidos mediante la presente invención se pueden mezclar con dichos otros polvos, se obtiene un grado significativo de flexibilidad de formulación y el nivel de material activo en la composición completamente formulada puede ser muy alto sin un aumento innecesario en los niveles de coadyuvante.

15 La cantidad total de tensioactivo presente en la composición de detergente completamente formulada es de manera adecuada de desde un 15 a un 70 % en peso, aunque se pueden emplear cantidades fuera de este intervalo según se desee.

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

25 Las composiciones de detergente completamente formuladas, que comprenden otros ingredientes y los gránulos de detergente producidos de acuerdo con la invención, tienen preferentemente una densidad aparente de aproximadamente 350 a 750 g/litro, más preferentemente al menos 450 g/litro.

30 Las composiciones de detergente completamente formuladas también pueden incluir otros ingredientes sólidos deseados para su inclusión en el polvo detergente, por ejemplo, agentes fluorescentes; polímeros de policarboxilato; agentes antirredeposición, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio; o rellenos tales como sulfato de sodio, tierra de diatomeas, calcita, caolín o bentonita.

35 Si se desea, las partículas sólidas de tensioactivos, por ejemplo, sulfonato de alquilbenceno y/o sulfato de alquilo en forma de polvo, pueden formar parte de la carga de sólidos en el mezclador para aumentar adicionalmente el nivel de actividad del tensioactivo en el gránulo, sin embargo, es preferente producir todo el tensioactivo aniónico mediante secado por pulverización.

40 El proceso en general no es sensible al tipo de mezclador usado, siempre que se aplique un mezclado intensivo. Se ha encontrado que para obtener todas las ventajas de la invención, el uso de un mezclador con una acción de tajadura puede ser ventajoso.

45 Preferentemente, el mezclado se lleva a cabo en un mezclador que tiene y usa tanto una acción de agitación como una acción de corte, lo más preferentemente estas acciones se usarán por separado, como se describe a continuación. La acción de corte es la acción de tajadura preferente. Esto se puede lograr ventajosamente mediante la elección del mezclador para que sea un mezclador/granulador de alta velocidad que tenga tanto una acción de agitación como una acción de corte. Preferentemente, el mezclador/granulador de alta velocidad tiene elementos agitadores y cortadores giratorios que pueden funcionar de forma independiente entre sí, y a velocidades cambiables o variables por separado.

50 Dicho mezclador puede combinar una entrada de agitación de alta energía con una acción de corte, pero también se puede usar para proporcionar otros regímenes de agitación más suaves con o sin el cortador en funcionamiento. Es preferente un mezclador Lödige, son deseables los cortadores de eje vertical u horizontal para una alta carga aniónica. También son preferentes los mezcladores del tipo Fukae FS-G fabricado por Fukae Powtech Co Ltd., Japón; este aparato tiene esencialmente la forma de un recipiente con forma de cuenco accesible a través de un orificio superior, proporcionado cerca de su base con un agitador que tiene un eje sustancialmente vertical, y un cortador posicionado en una pared lateral. El agitador y el cortador pueden funcionar de forma independiente uno del otro, y a velocidades variables por separado. El recipiente se puede enfriar.

55 Otros mezcladores que se considera que son adecuados para su uso en el proceso de la invención son las series VG-C Fuji (marca comercial) de Fuji Sangyo Co., Japón; y el Roto (marca comercial) de Zanchetta & Co srl, Italia.

Todavía otro mezclador que se encontró que era adecuado para su uso en el proceso de la invención es el mezclador por lotes de la serie FM Lödige (marca comercial) de Morton Machine Co. Ltd., Escocia. Este difiere de los mezcladores mencionados anteriormente en que su agitador tiene un eje horizontal. Los mezcladores de cuchillas y sigma Z (Winkworth machinery limited) son mezcladores adecuados que tienen una acción de tajadura.

5 La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. En los ejemplos, la densidad aparente (BD), el caudal dinámico (DFR) y la prueba de compresión no confinada (UCT) se miden de acuerdo con el siguiente protocolo de prueba conocido.

10 Densidad aparente (BD)

Las propiedades de densidad aparente en la presente memoria descriptiva se miden mediante un método de acuerdo con JIS K 3362.

15 Caudal dinámico (DFR)

Este también se denomina caudal. El flujo de polvo se puede cuantificar por medio del caudal dinámico (DFR), en ml/s, medido mediante el siguiente procedimiento. El aparato usado consiste en un tubo de vidrio cilíndrico que tiene un diámetro interno de 40 mm y una longitud de 600 mm. El tubo está firmemente sujeto en una posición tal que su eje longitudinal es vertical. Su extremo inferior se termina por medio de un cono liso de cloruro de polivinilo que tiene un ángulo interno de 15° y un orificio de salida inferior de 22,5 mm de diámetro. Un primer sensor de haz se posiciona a 150 mm por encima de la salida, y un segundo sensor de haz se posiciona a 250 mm por encima del primer sensor.

25 Para determinar el caudal dinámico de una muestra de polvo, el orificio de salida se cierra temporalmente, por ejemplo, cubriéndolo con un trozo de cartón, y se vierte polvo 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 espaciador entre el embudo y el tubo asegura que el llenado sea uniforme. A continuación, se abre la salida y se mide electrónicamente el tiempo t (segundos) que le toma al nivel de polvo descender desde el sensor superior al sensor inferior. La medición se repite normalmente 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) viene dado por la siguiente ecuación:

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

35 Prueba de compresión no confinada (UCT)

En esta prueba, el polvo recién producido se comprime en un polvo compacto y se mide la fuerza requerida para romper el polvo compacto. El polvo se carga en un cilindro y se nivela la superficie. Se coloca un disco de plástico de 50 g en la parte superior del polvo y se coloca lentamente un émbolo con un peso de 10 kg en la parte superior del disco y se permite que permanezca en posición durante 2 minutos. A continuación, se retiran el peso y el émbolo y se retira el cilindro cuidadosamente del polvo para dejar un cilindro de polvo sin apoyo con el disco de plástico de 50 g en la parte superior del mismo. Si el polvo compacto no se rompe, se coloca un segundo disco de plástico de 50 g en la parte superior del primero y se deja durante aproximadamente diez segundos. A continuación, si el polvo compacto todavía no se rompe, se añade un disco de 100 g a los discos de plástico y se deja durante diez segundos. A continuación, el peso se aumenta en incrementos de 0,25 kg a intervalos de 10 segundos hasta que el polvo compacto se desplome. Se registra el peso total (p) necesario para efectuar el desplome.

La cohesión de un polvo se clasifica por el peso (p) de la siguiente manera:

- 50 p < 1,0 kg buen flujo
- 1,0 kg < p < 2,0 kg flujo moderado
- 2,0 kg < p < 5,0 kg cohesivo
- 55 5,0 kg < p muy cohesivo

Ejemplos

60 Ejemplo 1

Se preparó una suspensión acuosa en un mezclador agitado provisto de un serpentín de vapor abierto para calentar la masa. Se prepararon 2.500 kg de una suspensión que implica las siguientes etapas.

Se dosificó una carga preparada de agua limpia (523 kg) y solución de sosa cáustica (192 kg) de un 50 % de pureza al mezclador y se calentó hasta una temperatura de 40-40 °C. Después de esta etapa, se dosificó gradualmente una cantidad previamente pesada (732 kg) de ácido sulfónico de calidad comercial durante un período de 3-4 minutos con agitación continua para formar una pasta neutralizada. Se permitió un tiempo adicional de 2 minutos para asegurar que la reacción de neutralización estuviera completa. Se bombearon silicato alcalino precalentado (169 kg) y copolímero (114 kg) al mezclador con una velocidad de agitación aumentada de manera de mejorar la fluidez de la masa total. En esta fase, puede ser preferente mantener la temperatura a 75-80 °C mediante el uso de vapor en un serpentín abierto. Después de esta etapa, se cerró la válvula de vapor y se dosificaron sulfato de sodio (326 kg)/carbonato de sodio (228 kg) junto con compuestos secundarios (agente fluorescente 0,91 kg y carboximetilcelulosa de sodio (SCMC) 16,3 kg) mediante un transportador sin fin ajustado para dosificar durante un período de 2-3 minutos y se elevó la velocidad del agitador a 70-75 rpm. Cuando se dosificaron los sólidos, estos cayeron cerca de las cuchillas del agitador para evitar la acumulación en la pared o la formación de grumos. En diferentes ejemplos, los sólidos se dosificaron en diferentes secuencias para promover la formación de fases cristalinas luego de que se tuvo cuidado de asegurar que se lograra una buena dispersión/disolución. Se permitió una etapa de mezclado final durante otros 2 minutos y a continuación la masa mezclada se descargó al tanque de almacenamiento para su posterior funcionamiento en la torre de secado por pulverización.

En todos los ejemplos, se calculó la hoja de carga anterior para diversas formulaciones y se usó para preparar las suspensiones. Las suspensiones se transportaron mediante una bomba de baja presión, molino Reitz/separador magnético y a continuación a la bomba HP. La suspensión se pulverizó en un secador por pulverización de 2,5 de diámetro mediante el uso de dos boquillas del sistema de pulverización para lograr la tasa de rendimiento deseada de 1100-1200 kg/h de suspensión a presiones de 2,5 MPa (25 bar). La torre se calentó con aire caliente mantenido a temperaturas de 270-290 °C en modo de contracorriente y se recogió el polvo seco en el fondo de la torre. El contenido de humedad del polvo se controló en el intervalo de 2-3 % y se requirieron variaciones menores en la temperatura de entrada del aire para mantener las condiciones de estado estacionario.

Composición del polvo base SD				
Base secada por pulverización	40 %	45 %	50 %	55 %
	Modificada			
Ingredientes	%	%	%	%
Na-LAS	40,00	45,00	50,00	55,00
Silicato	8,00	8,00	5,00	3,50
Copolímero Sokalan CP5	3,00	3,00	3,00	4,00
Ceniza de sosa	15,00	15,00	15,00	15,00
Sulfato de sodio	29,23	24,11	22,00	17,35
SCMC	0,75	0,75	0,75	0,75
CBSX	0,06	0,06	0,06	0,06
Humedad	3,00	3,00	3,00	3,00
Impurezas	0,96	1,08	1,19	1,34
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Proporción de ingrediente activo/silicato	5,00	5,63	10,00	15,71
Proporción de ingrediente activo/polímero	13,3	15,0	16,7	13,8
Proporción de orgánicos/inorgánicos	0,84	1,03	1,28	1,67
Carga evaporativa/AD	1,25	1,12	1,06	0,96
Agua añadida/Tn de base	3,60	3,54	3,82	3,77
Proporción molar de sulfato a carbonato	1,45	1,2	1,09	0,84

Las propiedades del polvo se examinaron como viene dado a continuación y se pulverizó una combinación adicional

ES 2 670 599 T3

de ácido no iónico/graso sobre el polvo base de la torre (indicado por el % de ingrediente activo cargado) para dar un producto detergente que tiene excelentes propiedades de polvo.

	Polvo base con 40 % AD, 600 kg/h				
	Caudal de NI/FA			sin NI/FA	
Caudal	36 kg/h	45 kg/h	50 kg/h	0	0
BD (g/l)	379	382	360	385	384
DFR (ml/s)	109	110	113	98	102
UCT (g)	1050	1300	1800	700	700
VCT (%)	20	19	20	20	20
PMC (%)	1,53	1,38	1,56	2,43	2,62

5 % de ingrediente activo cargado: 7,6 % máx.

	Polvo base con 45 % AD, 600 kg/h				
	con pulverización de NI/FA activada		salida de torre	sin NI/FA	
Caudal	36 kg/h	45 kg/h		0	0
BD (g/l)	357	343	296	377	384
DFR (ml/s)	112	116	103	103	102
UCT (g)	1250	2200	3450	700	700
VCT (%)	32	36	54	22	20
PMC (%)	2,16	2,87	3,34	2,29	2,62

% de ingrediente activo cargado: 7,0 % máx.

	Polvo base con 50 % AD				
	Caudal de NI/FA			sin NI/FA	
Caudal	36 kg/h	45 kg/h		0	0
BD (g/l)	333	313		377	384
DFR (ml/s)	109	116		91	83
UCT (g)	450	1250		200	200
VCT (%)	28	38		13	16
PMC (%)	3,33	3,66		1,43	2,43

10

% de ingrediente activo cargado: 7,0 % máx.

	Polvo base con 55 % AD				
	sin NI/FA		pulverización de NI/FA activada		
Caudal	0	0	36 kg/h		
BD (g/l)	328	316	322		
DFR (ml/s)	95	98	113		
UCT (g)	700	450	1500		
VCT (%)	26	25	40		
PMC (%)	3,45	2,57	4,29		

% de ingrediente activo cargado: 5,6 % máx.

Ejemplo 2

5 Estos polvos base del ejemplo 1 también se examinaron para detectar 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 estos se identificaron los compuestos cristalinos.

Materiales y métodos:

Theta 1	2θ (5-55°)
Theta 2	4,500
Phi (solo 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 tubular	25
Archivo SLM usado	Cu
	Detergent.slm

10

Los resultados se dan en la tabla a continuación:

La presencia de compuestos cristalinos en polvos base

Muestra	Burkeita	Sulfato y carbonato de sodio (equimolar)	Sulfato de sodio	Carbonato de sodio	Zeolita 4A
40 % AD	+	-	+	-	+
45 % AD	+	-	+	-	+
50 % AD	-	+	+	-	+
55 % AD	-	+	+	-	+
25 % AD	+	-	+	-	+

15

"+" indica la presencia de un compuesto cristalino

"-" indica que un compuesto cristalino, si está presente, está por debajo del límite de detección del método XRD usado.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos un 40 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, que comprende las etapas de (i) neutralización de un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali, (ii) adición de Na_2SO_4 y Na_2CO_3 para formar una suspensión y (iii) secado por pulverización de la suspensión obtenida para formar un gránulo, por lo que la proporción molar de Na_2SO_4 con respecto a Na_2CO_3 está en intervalo de 1: 0,9 a 1: 1,3, y por lo que se forma la sal doble de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ y por lo que la suspensión comprende un polímero de policarboxilato.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor de tensioactivo aniónico se selecciona entre ácido de alquilbencenosulfonato lineal (LAS), ácido graso y mezclas de los mismos.
3. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el precursor de tensioactivo aniónico es ácido LAS.
4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la suspensión comprende silicato amorfo.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero se selecciona entre homopolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico y fosfinatos acrílicos.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero es poliacrilato de sodio.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el policarboxilato polimérico tiene un peso molecular en el intervalo de desde 1.000 a 250.000, preferentemente en el intervalo de desde 3.000 a 100.000.
8. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el gránulo se caracteriza por tener un área superficial específica de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor, preferentemente $8 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor, incluso más preferentemente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor.
9. Un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende más de un 50 % en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un 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 de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
- obtenible mediante el proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.
10. Gránulo de detergente de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el detergente no jabonoso es alquilbencenosulfonato lineal (LAS).
11. Gránulo de detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, caracterizado por tener un área superficial específica de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor, preferentemente $8 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor, incluso más preferentemente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor.
12. Gránulo de detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, caracterizado porque el nivel de tensioactivo aniónico en el gránulo es mayor que un 60 % en peso.
13. Composición de detergente que comprende los gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-12.
14. Composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende adicionalmente jabón y/o tensioactivo no iónico.
15. Composición de detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que comprende adicionalmente un sistema blanqueador.
16. Composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el sistema blanqueador es TAED/percarbonato.
17. Composición de detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, que comprende adicionalmente un agente fluorescente, preferentemente a un nivel de un 0,05 a un 0,5 % en peso.
18. Composición de detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-17, que comprende

adicionalmente perfume.