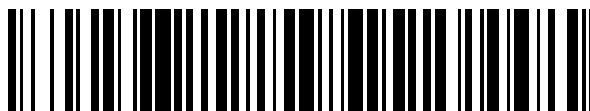


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 860**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/06** (2006.01)

**C11D 1/72** (2006.01)

**C11D 1/722** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2007 E 07011734 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 1870447**

54 Título: **Tensioactivos sólidos en forma granular**

30 Prioridad:

**24.06.2006 DE 102006029007**

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

**25.07.2019**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf , DE**

72 Inventor/es:

**BOTH, SABINE;  
BÖHME, CORINNA;  
ESKUCHEN, RAINER;  
RATHS, HANS-CHRISTIAN y  
FLEET-BRANDT, SUSAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 720 860 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

Tensioactivos sólidos en forma granular

La presente invención se refiere a composiciones granulares sólidas que contienen tensioactivos y se caracterizan por una distribución de tamaño de grano específica y al uso de composiciones de este tipo en agentes de lavado y de limpieza.

Los componentes tensioactivos para su uso en agentes de lavado y de limpieza se ofrecen habitualmente en forma de un bloque sólido, como pasta fundida o líquido o como artículo en polvo. Las materias primas tensídicas ofertadas en forma de bloque sólido por regla general deben fundirse antes de un procesamiento posterior, lo que hace necesario un ciclo de trabajo adicional y una entrada de energía elevada. El artículo en polvo tenía el inconveniente de que puede formarse polvo con más frecuencia y la acción del tensioactivo se pierde por ejemplo mediante la disolución demasiado rápida en el agua. Si se ofrece el artículo tensídico como líquido previamente fundido, éste debe separarse por bombeo de manera costosa, calentarse y por regla general procesarse rápidamente. También de esta manera resultan costes para el fabricante. Existe por tanto una necesidad básica de obtener materias primas tensídicas en forma de presentación sólida, que pueda verse fácilmente, que no desprenda polvo. Para ello son adecuadas las formas de presentación granulares. Tales granulados si bien se conocen en principio, sin embargo se muestra en la práctica que los granulados de este tipo pueden conducir con frecuencia en el procesamiento posterior a propiedades de aplicación técnica desventajosas, por ejemplo problemas en la solubilidad de los agentes de lavado o de limpieza o una reducción de la potencia de aclarado en agentes de limpieza.

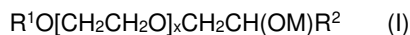
El objetivo de la presente invención consistía ahora en transformar materias primas tensídicas en una forma de presentación granular, que pueda almacenarse, transportarse y procesarse posteriormente de manera fácil, sin que se produzcan inconvenientes durante la incorporación posterior y procesamiento posterior para dar agentes de lavado y de limpieza.

Sorprendentemente se encontró que granulados que presentan una determinada distribución de tamaño de grano seleccionada solucionan el objetivo anteriormente planteado.

Por el estado de la técnica se conocen tensioactivos en formas de presentación granulares con distribución de tamaño de grano seleccionada. A este respecto se remite a modo de ejemplo al documento EP 0 249 163 A2, que tiene como objeto agentes de limpieza que contienen metasilicato de sodio granular, aglomerado. Los agentes de limpieza preferentes en el sentido de la enseñanza técnica de este documento se caracterizan por que la proporción de grano es  $< 0,4$  mm y los diámetros de partícula promedio (determinados según la norma DIN 66145) se encuentran en el intervalo de 0,9 a 1,3 mm, ascendiendo el aumento de la recta de RRSB a  $N = 2$  a 2,5.

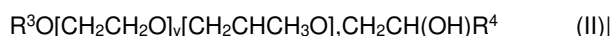
Este documento no divulga sin embargo materias primas granulares puramente tensídicas sino más bien compuestos recién aglomerados que contienen además exclusivamente metasilicato de sodio y sustancias soporte, sin embargo no contienen tensioactivos. Otros granulados que contienen tensioactivos se conocen por los documentos EP 1279725 A2, EP 816485 A1, DE 10015289 A1 y DE 4127323 A1. El primer objeto de la presente invención son, por tanto, composiciones granulares, sólidas que están constituidas por tensioactivos no iónicos que se seleccionan de al menos un miembro del grupo a) a d), en la que vale:

a) compuestos de fórmula general (I)



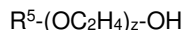
en la que  $R^1$  significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o representa un resto  $R^2-CH(OH)CH_2$ , en el que  $R^2$  representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono,  $x$  representa un número de 40 a 80 y  $M$  representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con 1 a 18 átomos de carbono;

b) compuestos de fórmula (II)



en la que  $R^3$  representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de carbono,  $R^4$  representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono,  $y$  representa un número de 10 y 35,  $z$  significa cero o un número de 1 a 5, con la condición de que cuando es  $R^3 = R^1$  y al mismo tiempo es  $R^4 = R^2$ , entonces  $z$  debe ser al menos 1;

c) alcoholes grasos etoxilados de fórmula general (III)



5 en la que  $R^5$  representa restos alquilo y/o alqueno lineales o ramificados con 8 a 22 átomos de carbono y  $z$  representa un número de 1 a 20; y que están caracterizadas por que la composición granular presenta tras análisis de tamizado con un tamiz de acuerdo con la norma DIN ISO 3310-1 una distribución de tamaño de grano, en la que la distribución de tamaño de grano que se determina gráficamente por medio de diagrama de RRSB según la norma DIN 66145, debe cumplir los siguientes parámetros:

10  $d_m$  se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm;  
 $d_{63,3}$  se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm y  
 $n$  se encuentra en el intervalo de 1 a 10.

15 Como es sabido, el denominado análisis de tamizado representa un medio probado para la caracterización de granulados. Para la caracterización de sistemas de partícula y en particular su distribución de tamaño, el mundo científico conoce una pluralidad de procedimientos. La distribución de tamaño de partícula de sistemas de sustancias reales se determina por regla general por medición técnica. Tras esto se encuentran en primer lugar  
20 en forma digital. Con frecuencia se pone empeño sin embargo también en registrar la distribución de tamaño de partícula mediante una función de distribución adecuada, que debe representar al mismo tiempo una función de compensación para los valores de medición. Una función de distribución empírica aplicada con frecuencia es la denominada función de RRSB.

25 La determinación de si un colectivo de partículas presenta o no una distribución de RRSB se realiza de acuerdo con la metodología de la norma DIN 66145. Los parámetros esenciales que sirven para la descripción de una distribución de tamaño de grano de acuerdo con RRSB, son el diámetro promedio  $d_m$ , el tamaño de grano característico  $d_{63,3}$  así como el denominado coeficiente de uniformidad  $n$ . Debido al estudio de la parte solicitante resultó que los sistemas de tensioactivo particulados, que presentan un diámetro promedio en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm así como  
30 presentan un tamaño de grano característico en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm y al mismo tiempo un coeficiente de uniformidad en el intervalo de 1 a 10, presentan propiedades ventajosas de aplicación técnica.

Se prefieren especialmente a este respecto aquellas composiciones granulares, en las que  $d_m$  se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,2 mm,  $d_{63,3}$  se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1 mm y  $n$  se encuentra en el intervalo de 1 a 5.

35 Como granulados se designan habitualmente agregaciones de granos de granulado. Un grano de granulado (gránulo) es un agregado asimétrico de partículas de polvo (cristales completos o fragmentos de cristal). Éste no presenta – a diferencia de un pellet, sin embargo de manera similar a un aglomerado – ninguna forma geométrica harmónica; la forma de una esfera, de una barra, de un cilindro etc. se obtiene sólo de manera aproximada e indirectamente. La superficie es por regla general irregular y dentada, la masa es en muchos casos más o menos porosa. Por granulación se entiende la transformación de partículas de polvo en granos de granulado. Las realizaciones técnicas hacen uso con frecuencia de procedimientos de lecho fluidizado – actualmente se habla con  
40 frecuencia de gránulos.

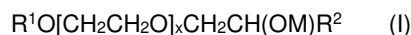
Con respecto a los tensioactivos contenidos en las composiciones de acuerdo con la invención o que constituyen éstas son adecuados en primer lugar todos los tensioactivos conocidos por el experto, que se encuentran en forma sólida a temperatura ambiente (21 °C).

45 Los granulados de acuerdo con la invención están constituidos por tensioactivos no iónicos. A este respecto, tales granulados de acuerdo con la invención contienen el tensioactivo en su calidad técnicamente condicionada, de modo que pueden estar contenidos eventualmente aún impurezas o restos de compuesto de partida en las calidades técnicas.

50 Los tensioactivos no iónicos pueden estar contenidos en agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención en cantidades del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, en particular del 1 % al 8 % en peso, calculado como sustancia activa, con respecto a los agentes.

Las sustancias preferentes para los granulados de acuerdo con la invención son tensioactivos no iónicos, seleccionados de las clases a) a d):

Las sustancias de la clase a) se seleccionan de compuestos de fórmula general (I)

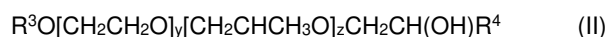


5 en la que R<sup>1</sup> significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono, o representa un resto R<sup>2</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>, en el que R<sup>2</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono, x representa un número de 40 a 80 y M representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con 1 a 18 átomos de carbono. A este respecto se trata de los denominados hidroxiéteres mixtos o bien sus derivados. Los hidroxiéteres mixtos (HME) siguen la amplia fórmula general R<sup>1</sup>O[AO]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OM)R<sup>2</sup>, en la que R<sup>1</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono, x representa de 10 a 80 y AO simboliza un resto de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno y M representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo o bien alqueno.

15 Tales hidroxiéteres mixtos se conocen en la bibliografía y se describen por ejemplo en la solicitud alemana DE 19738866. Éstos se preparan por ejemplo mediante reacción de 1,2-epoxialcanos (R"CHOCH<sub>2</sub>), en los que R" representa un resto alquilo y/o alqueno con 2 a 22, en particular de 6 a 16 átomos de carbono, con alcoholes alcoxilados. Se prefieren en el sentido de la invención aquellos hidroxiéteres mixtos que se derivan de alcoxilatos de alcoholes monohidroxilados de fórmula R'-OH con 4 a 18 átomos de carbono, en la que R' representa un resto alquilo alifático, saturado, de cadena lineal o ramificado, en particular con 6 a 16 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes de cadena lineal adecuados son butanol-1, alcohol caprónico, enántico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecanol-1, alcohol laurílico, tridecanol-1, alcohol miristílico, pentadecanol-1, alcohol palmítico, heptadecanol-1, alcohol estearílico, nonadecanol-1, alcohol araquidílico, heneicosanol-1, alcohol behenílico así como sus mezclas técnicas, tal como se producen en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites. Ejemplos de alcoholes ramificados son los denominados oxoalcoholes, que llevan en la mayoría de los casos de 2 a 4 grupos metilo como ramificaciones y se preparan según el proceso oxo y los denominados alcoholes de Guerbet que están ramificados en posición 2 con un grupo alquilo. Los alcoholes de Guerbet adecuados son 2-etilhexanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol. Los alcoholes se usan en forma de sus alcoxilatos, que se preparan mediante reacción de los alcoholes con óxido de etileno de manera conocida.

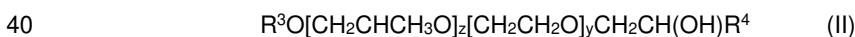
30 Además se conocen también otros hidroxiéteres mixtos, concretamente aquéllos que presentan más de un grupo hidroxilo libre en la molécula. Tales compuestos pueden prepararse por ejemplo, llevándose a reacción dioles, preferentemente alquilenglicoles y sus derivados, preferentemente polietilenglicoles, en cada caso con dos moles de un alquilepóxido (RCHOCH<sub>2</sub>) por mol del diol.

Las sustancias igualmente adecuadas de la clase b) se seleccionan del grupo de los compuestos de fórmula (II)



35 en la que R<sup>3</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de 10 y 35, z significa cero o un número de 1 a 5, con la condición de que cuando es R<sup>3</sup> = R<sup>1</sup> y al mismo tiempo R<sup>4</sup> = R<sup>2</sup>, entonces z debe ser al menos 1.

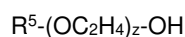
En el caso de estos compuestos se trata igualmente de HME, sin embargo tienen éstos una estructura distinta de la de HME de fórmula general (I). Los compuestos del tipo b) siguen la fórmula (II)



45 en la que R<sup>3</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de 10 y 35, z significa cero o debe ser un número de 1 a 5. Puede ser ventajoso que, cuando R<sup>3</sup> = R<sup>1</sup> y al mismo tiempo R<sup>4</sup> = R<sup>2</sup>, se seleccionen aquellos compuestos de fórmula b) en los que el índice z es al menos 1. Los compuestos especialmente preferentes del tipo b) son por ejemplo aquéllos en los que en la fórmula (II) el índice y representa un número de 20 a 30, preferentemente de 20 a 25.

50 Además se prefieren aquellos compuestos del tipo b) en los que en la fórmula (II) R<sup>3</sup> representa un resto alquilo con 8 a 12, preferentemente de 8 a 10 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un resto alquilo con 10 a 12, preferentemente con 10 átomos de carbono, y significa un número de 15 a 35, preferentemente de 20 a 30 y z significa un número de 1 a 3, preferentemente 1.

Son igualmente adecuados c) alcoholes grasos etoxilados de fórmula general (III)



en la que  $R^5$  representa restos alquilo y/o alqueno lineales o ramificados con 8 a 22 átomos de carbono y  $z$  representa un número de 1 a 20.

En el caso de estos compuestos se trata de etoxilatos de alcohol graso en sí conocidos de fórmula general (III)  $R^5$ - $(OC_2H_4)_z-OH$ , en la que  $R^5$  representa restos alquilo y/o alqueno lineales o ramificados con 8 a 22 átomos de carbono y  $z$  representa un número de 1 a 20 y preferentemente de 1 a 15, y en particular de 1 a 10. Ejemplos típicos son los aductos de en promedio 1 a 20 mol de alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brassidílico así como sus mezclas técnicas, que se producen por ejemplo en la hidrogenación de alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos de la síntesis oxo de Roelen y como fracción monomérica en la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Se prefieren aductos de 10 a 40 mol de óxido de etileno en alcoholes grasos técnicos con 12 a 18 átomos de carbono, tal como por ejemplo alcohol graso de coco, de palma, de palmiste o preferentemente de sebo. Los etoxilatos de alcohol graso especialmente preferentes se basan en alcoholes de sebo que están etoxilados con 2 a 10 y preferentemente 2 a 5 mol de óxido de etileno por mol de alcohol.

Son adecuados también compuestos del tipo d), concretamente los alquil(oligo)glicósidos de fórmula general  $R^8O-[G]_p$  en la que  $R^8$  representa un resto alquilo y/o alqueno con 4 a 22 átomos de carbono,  $G$  representa un resto de azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y  $p$  representa números de 1 a 10.

Estos compuestos se conocen igualmente como alquil(oligo)glicósidos. Los alquil- y alqueniloligoglicósidos representan tensioactivos no iónicos conocidos, que siguen la fórmula anterior  $R^8O-[G]_p$ . Éstos pueden obtenerse según los procedimientos pertinentes de la química orgánica preparativa. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos pueden derivarse de aldosas o bien cetosas con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente de glucosa. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos preferentes son por consiguiente alquil- y/o alqueniloligoglucósidos. El índice  $p$  en la fórmula general indica el grado de oligomerización (DP), es decir la distribución de mono- y oligoglicósidos y representa un número entre 1 y 10. Mientras que  $p$  en un compuesto dado debe ser siempre un número entero y en este caso puede adoptar sobre todo los valores  $p = 1$  a 6, es el valor  $p$  para un determinado alquiloligoglicósido una magnitud calculada determinada analíticamente, que representa en la mayoría de los casos un número quebrado. Preferentemente se usan alquil y/o alqueniloligoglicósidos con un grado de oligomerización promedio  $p$  de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista de aplicación técnica se prefieren aquellos alquil- y/o alqueniloligoglicósidos cuyo grado de oligomerización es inferior a 1,7 y se encuentra en particular entre 1,2 y 1,4. El resto alquilo o bien alqueno  $R^8$  puede derivarse de alcoholes primarios con 4 a 11, preferentemente de 8 a 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos son butanol, alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol cáprico y alcohol undecílico así como sus mezclas técnicas, tal como se obtienen por ejemplo durante la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos o en el transcurso de la hidrogenación de aldehídos procedentes de la síntesis oxo de Roelen. Se prefieren alquiloligoglucósidos de longitud de cadena  $C_8-C_{10}$  ( $DP = 1$  a 3), que se producen como fracción primaria en la separación destilativa de alcohol graso de coco  $C_8-C_{18}$  técnico y pueden estar impurificados con una proporción inferior al 6 % en peso de alcohol  $C_{12}$  así como alquiloligoglucósidos a base de oxoalcoholes  $C_{9/11}$  técnicos ( $DP = 1$  a 3). El resto alquilo o bien alqueno  $R^8$  puede derivarse además también de alcoholes primarios con 12 a 22, preferentemente 12 a 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brassidílico así como sus mezclas técnicas que pueden obtenerse tal como se ha descrito anteriormente. Se prefieren alquiloligoglucósidos a base de alcohol de coco  $C_{12/14}$  endurecido con un DP de 1 a 3.

Se prefieren especialmente a este respecto aquellas composiciones que contienen sólo tensioactivos de la clase a) y/o b).

Puede ser ventajoso que la composición contenga además de los tensioactivos descritos anteriormente aún otros aditivos, preferentemente polímeros. Por regla general asciende la proporción de estos aditivos a como máximo el 10 % en peso, con respecto a las composiciones granulares y preferentemente ésta se encuentra entre el 1 y el 5 % en peso.

Las preparaciones granuladas en el sentido de la presente enseñanza técnica se usan preferentemente como producto previo para la preparación de agentes de lavado y de limpieza sólidos.

Los agentes de lavado y de limpieza completamente formulados contienen, además de las preparaciones granuladas como otras partes constituyentes preferentemente otros tensioactivos, preferentemente tensioactivos aniónicos, jabones, sustancias ayudantes inorgánicas, tal como fosfatos, zeolitas, silicatos estratificados cristalinos, silicatos amorfos, compuestos de silicatos amorfos y carbonatos, coayudantes orgánicos, agentes blanqueadores y activadores de blanqueo, inhibidores de espuma, enzimas, blanqueadores ópticos, agentes repelentes de la suciedad e inhibidores del agrisado.

Los agentes de limpieza sólidos en el sentido de la presente enseñanza técnica, es decir aquéllos que contienen preparaciones sólidas de acuerdo con la descripción anterior, contienen esta composición en cantidades del 0,1 % al 25 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,5 % al 15 % en peso, en particular en cantidades del 1,0 % al 5,0 % en peso en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza. Los agentes de limpieza especialmente preferentes en el sentido de la presente enseñanza técnica son agentes limpiadores para superficies duras y en particular agentes limpiadores para su uso en procedimientos de lavado de la vajilla automáticos.

Las preparaciones sólidas de acuerdo con la invención pueden prepararse en principio de cualquier manera conocida por el experto para ello. Se prefiere especialmente la granulación en el lecho fluidizado y la extrusión.

Por una granulación en lecho fluidizado o SKET ha de entenderse una granulación con secado simultáneo, que se realiza preferentemente de manera discontinua o continua en el lecho fluidizado. A este respecto pueden introducirse los tensioactivos no iónicos preferentemente en forma de pastas acuosas al mismo tiempo o sucesivamente a través de una o varias boquillas en el lecho fluidizado. Las instalaciones de lecho fluidizado usadas preferentemente tienen placas base con dimensiones de 0,4 a 5 m. Preferentemente se realiza la granulación SKET con velocidades de aire turbulento en el intervalo de 1 a 8 m/s. La descarga de los granulados del lecho fluidizado se realiza preferentemente a través de una clasificación de tamaño de los granulados. La clasificación puede realizarse por ejemplo por medio de un dispositivo de tamizado o mediante un flujo de aire conducido en contracorriente (aire clasificador), que se regula de modo que se separan en primer lugar partículas a partir de un determinado tamaño de partícula del lecho fluidizado y se retienen partículas más pequeñas en el lecho fluidizado. Habitualmente se compone el aire introducido del aire clasificador calentado o no calentado y del aire de base calentado. La temperatura de aire de base se encuentra a este respecto entre 60 y 400, preferentemente 60 y 350 °C. Ventajosamente se dispone al inicio de la granulación SKET como masa de partida un material de soporte polimérico orgánicos o un granulado SKET procedente de una mezcla de ensayo anterior. En el lecho fluidizado evapora el agua de la pasta de tensioactivo, que además del tensioactivo contiene también el polímero, produciéndose gérmenes de secados inicialmente a secados, que se envuelven con otras cantidades de mezcla de tensioactivo/polímero, se granulan y a su vez se secan simultáneamente. El resultado es un grano de tensioactivo/polímero con un gradiente de tensioactivo sobre el grano que es especialmente muy soluble en agua. La granulación con secado simultáneo puede realizarse sin adición de sales inorgánicas, tal como por ejemplo zeolita e hidróxido de sodio.

En una forma de realización preferente se prepara una preparación sólida de acuerdo con la invención por medio de una extrusión. A este respecto se prensa una mezcla previa sólida bajo presión en forma de cordón y el cordón se corta tras la salida del molde perforado por medio de un dispositivo de corte para obtener la dimensión del granulado que puede determinarse previamente. La mezcla previa homogénea y sólida contiene eventualmente un agente plastificante y/o agente lubricante, que provoca que la mezcla previa se ablande plásticamente bajo la presión o bien bajo la entrada de trabajo específico y pueda extruirse. Los agentes plastificantes y/o agentes lubricantes preferentes son tensioactivos y/o polímeros.

Preferentemente se alimenta la mezcla previa a una prensa extrusora de rodillos planetarios o a una prensa extrusoras de 2 árboles o bien prensa extrusora de 2 husillos con conducción de los husillos sincrónica o en sentido contrario, cuya carcasa y cuya cabeza extrusora-granuladora pueden estar calentadas hasta la temperatura de extrusión determinada previamente. Con la acción de cizallamiento de los husillos de la prensa extrusora se compacta la mezcla previa bajo presión, que preferentemente asciende a al menos 25 bar, sin embargo puede encontrarse también por debajo de ésta en el caso de caudales extremadamente altos dependiendo del aparato usado, se plastifica, se extruye en forma de cordones finos mediante la placa de boquilla perforada en la cabeza extrusora y finalmente se tritura el material extruido por medio de una cuchilla separadora de corte giratoria preferentemente para obtener granos de granulado aproximadamente en forma de esfera a cilíndricos. El diámetro de orificio de la placa de boquilla perforada y la longitud de corte del cordón se ajustan a este respecto a la dimensión del granulado seleccionada. Así se logra la preparación de granulados de un tamaño de partícula que puede determinarse previamente de manera esencialmente uniforme, pudiéndose adaptar en particular los tamaños de partícula absolutos al fin de uso pretendido. En general se prefieren diámetros de partícula de hasta como máximo 0,8 cm. Puede ser precisamente preferente ya no realizar ningún secado tras la etapa de compactación. Como alternativa pueden realizarse extrusiones/compresiones también en prensas extrusoras de baja presión, en la prensa Kahl (empresa Amandus Kahl) o en la Bextruder de la empresa Bepex. Preferentemente está configurada la conducción de la temperatura en la zona de transición de los husillos, del distribuidor previo y de la placa de boquilla de manera que se alcance al menos, sin embargo preferentemente que se sobrepase la temperatura de fusión del aglutinante o bien el límite superior del intervalo de fusión del aglutinante. A este respecto se encuentra la duración de la acción de temperatura en la zona de compresión de la extrusión preferentemente por debajo de 2 minutos y en particular en un intervalo entre 30 segundos y 1 minuto.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden prepararse también por medio de una compactación por rodillos. Según esto se dosifica la mezcla previa de manera dirigida entre dos rodillos lisos o dotados de cavidades de forma definida y se lamina entre los dos rodillos con presión para dar un material compactado en forma de hoja, la denominada costra. Los rodillos ejercen sobre la mezcla previa una presión lineal y pueden calentarse o bien

enfriarse adicionalmente dependiendo de la necesidad. La banda de costra se interrumpe a continuación mediante un proceso de corte y trituración en piezas más pequeñas y puede procesarse de esta manera para dar granos de granulado que pueden ennoblecerse mediante otros procedimientos de tratamiento de superficie en sí conocidos. También durante la compactación por rodillos se encuentra la temperatura de las herramientas que prensan, o sea de los rodillos, preferentemente a como máximo 150 °C, preferentemente a como máximo 100 °C y en particular a como máximo 75 °C.

La preparación de acuerdo con la invención puede prepararse también por medio de una peletización. Según esto se aplica la mezcla previa sobre una superficie perforada y por medio de un cuerpo que proporciona presión se presión con plastificación a través de los orificios. En formas de realización habituales de prensado de pelets se compacta la mezcla previa con presión, se plastifica, se presiona por medio de un rodillo giratorio en forma de cordones finos a través de una superficie perforada y finalmente se tritura con un dispositivo de corte para dar granos de granulado. Según esto son concebibles las más diversas configuraciones de rodillo de presión y matrices perforadas. Así se usan igualmente por ejemplo platos planos perforados, como matrices anulares cóncavas o convexas, a través de las cuales se prensa el material por medio de uno o varios rodillos de presión. También durante la peletización se encuentra la temperatura de las herramientas que prensan, o sea de los rodillos de presión o cilindros prensadores, preferentemente a como máximo 150 °C, preferentemente a como máximo 100 °C y en particular a como máximo 75 °C.

Es igualmente objeto de la presente solicitud un procedimiento para la preparación de agentes de lavado y de limpieza sólidos, en el que se prepara en primer lugar de manera en sí conocida una mezcla previa, que contiene sustancias soporte, agentes blanqueadores, agentes de complejación y aditivos y a continuación se añade a esta mezcla previa una composición sólida granular de acuerdo con la descripción anterior.

Además se reivindica el uso de la composición descrita anteriormente para la preparación de agentes de lavado y de limpieza sólidos así como el uso de la composición para la mejora de la potencia de aclarado de agentes de limpieza para la limpieza de superficies duras, en particular para agentes de limpieza para el lavado de la vajilla automático. Concretamente se ha mostrado de manera sorprendente que el uso de composiciones granulares en el sentido de la enseñanza técnica anterior en la preparación de agentes de limpieza conduce a propiedades ventajosas de aplicación técnica. Según esto ha de mencionarse en particular el mejor comportamiento de formación de películas *filming* y formación de manchas *spotting* de tales agentes de limpieza. Con estos dos términos se designan deposiciones sobre superficies duras tras la puesta en contacto con agentes de limpieza. La formación de manchas, *spotting*, se produce mediante gotas de agua secadas, precipitando en este caso en particular sales de calcio y de magnesio y formando correspondientes deposiciones perturbadoras. Con el término formación de películas, *filming*, se designan capas que se producen mediante el secado de películas delgadas de agua. En relación a estas dos deposiciones esenciales pudo mostrar la parte solicitante que el uso de granulados seleccionados en el sentido de la descripción anterior ocasionó en cada caso una mejora, cuando éstos se usan en la preparación de los agentes de limpieza. Resultó en particular una mejora de la potencia de aclarado sobre superficies de vidrio. Además se mostró que el uso de las composiciones granulares en la preparación de agentes de lavado y de limpieza y en particular de agentes de limpieza conduce a tales productos, que forman poca espuma y por consiguiente no pueden ejercer influencia negativa sobre la potencia de aclarado en un procedimiento de lavado de la vajilla automático.

En una forma de realización preferente de la invención presentan estos granulados de tensioactivo una distribución de tamaño de grano entre 0,02 y 2,0 y en particular entre 0,2 y 1,6 mm. En otra forma de realización preferente de la invención está constituido al menos el 70, de manera especialmente preferente el 75 y en particular el 85 % en peso de los granulados por granos redondos.

### Ejemplos

Se prepararon varios granulados de tensioactivo. A este respecto se determinaron las distribuciones de tamaño de grano de los granulados usados en los ejemplos por medio de análisis de tamizado:

Máquina de tamizado: AS 200 control, empresa Retsch  
 Tamices de análisis según la norma DIN ISO 3310-1, empresa Retsch  
 h = 25 mm; Ø 200 mm  
 Amplitud: 0,6  
 Tiempo de tamizado: 2 min

A partir de las distribuciones de tamaño de grano obtenidas mediante el análisis de tamizado se determinaron los parámetros  $d_m$ ;  $d_{63,3}$  y  $n$ , con los que se describe la granulometría de los granulados de ejemplo, usándose la siguiente fórmula:

$$d_m = \frac{\sum_{v=1}^n m_v \overline{d}_v}{Z}$$

- 5
- $\overline{d}_v$  = diámetro de grano promedio de la  $v$ -ésima fracción
  - $m_v$  = masa de una fracción de grano
  - $Z$  = masa total de todas las fracciones de grano
  - $v$  = fracción de grano
  - $d_m$  = diámetro promedio

De la evaluación gráfica de la distribución de tamaño de grano por medio de un diagrama de Rosin, Rammler, Sperling y Bennet (distribución de RRSB) resulta

- 10
- $d_{63,3} = d'$  tamaño de grano característico
  - $n$  coeficiente de uniformidad (exponente  $n$ )

Para el caso de que el estado granulométrico del material partido no pueda describirse mediante una distribución de RRSB, por ejemplo en el caso de mezclas de materiales partidos de distinta granulometría, se aplican los parámetros anteriormente mencionados también para secciones de la distribución que siguen la distribución de RRSB.

- 15
- Los granulados de tensioactivo con distinta distribución de tamaño de grano se mezclaron en una formulación marco para un agente limpiador para el lavado de la vajilla automático (*automatic dish detergent* = ADD) y se usaron para ensayos de máquina de lavado hasta 25 g para someter a estudio las propiedades en aplicaciones de ADD.

Formulación marco:

Sustancia	% en peso
tensioactivo	hasta 4
silicato de sodio (SKS-6)	7
tripolifosfato de Na5	51
TAED (tetraacetiletildiamina)	2,5
carbonato de sodio	27,5
percarbonato de sodio	8

Condiciones de ensayo:

- 20
- Lavavajillas Miele tipo G 661 SC programa: 55 °C - Universal Plus  
Dureza de agua: 16 °dH, sustratos/carga de maquina:

- 25
- platos de vidrio
  - platos de porcelana
  - platos de polipropileno (PP)
  - platos de melamina
  - platos de estireno-acrilo-nitrilo (SAN)
  - platos de acero inoxidable

- 30
- Como suciedad de ensayo se añadieron 46,55 g de suciedad estándar (= con respecto a 1000 g: mezcla de en cada caso 25 g de ketchup, mostaza y salsa de asado, 300 g de margarina, 150 g de leche, 15 g de almidón de patata, 9 g de yema de huevo, 3 g ácido benzoico, resto: agua).

Tras la finalización del programa del lavavajillas se sacaron los sustratos y se evaluaron por medio de análisis de imagen digital con respecto a la potencia de aclarado para determinar la formación de películas "*filming*" y la formación de manchas "*spotting*". El procedimiento del análisis de imagen digital sigue la descripción de la solicitud de patente europea n.º 04021958.6 (empresa Cognis).

- 35
- De los sustratos habituales se evalúan a modo de ejemplo vidrio, acero y plástico así como melamina. A este respecto se indican los valores de medición obtenidos con respecto a la formación de manchas *spotting* y la formación de películas *filming* en grados de cubrición relativos sobre la superficie. Cuanto más alto sea el valor, peor es la die potencia de aclarado.



La tabla 1 reproduce los resultados obtenidos para distintos granulados de tensioactivo. Todos los tensioactivos están contenidos en cada caso en un 2 % en la formulación:

Se sometieron a estudio los siguientes tensioactivos:

- 5 **C16/18 40 OE** hidroxíeter mixto a base de un alcohol graso, que ha reaccionado con 40 mol de óxido de etileno por mol de alcohol graso, con 16 a 18 átomos de C (empresa Cognis)
- C18 80 OE** alcohol graso C18 con 80 mol de óxido de etileno por molde alcohol graso
- AG C16/18 10 OE** alcohol graso que ha reaccionado con 20 mol de óxido de etileno por mol de alcohol graso, con 16 a 18 átomos de C
- 10 **AG C22 10 OE** alcohol graso que ha reaccionado con 20 mol de óxido de etileno por mol de alcohol graso, con 16 a 18 átomos de C
- Alquilglucósido** alcohol graso(C<sub>12-16</sub>)-1,4-glucósido (empresa Cognis)

En la siguiente tabla 1 se comparan en los ejemplos 1 a 5 granulados de acuerdo con la invención con un granulado no de acuerdo con la invención (ejemplo 6), que se preparó cargándose sobre un granulado de la formulación de marco con el tensioactivo en forma fundida.

- 15 En relación a la formación de manchas *spotting* y a la formación de películas *filming*, este granulado del ejemplo 6 mostró peores propiedades de aplicación técnica que los granulados de acuerdo con la invención 1 a 5.

Tabla 1

Ejemplo	Tensioactivo	Granulometría del granulado de tensioactivo	Formación de películas, <i>filming</i> , en %*	Formación de manchas, <i>spotting</i> , en %
1	C16/18 40 OE	d < 0,4 mm: 29,8 % d ≥ 1,6 mm: 10,6 % d <sub>m</sub> = 0,71 mm d' = 0,79 mm n = 1,49	vidrio: 68	vidrio: 3 acero: 0,9 melamina: 0,8
2	C16/18 40 OE	d < 0,4 mm: 99,3 % d ≥ 1,6 mm: 0 % d <sub>m</sub> = 0,13 mm d' = 0,09 mm n = 8,5	vidrio: 88	vidrio: 4 acero: 1,4 melamina: 5,7
3	C16/18 40 OE	d < 0,4 mm: 0 % d ≥ 1,6 mm: 42,1 % d <sub>m</sub> = 1,28 mm d' = 1,32 mm n = 13	vidrio: 86	vidrio: 3,8 acero: 0,8 melamina: 4,3
4	C16/18 40 OE	d < 0,4 mm: 22,6 % d ≥ 1,6 mm: 0 % d <sub>m</sub> = 0,69 mm d' = 0,80 mm n = 2,0	vidrio: 99	vidrio: 4,5 acero: 1,2 melamina: 5,8
5	C16/18 40 OE	d < 0,4 mm: 50,0 % d ≥ 1,6 mm: 19,6 % d <sub>m</sub> = 0,69 mm mezcla 1 : 1 de fracciones de tensioactivo 2 y 3	vidrio: 82	vidrio: 4,1 acero: 1 melamina: 4,8
6	C16/18 40 OE	fundido y aplicado por pulverización sobre granulado de ADD	vidrio: 85	vidrio: 5,2 melamina: 4,2

- 20 En la tabla 2 se reproducen los resultados para un granulado de acuerdo con la invención (ejemplo 7) y un granulado no de acuerdo con la invención (ejemplo 6). El ejemplo 6 reproduce un granulado cuyos parámetros d<sub>m</sub> y d' se encuentran por debajo de los límites de acuerdo con la invención. Tal como es evidente, esto conduce a una clara diferencia en las propiedades de aplicación técnica de los granulados.

Tabla 2

Ejemplo	Tensioactivo	Granulometría del granulado de tensioactivo	Formación de películas, <i>filming</i> en %*	Formación de manchas, <i>spotting</i> , en %
7	C18 80 OE	d < 0,4 mm: ?% d ≥ 1,6 mm: ?% d <sub>m</sub> = 0,16 mm d' = 0,17 mm n = 5,3	vidrio: 81	vidrio: 5 PP: 11,6 melamina: 3,5
8	C18 80 OE	d < 0,4 mm: 33,6 % d ≥ 1,6 mm: 19,3 % d <sub>m</sub> = 0,75 mm d' = 0,82 mm n = 1,25	vidrio: 17,5	vidrio: 3,7 PP: 6,5 melamina: 0,9

5 La tabla 3 reproduce los datos de dos granulados, usándose como tensioactivo no iónico un alquil(oligo)glucósido. El granulado del ejemplo 9 muestra buenas propiedades de aplicación técnica, mientras que el granulado en el ejemplo 10, que se había preparado mediante aplicación por pulverización de la mezcla de APG/alcohol graso sobre la formulación de marco granulada, pone de manifiesto inconvenientes en las propiedades de aplicación técnica.

Tabla 3

Ejemplo	Tensioactivo	Granulometría del granulado de tensioactivo	Formación de películas, <i>filming</i> , en %*	Formación de manchas, <i>spotting</i> , en %
9	mezcla de alquilpoliglucósido/alcohol graso C22	d < 0,4 mm: 29,9 % d ≥ 1,6 mm: 21,4 % d <sub>m</sub> = 0,79 mm d' = 0,90 mm n = 1,3	vidrio: 38	vidrio: 3,5 acero: 3,9 melamina: 2,5
10	mezcla de alquilpoliglucósido/alcohol graso C22	fundido y aplicado por pulverización sobre granulado de ADD	vidrio: 85	vidrio: 7 acero: 5,9 melamina: 8,3

10 En la tabla 4 se comparan los resultados para un granulado no de acuerdo con la invención (ejemplo 11) con un granulado en el sentido de la invención. A su vez se muestra claramente que la elección de una granulometría determinada conduce a mejores resultados de aplicación técnica.

Tabla 4

Ejemplo	Tensioactivo	Granulometría del granulado de tensioactivo	Formación de películas, <i>filming</i> , en %*	Formación de manchas, <i>spotting</i> , en %
11	AG C22 10 OE	fundido y aplicado por pulverización sobre granulado de ADD	vidrio: 33	vidrio: 4,7 PP: 4,9 melamina: 11,1
12	AG C22 10 OE	d < 0,4 mm: 1,6 % d ≥ 1,6 mm: 43,6 % d <sub>m</sub> = 1,25 mm d' = 1,40 mm n = 2,79	vidrio: 8,3	vidrio: 2 PP: 4,5 melamina: 1,8

La tabla 5 reproduce los datos para granulados que contienen alcoholes grasos etoxilados.

**Tabla 5**

Ejemplo	Tensioactivo	Granulometría del granulado de tensioactivo	Formación de películas, <i>filming</i> , en %*	Formación de manchas, <i>spotting</i> , en %
13	AG C16/18 20 OE	fundido y aplicado por pulverización sobre granulado de ADD	vidrio: 75	vidrio: 5,1 PP: 5,2 melamina: 14,5
14	AG C16/18 20 OE	d < 0,4 mm: 10,8 % d ≥ 1,6 mm: 21,0 % d <sub>m</sub> = 0,94 mm d' = 1,07 mm n = 2,67	vidrio: 8	vidrio: 3,1 PP: 3,0 melamina: 2,0

\* La formación de películas, *filming*, es posible sólo en el caso del vidrio en la evaluación digital debido a la disposición de medición

- Mediante los ejemplos indicados se vuelve evidente que la forma de granulado obtenida mediante el proceso de preparación tiene una potencia de aclarado claramente mejor que partículas más grandes o más pequeñas.
- 5 El resultado en el caso de la potencia de aclarado indica además que no se producen problemas de formación de espuma durante el ciclo de limpieza. Una comprobación visual durante 10, 20, 30 y 40 minutos tras el inicio del programa de limpieza mostró que el nivel de formación de espuma no había disminuido en ningún momento la potencia de funcionamiento del lavavajillas.

## REIVINDICACIONES

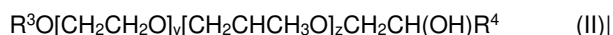
1. Composición granular, sólida que está constituida por tensioactivos no iónicos que se seleccionan de al menos un miembro del grupo a) a d), en la que vale:

a) compuestos de fórmula general (I)



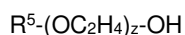
en la que R<sup>1</sup> significa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono, o representa un resto R<sup>2</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>, en el que R<sup>2</sup> representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono, x representa un número de 40 a 80 y M representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con 1 a 18 átomos de carbono;

10 b) compuestos de fórmula (II)



en la que R<sup>3</sup> representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de 10 y 35, z significa cero o un número de 1 a 5, con la condición de que cuando es R<sup>3</sup> = R<sup>1</sup> y al mismo tiempo es R<sup>4</sup> = R<sup>2</sup>, entonces z debe ser al menos 1;

15 c) alcoholes grasos etoxilados de fórmula general (III)



en la que R<sup>5</sup> representa restos alquilo y/o alquenilo lineales o ramificados con 8 a 22 átomos de carbono y z representa un número de 1 a 20;

20 d) alquil(oligo)glicósidos de fórmula general R<sup>8</sup>O-[G]<sub>p</sub> en la que R<sup>8</sup> representa un resto alquilo y/o alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono, G representa un resto de azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y p representa números de 1 a 10;

25 y mezclas de los compuestos a) a d) entre sí, **caracterizada por que** la composición granular presenta tras análisis de tamizado con un tamiz de acuerdo con la norma DIN ISO 3310-1 una distribución de tamaño de grano, en la que la distribución de tamaño de grano, que se determina gráficamente por medio de diagrama de RRSB de acuerdo con la norma DIN 66145, debe cumplir los siguientes parámetros:

d<sub>m</sub> se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm;  
d<sub>63,3</sub> se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm  
y n se encuentra en el intervalo de 1 a 10.

30 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** los tres parámetros comprenden los siguientes intervalos: d<sub>m</sub> se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,2 mm; d<sub>63,3</sub> se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,0 mm y n se encuentra en el intervalo de 1 a 5.

3. Composición según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** ésta contiene tensioactivos no iónicos de las clases a) y/o b).

35 4. Uso de composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para la preparación de agentes de lavado y de limpieza sólidos.

5. Uso de composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para la mejora de la potencia de aclarado de agentes de limpieza para la limpieza de superficies duras, en particular para agentes de limpieza para el lavado de la vajilla automático.