

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 025**

51 Int. Cl.:

C11D 11/02 (2006.01)

C11D 1/02 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2013 PCT/EP2013/062387**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013 E 13730199 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2870229**

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

30 Prioridad:

09.07.2012 EP 12175590

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

07.04.2020

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (50.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL y

UNILEVER PLC (50.0%)

72 Inventor/es:

PACHA, FAKHRUDDIN ESMAIL

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 753 025 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 de detergente, especialmente a polvos de detergente de lavandería y a su producción. De manera más particular, se refiere en un primer aspecto a un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos el 50% 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 el 50% en peso de un tensioactivo aniónico y que puede obtenerse mediante dicho proceso. En un tercer aspecto, la invención se refiere a composiciones de detergente que comprenden tales gránulos.

10

15

Antecedentes

Esta invención se refiere a la producción de gránulos de detergente que comprenden un sistema tensioactivo que da un lavado efectivo. En particular, la invención se refiere a un proceso para producir tales gránulos al secar por pulverización una suspensión acuosa.

20

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

25

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

30

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

35

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

40

El documento EP-A-221776 describe un proceso para la producción de un polvo de cero-fosfato, poroso, adecuado para su uso como una base para una composición de detergente granular o un componente de la misma y capaz de absorber y retener cantidades sustanciales de composiciones de detergente líquidos o licuables en forma líquida, proceso que comprende las etapas de (i) preparar una suspensión acuosa que comprende carbonato de sodio, y opcionalmente que comprende también sulfato de sodio, (ii) secar la suspensión para formar un polvo, caracterizándose el proceso porque la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) sulfato de sodio es de al menos el 20% en peso basándose en el polvo seco, la razón en peso de carbonato de sodio con respecto a sulfato de sodio (cuando está presente) en la suspensión es de al menos 0,37:1, y desde el 0,1 hasta el 60% en peso, basándose en la cantidad total de carbonato de sodio y (si está presente) sulfato de sodio en el polvo seco, de un modificador de crecimiento de cristal, el cual es un policarboxilato polimérico, es incorporado en la suspensión no después que el carbonato de sodio, por lo cual se forma o forman en la suspensión monohidrato de carbonato de sodio modificado en crecimiento de cristal y/o Burkeita modificada en crecimiento de cristal. El propósito del proceso del documento EP-A-221776 es crear una gran cantidad de carbonato de sodio monohidratado y/o Burkeita modificados en crecimiento de cristal, los cuales son materiales cristalinos.

45

50

55

Estos procesos pueden usarse ventajosamente para preparar polvos de detergente secados por pulverización que tienen una baja densidad aparente, un bajo contenido de tensioactivos aniónicos. Sin embargo, es difícil preparar polvos de detergente que tienen un contenido de detergente aniónico del 40% en peso o mayor. Un aumento adicional en el contenido de detergente aniónico conduce a una mala velocidad de secado debido a un alto contenido de humedad en suspensión de alrededor del 40-50%. Las temperaturas de secado altas necesarias para eliminar por secado el exceso de agua cuestan energía extra y pueden conducir a incidencias de fuego en la torre y/o los ciclones secos. Las suspensiones de detergente aniónico alto también pueden provocar desbordamiento y tener problemas de transportación debido a la aireación y la viscosidad muy alta.

60

65

Los polvos de detergente aniónicos altos resultantes normalmente tienen una baja densidad aparente y son difíciles de manejar y almacenar y tener mayores costes de envasado.

- 5 Más aún, el secado por pulverización es un proceso intenso en energía y sería interesante desde un punto de vista ambiental, mejorar la tecnología de fabricación de detergente actual a este respecto. Los aspectos ambientales de procesos de fabricación de detergente son considerados 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 objeto de la presente invención es proporcionar un proceso más eficiente en cuanto a energía para preparar gránulos de detergente secados por pulverización que tienen al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico que no tienen las desventajas mencionadas anteriormente. En particular, los gránulos de detergente deberían tener buenas propiedades de polvo.
- 15 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso más eficiente en cuanto a energía para preparar polvos de detergente secados por pulverización (de lavandería) que tienen al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico que no tienen las desventajas mencionadas anteriormente.

20 Se ha encontrado ahora de manera sorprendente, que es posible preparar polvos de detergente secados por pulverización (de lavandería) que tienen al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico, que tienen un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso, al incorporar un citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio en la suspensión. A pesar del bajo nivel de silicato, las propiedades de polvo son excelentes.

25 Así, estos y otros objetos pueden lograrse mediante el proceso según la invención para la producción de un gránulo de detergente adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, proceso que comprende las etapas de (i) mezclar un precursor tensioactivo aniónico con una fuente de álcali para formar una pasta neutralizada, (ii) añadir citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio para formar una suspensión y (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo de detergente que tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso, preferiblemente más del 70% en peso, por lo cual la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 a 1,6.

Definición de la invención

35 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, proceso que comprende las etapas de (i) mezclar un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali para formar una pasta neutralizada, (ii) añadir citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio para formar una suspensión y (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo de detergente que tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso, por lo cual la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 a 1,6.

45 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico, citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio y donde el gránulo de detergente tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso y la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio están en el intervalo de 0,4 a 1,4 y dicho gránulo de detergente es adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma, que puede obtenerse mediante el proceso según la invención.

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

Descripción detallada de la invención

60 El primer aspecto de la presente invención es un proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como una composición de detergente granular o un componente de la misma. Preferiblemente, el gránulo de detergente comprende más del 60% en peso de tensioactivo aniónico.

65 En una primera etapa de este proceso, un precursor de tensioactivo aniónico es neutralizado con una fuente de álcali para formar una pasta de tensioactivo. El precursor de tensioactivo aniónico es un precursor de ácido de un tensioactivo no de jabón aniónico el cual, cuando reacciona con una fuente de álcali, será neutralizado para formar una sal del tensioactivo aniónico.

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

10 Los jabones formados a partir de la neutralización de ácidos grasos o carboxílicos pueden usarse como tensioactivos aniónicos secundarios en mezcla con los tensioactivos aniónicos no de jabón. Los ácidos carboxílicos preferidos son ácidos grasos con 12-18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácidos grasos de aceite de coco, aceite de palma, palmiste y sebo. Los ácidos grasos pueden ser de cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada. Las mezclas de ácidos grasos pueden usarse. Los ácidos grasos pueden usarse a niveles de hasta el 30% en peso basándose en el precursor de tensioactivo aniónico.

15 Los precursores de tensioactivo aniónico (o mezcla de precursores de tensioactivo) pueden usarse en una forma parcialmente preneutralizada sin pérdida completa de los efectos ventajosos de la invención. De hecho, el ácido tensioactivo es entonces una mezcla del ácido tensioactivo con tensioactivo no de jabón aniónico neutralizado.

20 Los precursores de tensioactivo aniónico pueden añadirse en mezcla con otros componentes. Los componentes adecuados son tensioactivos aniónicos neutralizados por ejemplo, las sales de semiésteres de ácido alquil y/o alquenilsulfónico (es decir, los productos de sulfatación de alcoholes primarios), los cuales dan alquil y/o alquenilsulfatos tras la neutralización. Entre tales tensioactivos aniónicos no de jabón se encuentra el sulfato de alcohol primario (PAS), especialmente PADS que tiene una longitud de cadena de C10-22, preferiblemente C12-14. Es particularmente deseable coco PASD.

30 Otros ácidos tensioactivos adecuados incluyen ácidos alfa-olefín sulfónicos, ácidos olefínicos sulfónicos internos, ácidos sulfónicos de ésteres de ácidos grasos y ácidos sulfónicos primarios. También es posible usar combinaciones de ácidos tensioactivos como será evidente para el experto.

35 Entre los demás componentes, además de los ácidos grasos y tensioactivo aniónico neutralizado ya discutido, el componente adicional más importante que puede añadirse como líquidos con el precursor de tensioactivo es tensioactivo no iónico. Normalmente se añade al ácido tensioactivo para reducir la viscosidad para permitirle añadirse a una menor temperatura.

40 Los tensioactivos no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos de C8-C20 etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 50, preferiblemente de 1 a 20, moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquil-poliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Como se discutió ya, el tensioactivo aniónico neutralizado puede mezclarse con el ácido tensioactivo. Esto puede tener la ventaja de aumentar el rendimiento del proceso global.

45 Otros aditivos líquidos que pueden añadirse con el precursor de tensioactivo aniónico, o añadirse como corriente o corrientes líquidas separadas, incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, e hidrótopos, tales como ácido paratoluenosulfónico.

50 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. Ejemplos son disoluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino, preferiblemente disoluciones de hidróxido de sodio, o carbonato de sodio. Son especialmente preferidas las disoluciones acuosas concentradas de hidróxido de sodio del 50% en peso. La cantidad de agua debe mantenerse a un mínimo, debido a que el agua tendrá que eliminarse por secado en la etapa de secado por pulverización posterior. Por otra parte, no debe ser tan baja que la pasta neutralizada fuera demasiado viscosa de manejar.

55 El carbonato de sodio puede ser de cualquier tipo. Se ha encontrado que el carbonato de sodio ligero sintético es especialmente preferido; el carbonato de sodio pesado natural es intermedio, mientras que el carbonato de sodio granular sintético es la materia prima menos preferida.

60 La pasta de tensioactivo se prepara preferiblemente en un mezclador con agitación provisto de una bobina de vapor abierta para calentar la masa hasta una temperatura de aproximadamente 35-40°C. La reacción de neutralización entre el precursor de tensioactivo aniónico y la fuente de álcali produce una pasta de tensioactivo concentrada, la cual preferiblemente tiene un contenido sólido de entre el 60 y el 80% en peso. El calor de neutralización provoca que la temperatura se eleve desde aproximadamente 35-40°C hasta aproximadamente 75-80°C, donde se mantiene. Es beneficioso permitir un tiempo adicional de unos pocos minutos para asegurar la neutralización completa.

65 En una segunda etapa del proceso, citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de

policarboxilato y carbonato de sodio (Na_2CO_3) se añaden a la pasta de tensioactivo para formar una suspensión. Se cree que el orden de adición no es esencial.

5 El ácido policarboxílico usado según la presente invención es un ácido policarboxílico monomérico que tiene un peso molecular relativamente bajo de hasta 400. Puede seleccionarse de ácidos di, tri y tetracarboxílicos, por lo cual se prefieren los ácidos tricarbóxicos, en especial ácido cítrico. Otras posibilidades son ácido láctico y ácido tartárico. La sal de metal alcalino es preferiblemente una sal de sodio. La cantidad de citrato de sodio usado está en una cantidad del 2 al 35% en peso, más preferiblemente, desde el 5 hasta el 25% en peso de la composición.

10 La composición puede comprender además hasta el 5% en peso de un silicato alcalino. Los silicatos de metal alcalino que tienen una razón de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, en la que M es ión de sodio, de desde 1,5 hasta 3,3, preferiblemente desde 1,8 hasta 2,6, se usan favorablemente, son los más preferidos los silicatos de sodio amorfos.

15 La suspensión comprende además un polímero de policarboxilato. Los policarboxilatos poliméricos preferidos se usan en cantidades desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,2 hasta el 5% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 5% en peso, basándose en la cantidad total de carbonato de sodio. Sin embargo, mayores niveles de polímero, por ejemplo, hasta el 30% en peso basándose en el carbonato de sodio, pueden estar presentes en gránulos de detergente de la invención, o composiciones completas que comprenden los gránulos de detergente de la invención, por otras razones, por ejemplo, formación, estructurado o antiredposición.

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

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

30 sales de ácido poliacrílico, tales como poliacrilato de sodio, por ejemplo, Versicol (marca comercial) E5 E7 y E9, de Allied Colloids, pesos moleculares promedio 4000, 27 000 y 70 000; Narlex (marca comercial) LD 30 y 34 de National Adhesives and Resins Ltd, pesos moleculares promedio 5000 y 25 000 respectivamente; y variedad Sokalan (marca comercial) PA de BASF, peso molecular promedio 250 000; copolímeros de etileno/ácido maleico, por ejemplo, la serie EMA (marca comercial), de Monsanto; copolímeros de metil vinil éter/ácido maleico, por ejemplo Gantrez (marca comercial) AN119 de GAF Corporation; copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, por ejemplo, Sokalan (marca comercial) CP5 de BASF.

40 Los poliaspartatos y ácido poliaspártico se usan ventajosamente debido a su biodegradabilidad. El poliaspartato es un biopolímero sintetizado a partir de ácido L-aspártico, un aminoácido natural. Debido en parte a los grupos carboxilato, el poliaspartato tiene propiedades similares al poliacrilato. Un tipo preferido de poliaspartato es poliaspartato térmico o TPA. Esto tiene el beneficio de ser biodegradable para productos ambientalmente benignos, tales como dióxido de carbono y agua, lo cual evita la necesidad de eliminación de TPA durante el tratamiento de aguas residuales, y su desecho a vertedero. El TPA puede hacerse al calentar en primer lugar ácido aspártico hasta temperaturas por encima de 180°C para producir polisuccinimida. Entonces la polisuccinimida se abre en anillo para formar poliaspartato. Debido a que el anillo puede abrirse en dos formas posibles, se observan dos enlaces de polímero, un [alfa]-enlace y un [beta]-enlace.

45 Las mezclas de cualquiera de dos o más polímeros, si se desea, pueden usarse en el proceso y composiciones de gránulos de detergente de la invención.

50 El silicato alcalino y polímero pueden bombearse en el mezclador con velocidad de agitación aumentada para mejorar la fluidez de masa total.

55 La suspensión comprende además carbonato de sodio en una cantidad del 5-40% en peso. El carbonato de sodio puede ser de cualquier tipo. Preferiblemente, la suspensión contiene menos del 10% en peso de formador de zeolita y menos del 10% en peso de formador de fosfato, aún más preferiblemente está completamente libre de formador de zeolita o formador de fosfato.

60 Opcionalmente, la suspensión puede comprender carboximetilcelulosa de sodio (SCMC) en una cantidad del 0,1 al 2,5% en peso.

65 En una tercera etapa a continuación del proceso de la invención, la suspensión obtenida se seca por pulverización para formar un gránulo que tiene un contenido de fase amarga de más del 60% en peso, preferiblemente más del 70% en peso, por lo cual la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 a 1,6. Las temperaturas de entrada y salida de torre típicas del proceso de secado por pulverización son desde 250-400°C y 80-120°C, respectivamente.

El gránulo de detergente

5 Un segundo aspecto de la presente invención es un gránulo de detergente secado por pulverización que comprende al menos el 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 de superficie específica relativamente alta lo cual los hace adecuados como portador para absorber componentes líquidos, tales como tensioactivos no iónicos o mezclas de tensioactivo no iónico/ácido graso.

10 El gránulo según la invención comprende:

(i) al menos el 50% en peso de tensioactivo aniónico, jabón y mezclas de los mismos,

15 (ii) citrato de sodio;

(iii) hasta el 5% en peso de silicato alcalino;

(iv) polímero de policarboxilato;

20 y carbonato de sodio,

el gránulo de detergente tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso

25 la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 y 1,6 que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención.

Preferiblemente, la sal de metal alcalino de un detergente no de jabón es sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).

30 El gránulo de detergente secado por pulverización de la invención es un sólido particulado con una densidad aparente en el intervalo de 250 a 500 g/litro. La distribución de tamaño de partícula generalmente es tal que al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso y más preferiblemente al menos el 85% en peso, de partículas son más pequeñas que 1700 micrómetros, y el nivel de finos es bajo. Ningún tratamiento adicional se ha encontrado de manera general como necesario para eliminar ya sea las partículas sobredimensionadas o los finos.

35 El gránulo de detergente secado por pulverización se caracteriza adicionalmente por su área de superficie específica, medida por adsorción de nitrógeno. El área de superficie específica ("SSA") de los gránulos se mide mediante absorción de nitrógeno según 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 de superficie modelo Gemini 2360 (disponible de Micromeritics Instrument Corp. De Norcross, Ga.). El gránulo de detergente secado por pulverización tiene un área de superficie específica (SSA) de 5 m²/g o más, preferiblemente de 8 m²/g o más, aún más preferiblemente de 10 m²/g o más.

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

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

De manera deseable, los gránulos de detergente tienen una razón de aspecto no en exceso de dos o más preferiblemente son generalmente esféricos con el fin de reducir la segregación de otras partículas en una composición de detergente en polvo formulada y para intensificar el aspecto visual del polvo.

60 La presencia de la fase amorfa puede detectarse usando técnicas de difracción de rayos X que se conocen en la técnica. La difracción de rayos X (RD) es un método analítico no destructivo para medir los ángulos de difracción característicos e intensidades de materia periódicamente ordenada (material cristalino). Las distribuciones espaciales e intensidad de los rayos X dispersados forman un patrón de difracción específico, el cual es la "huella" de la muestra y puede usarse para evaluación cualitativa y cuantitativa, cálculo de valor d, la determinación de tamaño de cristalito y defectos por la forma de pico y polimorfismo.

65

La composición de detergente

5 Un tercer aspecto de la presente invención es una composición de detergente, especialmente una composición de detergente de lavandería, que comprende los gránulos según la presente invención.

10 Los gránulos de detergente secados por pulverización de la presente invención pueden usarse como tales, pero también pueden complementarse con otros ingredientes, componentes o aditivos de detergente para formar una composición de detergente completa. Los gránulos de detergente pueden mezclarse con cualquier cosa normalmente usada en las formulaciones de detergente. Pueden mezclarse en seco con materiales sólidos y pueden tener ventajosamente líquidos adicionales añadidos a ellos, usando su capacidad portadora de líquido disponible. Es especialmente ventajoso añadir de esta forma niveles de perfume convencionales, o incluso mayores que los convencionales.

15 Otros tipos de tensioactivo no de jabón, por ejemplo, tensioactivos zwitteriónicos, anfóteros o semipolares, también pueden usarse con los gránulos si es deseado. Muchos compuestos activos de detergente adecuados están disponibles y se describen completamente en la bibliografía, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

20 El jabón también puede estar presente, para proporcionar control de espuma y detergencia adicional y polvo formador. La composición completamente formulada puede comprender hasta el 8% en peso de jabón. La cantidad total de tensioactivo presente en la composición de detergente completamente formulada es adecuadamente desde el 15 hasta el 70% en peso, aunque cantidades fuera de este intervalo pueden emplearse según se desee.

25 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 detergente, por ejemplo, blanqueadores, enzimas (preferiblemente, proteasa, lipasa, amilasa y/o celulasa), reforzadores de jabonadura o controladores de jabonadura según sea apropiado, agentes antiredeposición, tales como polímeros celulósicos; agentes antiincrustación, perfumes, colorantes, colorantes matizantes, fluorescentes, silicato de sodio; inhibidores de corrosión incluyendo silicatos; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio, motas coloreadas; controladores de espuma; y compuestos suavizantes de ropa. Es especialmente preferido si la composición de detergente completamente formulada contiene TEAD/percarbonato como sistema blanqueador.

30 El gránulo de detergente puede mezclarse, si se desea, con otros formadores orgánicos o inorgánicos, normalmente proporcionados en forma de gránulos de o bien formador puro o bien mezclas de formador y otros ingredientes. Formadores orgánicos especialmente preferidos son polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, usados adecuadamente en cantidades desde el 0,5 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

35 Los gránulos de detergente de la presente invención se denominan a continuación en el presente documento polvo de base. Pueden mezclarse con otro polvo obtenido de cualquier proceso de producción de detergente convencional incluyendo secado por pulverización o procesos no de secado por pulverización. Como los gránulos de detergente producidos por la presente invención pueden mezclarse con esos 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 niveles de formador.

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

45 Las composiciones de detergente completamente formuladas, que comprenden otros ingredientes y los gránulos de detergente producidos según la invención preferiblemente tienen una densidad aparente de aproximadamente 250 a 750 g/litro, más preferiblemente al menos 350 g/litro.

50 Las composiciones de detergente completamente formuladas también pueden incluir otros ingredientes sólidos deseados para inclusión en el polvo de detergente, por ejemplo, fluorescentes; polímeros de policarboxilato; agentes antiredeposición, tales como, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio (SCMC); o cargas tales como sulfato de sodio, tierra de diatomeas, calcita, caolín o bentonita.

55 Si se desea, los tensioactivos particulados sólidos, por ejemplo, sulfonato de alquilbenceno y/o sulfato de alquilo en forma de polvo, pueden formar parte de la carga de sólidos al mezclador para aumentar además el nivel de actividad de tensioactivo en el gránulo, sin embargo, se prefiere producir todo el tensioactivo aniónico al secar por

pulverización.

El proceso generalmente no es sensible al tipo de mezclador usado, siempre que se aplique el mezclado intenso. Se ha encontrado que para obtener las ventajas completas de la invención puede ser ventajoso el uso de un mezclador con una acción de picado.

Preferiblemente, el mezclado se realiza en un mezclador que tiene y usa tanto una acción de agitación como una acción de corte, lo más preferiblemente estas acciones podrán utilizarse por separado, como se describe más adelante. La acción de corte es la acción de picado preferida. Esto puede lograrse ventajosamente por la elección de mezclador a ser un mezclador/granulador de alta velocidad que tiene tanto una acción de agitación como una acción de corte. Preferiblemente, el mezclador/granulador de alta velocidad tiene agitador rotatorio y elementos cortadores que pueden hacerse funcionar independientemente uno de otro, y a velocidades cambiables o variables por separado.

Tal mezclador es capaz de combinar una entrada de agitación de alta energía con una acción de corte, pero también puede usarse para proporcionar otros regímenes de agitación más suaves con o sin el cortador en funcionamiento. Se prefiere un mezclador Lödige, los cortadores de eje vertical u horizontal son deseables para una alta carga aniónica. También se prefieren los mezcladores del tipo Fukae FS-G fabricados por Fukae Powtech Co Ltd., Japón; este aparato está esencialmente en forma de un recipiente con forma de tazón accesible por medio de un orificio superior, proporcionado cerca de su base con un agitador que tiene un eje substancialmente vertical, y un cortador posicionado en una pared lateral. El agitador y cortador pueden hacerse funcionar independientemente uno de otro, y a velocidades variables por separado. El recipiente puede enfriarse.

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

Todavía otro mezclador es encontrado adecuado para su uso en el proceso de la invención es el mezclador por lote serie Lödige (marca comercial) FM, de Morton Machine Co., Ltd., Escocia. Esto difiere de los mezcladores mencionados anteriormente ya que su agitador tiene un eje horizontal. Los mezcladores de cuchilla Z y sigma (Winkworth Machinery Limited) son mezcladores adecuados que tienen una acción de picado.

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

Densidad aparente (BD)

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

Velocidad de flujo dinámico (DFR)

También se denomina velocidad de flujo. El flujo de polvo puede cuantificarse por medio de la velocidad de flujo dinámico (DFR), en ml/s, medido por medio del 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 se sujeta con abrazaderas de manera segura en una posición, de manera que su eje longitudinal es vertical. Su extremo inferior es terminado por medio de un cono suave de poli(cloruro de vinilo) que tiene un ángulo interno de 15° y un orificio de salida inferior de diámetro 22,5 mm. Un primer sensor de haz se posiciona 150 mm por encima de la salida, y un segundo sensor de haz se posiciona 250 mm por encima del primer sensor.

Para determinar la velocidad de flujo dinámico de una muestra de polvo, el orificio de salida se cierra temporalmente, por ejemplo, al cubrir con un trozo de tarjeta, y se vierte polvo a través de un embudo en la parte superior del cilindro hasta que el nivel de polvo es de aproximadamente 10 cm mayor que el del sensor superior; un separador entre el embudo y el tubo asegura que el llenado es uniforme. La salida se abre entonces y el tiempo t (segundos) tomado para el nivel de polvo para caer desde el sensor superior al sensor inferior se mide electrónicamente. 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 superiores e inferiores, la velocidad de flujo dinámico DFR (ml/s) se proporciona por la siguiente ecuación:

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

Prueba de compresión no confinada (UCT)

En esta prueba, el polvo recién producido se comprime dando un producto compacto y se mide la fuerza requerida para romper el producto compacto. El polvo se carga en un cilindro y se nivela la superficie. Un disco de plástico de

50 g se coloca en la parte superior del polvo y se coloca un émbolo de 10 kg de peso lentamente en la parte superior del disco y se permite que permanezca en posición durante 2 minutos. El peso y émbolo se retiran entonces y se retira el cilindro cuidadosamente del polvo para dejar un cilindro de polvo que autónomo con el disco de plástico de 50 g en la parte superior de él. Si el producto compacto no está roto, se coloca un segundo disco de plástico de 50 g en la parte superior del primero y se deja durante aproximadamente diez segundos. Entonces, si el compacto todavía no se rompe, se añade un disco de 100 g a los discos de plástico y se deja durante diez segundos. El peso se aumenta entonces en incrementos de 0,25 kg a intervalos de 10 segundos hasta que el producto compacto se colapsa. Se anota el peso total (w) necesario para efectuar el colapso.

10 La cohesividad de un polvo se clasifica por el peso (w) como sigue:

w < 1,0 kg Buen flujo

1,0 kg < w < 2,0 kg Flujo moderado

2,0 kg < w < 5,0 kg Cohesivo

5,0 kg < w Muy cohesivo

20 **Ejemplos**

Ejemplos 1-7 (obsérvese que el ejemplo 2 no es ilustrativo de la invención tal como se reivindica)

25 Se prepararon 2.300 kg de una suspensión acuosa en un recipiente con agitación provisto de una bobina de vapor abierta para calentar la masa, que implica las siguientes etapas.

Una carga hecha de agua limpia (563 kg) y una disolución de sosa cáustica (197 kg) del 50% de prueba se dosificó a un recipiente con agitación, provisto de una bobina de vapor abierta y un impulsor Lightnin A320. Se calentó la carga hasta una temperatura de 35-40°C y posteriormente, se mezclaron 1,9 kg de Tinopal CBSX hasta que se disolvió completamente. Tras esta etapa, se dosificó la cantidad pesada previamente (753 kg) de calidad comercial de ácido sulfónico gradualmente durante un periodo de 3-4 minutos con agitación continua para formar pasta neutralizada. Se permitió un tiempo adicional de 2 minutos para asegurar que la neutralización fuera completa. Se añadieron 342 kg de citrato de sodio (dihidratado) y 45 kg de Lutensol EO secuencialmente para formar una masa uniforme. Se bombearon el silicato alcalino calentado previamente (50 kg) y copolímero (150 kg) en el mezclador con velocidad de agitación aumentada de manera que mejoró la fluidez de masa total. En esta etapa, puede preferirse mantener la temperatura a 75-80°C mediante el uso de vapor en bobina abierta. Tras esta etapa, se cerró la válvula de vapor y se dosificaron 199 kg de carbonato de sodio junto con 16,1 kg de SCMC por medio de un transportador de tornillo ajustado para dosificar durante un periodo de 2-3 minutos y velocidad de agitador ajustada a 70-75 rpm. Cuando se dosifican los sólidos, cayeron cerca de las cuchillas agitadoras para evitar la acumulación en la pared o formación de grumos. Se permitió una etapa de mezclado final durante otros 2 minutos y entonces la masa mezclada a 80°C se descargó al tanque de mantenimiento para funcionamiento posterior en la torre de secado por pulverización.

45 En todos los ejemplos, se calculó la hoja de carga anterior para diversas formulaciones y se usó para hacer suspensiones. Las suspensiones se transportaron por una bomba a baja presión, molino Reitz/separador magnético y entonces a la bomba a alta presión. La suspensión se pulverizó en un secador por pulverización de diámetro de 2,5 m mediante el uso de dos boquillas de sistema de pulverización para lograr una velocidad de rendimiento deseada de 1000-1100 kg/h de suspensión a presiones de 25-28 bar. Se suministró aire caliente a la torre mantenida a temperaturas de 270-290°C en modo contracorriente y se recogió el polvo seco en el fondo de la torre. Se controló el contenido de humedad de polvo en el intervalo del 3-4% y se requirieron variaciones menores en la temperatura de entrada de aire para mantener las condiciones de estado estable.

55 Las propiedades de polvo se midieron como se proporciona a continuación y se aplicó un agente en capas como Aerosil para lograr un buen producto estable en almacenamiento.

Composición de polvo de base SD							
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 5	Ej. 7
Ingredientes							
	%	%	%	%	%	%	%
Na-LAS	50,00	47,00	55,00	52,00	55,00	52,00	57,50
NI EO7				3,00		3,00	

ES 2 753 025 T3

NI EO30		3,00					
Citrato de trisodio	20,66	20,66	10,00	10,00	20,00	20,00	10,00
Silicato alcalino	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	2,50
Sokalan CP5	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Carbonato de sodio	21,00	21,00	24,00	24,00	14,00	14,00	20,00
SCMC	0,25	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Tinopal CBSX	0,25	0,25	0,13	0,13	0,13	0,13	0,06
Humedad	1,03	1,10	3,17	3,25	3,17	3,25	3,00
Impurezas, NDOM, sulfato	1,31	1,24	1,45	1,37	1,45	1,37	1,51
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,32
Activo total	50,00	50,00	55,00	55,00	55,00	55,00	57,50
Alcalinidad	22,50	22,50	25,50	25,50	15,50	15,50	22,50
Polímero	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Contenido de humedad de suspensión %	34,5	35,6	36,5	36,6	36,5	36,6	36,7
Razón de activo/silicato	33,33	33,33	36,67	36,67	36,67	36,67	23,00
Razón de activo con respecto a polímero	12,5	11,8	13,8	13,0	13,8	13,0	14,4
Razón orgánico/inorgánico	3,33	3,33	2,74	2,74	5,15	5,15	3,21
Carga evaporativa/AD	1,02	1,14	0,95	1,01	0,95	1,01	0,93
Razón de activo con respecto a carbonato	2,38	2,38	2,29	2,29	3,93	3,93	2,88
Razón de citrato de sodio/carbonato	0,86	0,86	0,42	0,42	1,43	1,43	0,44
Difracción de XRD							
XRD amorfo (% en peso)	79,0	81,0	78,0	79,0	86,0	87,0	81,0
Carbonato de sodio, anhidro	21	19	22	21	14	13	19

Las siguientes propiedades de polvo se midieron para los polvos de base con y sin tensioactivos no iónicos EO7:

Código de muestra		
	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Nivel AD	55	52
NI 7 EO	0	3
BD (g/l)	423	311
DFR (ml/s)	102	96
UCT (g)	200	450
VCT (%)	10	11
PMC (%)	3,1	2,69
PSD (micrómetros)		
1400	0,5	1,00
1000	0,58	3,47

ES 2 753 025 T3

710	3,02	11,21
500	16,61	26,47
250	47,75	35,87
180	13,92	10,18
120	9,52	5,9
0	8,1	5,9
Total (g)	100,0	100

Las propiedades de polvo se examinaron como se proporcionó anteriormente y se pulverizó la mezcla de tensioactivo no iónico/ácido graso adicional sobre el polvo de base de torre (indicado por % de activo cargado) para dar un producto de detergente que tiene excelentes propiedades de polvo.

5

Los polvos de base de los ejemplos 1-7 también se examinaron para determinar la presencia de fases cristalinas. Usando la máquina D8 Discover de Bruker-AXS, se obtuvieron los valores d de las líneas de difracción de las muestras y de ellos se identificaron los compuestos cristalinos.

10 Materiales y métodos:

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

La presencia de compuestos cristalinos en polvos de base está dada en la tabla a continuación:

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Difracción de XRD							
Amorfo – XRD (% en peso)	79,0	81,0	78,0	79,0	86,0	87,0	81,0
Carbonato de sodio, anhidro	21	19	22	21	14	13	19

15

Sigue a partir de estos datos de XRD que estos polvos de base contienen fases mayormente amorfas y presentan carbonato de sodio como cristales anhidros.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un gránulo de detergente que comprende al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico y adecuado para su uso como composición de detergente granular o componente de la misma, proceso que comprende las etapas de:
- 5 (i) mezclar un precursor de tensioactivo aniónico con una fuente de álcali para formar una pasta neutralizada,
- (ii) añadir citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio para formar una suspensión y
- 10 (iii) secar por pulverización la suspensión obtenida para formar un gránulo de detergente que tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso,
- 15 mediante lo cual la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 a 1,6.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el precursor de tensioactivo aniónico se selecciona de ácido alquilbencenosulfónico lineal (LAS), ácido graso y mezclas de los mismos.
- 20 3. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la suspensión comprende del 1 al 3% en peso de silicato de sodio amorfo.
4. Proceso según la reivindicación 3, en el que el polímero se selecciona de homopolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico y fosfinatos acrílicos.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero es poli(acrilato de sodio).
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el policarboxilato polimérico tiene un peso molecular dentro del intervalo de desde 1.000 hasta 250.000, preferiblemente dentro del intervalo de desde 3.000 hasta 100.000.
- 30 7. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la suspensión comprende tensioactivo no iónico.
8. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la suspensión comprende carboximetilcelulosa de sodio.
- 35 9. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el gránulo se caracteriza por tener un área de superficie específica de 5 m²/g o más, preferiblemente de 8 m²/g o más, incluso más preferiblemente de 10 m²/g o más.
- 40 10. Gránulo de detergente secado por pulverización que comprende al menos el 50% en peso de un tensioactivo aniónico, citrato de sodio, hasta el 5% en peso de silicato alcalino, polímero de policarboxilato y carbonato de sodio y en el que el gránulo de detergente tiene un contenido de fase amorfa de más del 60% en peso y la razón molar de citrato de sodio con respecto a carbonato de sodio está en el intervalo de 0,4 a 1,6 y dicho gránulo de detergente es adecuado para su uso como composición de detergente granular o un componente de la misma, que puede obtenerse mediante el proceso según cualquier reivindicación anterior.
- 45 11. Gránulo de detergente según la reivindicación 10, caracterizado por tener un área de superficie específica de 5 m²/g o más, preferiblemente de 8 m²/g o más, incluso más preferiblemente de 10 m²/g o más.
12. Composición de detergente que comprende los gránulos según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11.
- 55 13. Composición de detergente según la reivindicación 12, que comprende además jabón y/o tensioactivo no iónico.
14. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, que comprende además un sistema blanqueador tal como TAED/percarbonato.
- 60 15. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, que comprende además fluorescente, preferiblemente a un nivel del 0,05 al 0,5% en peso.