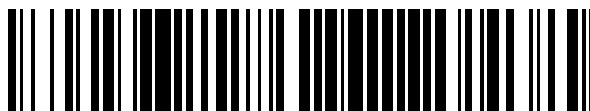


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 237**

51 Int. Cl.:

<b>C11D 1/722</b>	(2006.01)
<b>C11D 1/72</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/12</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/33</b>	(2006.01)
<b>C11D 11/00</b>	(2006.01)
<b>C11D 17/06</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2016 PCT/EP2016/074920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17071984**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2016 E 16785417 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3368645**

54 Título: **Granulados, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

**26.10.2015 EP 15191376**

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

**08.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ESKUCHEN, RAINER y  
SCHUETZ, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 765 237 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

Granulados, procedimiento para su fabricación y su uso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una formulación que es sólida hasta una temperatura de por lo menos 60 °C, caracterizado porque

- 5 (a) por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general (I)



en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>,

- 10 AO son en cada caso iguales o diferentes y elegidos de entre alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

x está en el intervalo de 5 a 100,

es mezclado en estado fundido con

(b) con por lo menos una segunda sustancia, elegida de entre polietilenglicol y tensioactivos no iónicos, que son diferentes de los tensioactivos de la fórmula (I),

- 15 se les confecciona,

en estado sólido, en un molino se mezclan y se muelen con

(c) ácido silícico o silicato y

(d) por lo menos un agente auxiliar, elegido de entre citrato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino o por lo menos un formador de quelato, elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)

- 20  $R^3\text{-CH(COOM}^1\text{)-N(CH}_2\text{COOM}^1\text{)}_2 \quad (\text{II})$

en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>3</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>,

M<sup>1</sup> es un metal alcalino o una combinación de por lo menos dos metales alcalinos.

- 25 Además, la presente invención se refiere a granulados y su uso. Los granulados de tensioactivos que contienen tensioactivos no iónicos del tipo de los hidroxietéres mixtos son conocidos a partir del documento WO/0148131 A2. El documento DE102011084934 A1 divulga detergente para lavado automático de vajillas que contiene por lo menos un tensioactivo no iónico así como un compuesto estructural elegido de entre MGDA, GLDA y EDDS.

- 30 Los tensioactivos encuentran numerosas aplicaciones, por ejemplo en el sector de los agentes de lavado y detergentes. Al respecto, determinados tensioactivos no iónicos han ganado importancia como denominados tensioactivos abrillantadores, por ejemplo para lavadoras automáticas de vajillas, frecuentemente denominados brevemente también como ADW por el inglés de "lavado automático de vajillas". Entre ellos se mencionan en particular numerosos representantes de los denominados HME, en los que HME representa hidroxietéres mixtos. La formulación de hidroxietéres mixtos es sin embargo desafiante, en particular en formulaciones sólidas, que sirven como producto intermedio o producto final.

- 35 Numerosos hidroxietéres mixtos son sustancias con aspecto de cera con un punto de fusión de menos de 60 °C, menos de 50 °C o incluso menos de 35 °C. Están en capacidad de formar productos fundidos subenfriados, que también después de largo tiempo muestran sólo una baja tendencia a la cristalización. Algunos hidroxietéres mixtos son higroscópicos y además - en particular para bajos tamaños de partícula - muestran una tendencia a adherirse. Incluso pueden mejorar la estabilidad al almacenamiento por adición de un denominado agente contra la aglutinación. Sin embargo, en muchos casos estos no son compatibles con otros ingredientes de formulaciones detergentes para lavadora.

- 40 Las formulaciones sólidas, por ejemplo granulados el polvo, que contienen hidroxietéres mixtos, pueden tender en algunos casos a la adherencia o aglutinación. Para polvos o granulados, que sirven como productos intermedios, una adherencia o aglutinación tal conduce a que el procesamiento adicional sea difícil. Para polvos o granulados,

que sirven como productos finales, que por consiguiente deberían ser suministrados al usuario, una adherencia o aglutinación tal conduce a retroalimentaciones negativas.

Por ello, existió el objetivo de suministrar un procedimiento mediante el cual puedan fabricarse formulaciones sólidas, que contengan un hidroximetiléter mixto y puedan procesarse fácilmente. Existió además el objetivo de poder fabricar formulaciones sólidas que contengan un hidroximetiléter mixto y que puedan ser procesadas fácilmente.

De acuerdo con ello, se encontró el procedimiento definido inicialmente, que en relación con la presente invención es denominado también como procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para la fabricación de una formulación que es sólida hasta una temperatura de por lo menos 60 °C. Al respecto, el punto de fusión puede ser determinado por ejemplo mediante Calorimetría Dinámica Diferencial (DSC), ventajosamente con una velocidad de calentamiento de 10K/min  $\pm$ 1K/min; cantidad pesada 6-7 mg; gas de purga 3 litros de N<sub>2</sub>/h, crisol A de medición abierto).

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende varias etapas. Para ello, el procedimiento de acuerdo con la invención parte de por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general (I), que en relación con la presente invención puede ser nombrado también componente (a),



en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente n-alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>. Son ejemplos n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, estearilo, palmitilo, y n-eicosilo. Son ejemplos preferidos n-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, estearilo, palmitilo, y n-eicosilo. Son ejemplos preferidos de modo particular n-octilo y n-decilo.

R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente n-alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, en el que como ejemplos se mencionan n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, iso-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, estearilo, palmitilo, y n-eicosilo. Son ejemplos preferidos n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, iso-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, n-dodecilo, isododecilo, n-tetradecilo, estearilo, palmitilo y n-eicosilo. Son ejemplos preferidos de modo particular iso-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>.

AO son en cada caso iguales o diferentes y elegidos de entre alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O, CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y CH<sub>2</sub>CH(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-O. De modo particular preferiblemente en cada caso AO son iguales y son CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, brevemente también "EO".

x está en el intervalo de 5 a 100, preferiblemente 5 a 60, aún más preferiblemente 10 a 50 y de modo particular preferiblemente 20 a 40.

En una forma de realización de la presente invención (AO)<sub>x</sub> es elegido de entre (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x1</sub>, en la que x<sub>1</sub> está en el intervalo de 1 a 50.

En una forma de realización de la presente invención (AO)<sub>x</sub> es elegido de entre -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>x3</sub> y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>-(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-O)<sub>x3</sub>, en las que x<sub>2</sub> y x<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes y en cada caso están en el intervalo de 1 a 30.

En una forma de realización de la presente invención (AO)<sub>x</sub> es elegido de entre -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x4</sub>, en la que x<sub>4</sub> está en el intervalo de 10 a 50, AO es en cada caso EO, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son elegidos en cada caso de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>.

En relación con la presente invención, se entienden x o x<sub>1</sub> o x<sub>2</sub> o x<sub>3</sub> o x<sub>4</sub> como valores promedio, en los que se prefiere el promedio aritmético. Por ello x o x<sub>1</sub> o x<sub>2</sub> o x<sub>3</sub> o x<sub>4</sub> - si están presentes - pueden ser un valor no entero, aunque las moléculas individuales exhiben en cada caso un valor entero de unidades AO.

En una forma de realización preferida de modo particular de la presente invención, las variables son elegidas como sigue: R<sup>1</sup> es n-alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, de cadena recta o como iso-alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, x está en el intervalo de 20 a 25.

En una forma de realización de la presente invención, el componente (a) tiene un punto de fusión en el intervalo de 30 a 60 °C, preferiblemente 35 a 55 °C. Puede medirse el punto de fusión del componente (a) como se mencionó anteriormente.

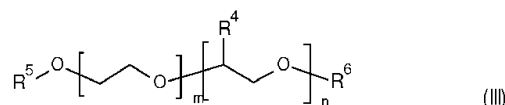
Se mezcla el componente (a), con

(b) por lo menos una segunda sustancia, denominada en el marco de la presente invención también como componente (b), y que es elegida de entre polietilenglicol y tensioactivos no iónicos, que son diferentes de los tensioactivos de la fórmula (I).

- 5 Son ejemplos de polietilenglicol los productos de poliadición de óxido de etileno con un promedio de peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 1.000 a 50.000 g/mol, preferiblemente 2.000 a 20.000 g/mol.

Son ejemplos de tensioactivos no iónicos, que son diferentes del componente (a), los alcoholalcoxilatos, copolimerizados de di- y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitano con óxido de etileno o óxido de propileno, además alquilglicósidos.

- 10 Son ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados por ejemplo compuestos de la fórmula general (III)



en la cual las variables se definen como sigue:

$R^4$  elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal, preferiblemente etilo y de modo particular preferiblemente metilo,

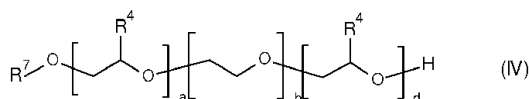
- 15  $R^5$  elegido de entre alquilo  $C_8$ - $C_{22}$ , por ejemplo  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}F_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$  o  $n$ - $C_{18}H_{37}$ ,

$R^6$  elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , metilo, etilo,  $n$ -propilo, iso-propilo,  $n$ -butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo,  $n$ -pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo,  $n$ -hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo,  $n$ -heptilo,  $n$ -octilo, 2-etilhexilo,  $n$ -nonilo,  $n$ -decilo o iso-decilo,

- 20  $m$  y  $n$  están en el intervalo de cero a 300, en el que la suma de  $n$  y  $m$  es de por lo menos uno. Preferiblemente  $m$  está en el intervalo de 1 a 100 y  $n$  en el intervalo de 0 a 30.

Al respecto, los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente copolímeros de bloque.

Otros ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son por ejemplo compuestos de la fórmula general (IV)



- 25 en los cuales las variables se definen como sigue:

$R^4$  iguales o diferentes y elegidos de entre alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal, preferiblemente en cada caso igual, y etilo y de modo particular preferiblemente metilo,

$R^7$  elegido de entre alquilo  $C_6$ - $C_{20}$ , en particular  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}H_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$ ,  $n$ - $C_{18}H_{37}$ .

- 30  $a$  es un número en el intervalo de 1 a 6,

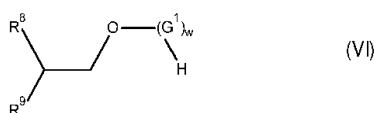
$b$  es un número en el intervalo de 4 a 20,

$d$  es un número en el intervalo de 4 a 25.

Al respecto, los compuestos de la fórmula general (IV) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente son copolímeros de bloque.

- 35 Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre copolímeros de di- y multibloque, constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre ésteres de sorbitano y ésteres de isosorbitol etoxilados o propoxilados. Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre di-ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, por ejemplo polietilenglicol esterificado dos veces con ácido esteárico con un promedio de peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 1.500 a 2.500 g/mol.

- 40 Son ejemplos de alquilpoliglicósidos los compuestos de la fórmula general (VI)



en la que las variables se definen como sigue:

R<sup>8</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente son etilo, n-propilo e isopropilo así como hidrógeno,

R<sup>9</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>,

5 G<sup>1</sup> es elegido de entre monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, en particular glucosa y xilosa,

w está en el intervalo de 1,1 a 4, en el que w es un valor promedio, en particular el promedio aritmético. Preferiblemente w está en el intervalo de 1,1 a 2 y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 1,8. Preferiblemente w es determinado mediante cromatografía de gases de alta temperatura (HTGC).

10 En una forma de realización de la presente invención, el componente (b) tiene un punto de fusión en el intervalo de 35 a 70 °C, preferiblemente 50 a 65 °C. El punto de fusión del componente (b) puede ser medido así mismo mediante DSC dinámica.

En una forma preferida de realización de la presente invención, el punto de fusión del componente (a) está por debajo del de el componente (b).

15 Para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, se mezclan primero los componentes (a) y (b) en el estado fundido. La temperatura para la mezcla es elegida de modo que el componente que tiene el punto de fusión más bajo - por consiguiente el componente (b) o preferiblemente el componente (a) - está presente en el estado fundido. El componente que en cada caso tiene el punto de fusión más alto puede estar presente en estado sólido o fundido. Preferiblemente se mezclan componente (a) y componente (b) en las fracciones, que están previstas para la formulación en cuestión.

20 En una forma de realización particular de la presente invención, durante la mezcla el componente (a) está fundido.

Se mezcla el componente (a) y el componente (b) hasta que ópticamente - a simple vista, por consiguiente sin ayuda óptica - se percibe una mezcla homogénea.

Preferiblemente se mezclan componente (a) y componente (b) a una temperatura que está por lo menos 5 °C por encima del punto de fusión de componente (a), de modo particular preferiblemente por lo menos 10°C.

25 En una forma de realización particular de la presente invención, se mezclan componente (a) y componente (b) a una temperatura, que está por lo menos 5 °C por encima de la temperatura en la cual funde el componente de mayor punto de fusión.

30 Para la ejecución del procedimiento de mezcla puede procederse de modo que los componentes (a) y (b) están presentes en forma sólida en un recipiente de mezcla y mezclando - por ejemplo sacudiendo o preferiblemente con agitación - se calienta hasta que en cada caso está fundido el componente con menor punto de fusión. Después de ello se prosigue la mezcla hasta que se percibe una mezcla homogénea a simple vista, por consiguiente no se reconocen partículas separadas ni estrías.

Son ejemplos de recipientes adecuados de mezcla, recipientes con agitación como por ejemplo reactores con agitación y recipientes con agitación.

35 En una siguiente etapa, se confecciona la mezcla obtenida en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención. En relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, por tal debería entenderse que se trabaja la mezcla de la primera etapa, de modo que es transformada en partículas sólidas con las dimensiones deseadas. Son ejemplos preferidos formación de pastillas, formación de escamas, moliendas y combinaciones de por lo menos dos de las medidas precedentes. Si se desea moler la mezcla obtenida en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, entonces se la deja solidificar previamente.

40 Pueden formarse pastillas por ejemplo, vertiendo una mezcla obtenida en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención en un molde con las correspondientes depresiones y dejando enfriar la mezcla en el correspondiente molde. A continuación se retira del molde la mezcla fría - incluso las pastillas - y se vierte nuevamente mezcla en el molde. En otra forma de realización se eligen bandas frías para la formación de pastillas. Las pastillas pueden exhibir por ejemplo un diámetro en el intervalo de 4 a 10 mm.

Pueden formarse escamas por ejemplo usando un rodillo de formación de escamas. El tamaño de las escamas

puede depender de las propiedades del producto y del ajuste de la máquina. Por regla general se obtienen escamas con forma irregular. Como promedio de dimensiones son adecuados por ejemplo longitudes en el intervalo de 1 mm a 2 cm, anchos de 1 mm a 1,5 cm y espesores en el intervalo de 0,5 mm a 3 mm.

5 Ejemplos de aparatos bien adecuados de modo particular para la molienda son molinos de impacto y molinos de corte. En la mezcla en un molino, simultáneamente se muele.

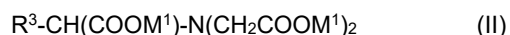
Se obtiene una mezcla de componente (a) y componente (b) confeccionada y sólida a temperatura ambiente.

En la siguiente etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, en un molino se mezclan la mezcla confeccionada y sólida a temperatura ambiente, de componente (a) y componente

(b) en el estado sólido con

10 (c) ácido silícico o silicato, en el marco de la presente invención también ácido silícico (c) o silicato (c) o denominado en general componente (c), y

(d) por lo menos un agente auxiliar, también denominado brevemente como agente (d) auxiliar o componente (d), en la que el componente (d) es elegido de citrato de metal alcalino, por ejemplo citrato de trisodio, carbonato de metal alcalino como por ejemplo carbonato de potasio o carbonato de sodio, o por lo menos un formador de quelato, elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)



en la cual las variables se definen como sigue:

20  $R^3$  es elegido de entre alquilo  $C_1-C_4$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, isobutilo, se prefieren metilo, sec.-butilo e isobutilo y de modo muy particular preferiblemente  $R^3$  es metilo; además fenilo, bencilo,  $CH_2OH$  y  $CH_2CH_2COOM^1$ ,

$M^1$  es un metal alcalino o una combinación de por lo menos dos metales alcalinos, por ejemplo litio, sodio, potasio, preferiblemente se prefieren potasio, sodio y combinaciones de potasio y sodio, por ejemplo en una relación molar en el intervalo de 1:2 a 2:1, y de modo muy particular preferiblemente  $M^1$  es sodio.

El ácido silícico (c) puede ser elegido de entre ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos pirógenos.

25 Son ejemplos de silicatos (c) disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas y silicatos en placas, en particular aquellos de las fórmulas  $\alpha-Na_2Si_2O_5$ ,  $\beta-Na_2Si_2O_5$  y  $\delta-Na_2Si_2O_5$ .

En una forma de realización de la presente invención, como agente (c) auxiliar se usan dos diferentes geles de sílice o dos silicatos diferentes. Los diferentes geles de sílice o diferentes silicatos pueden diferenciarse en cada caso en el tamaño de partícula, acidez de la superficie o estructura del cristal.

30 En otra forma de realización de la presente invención, como agente (c) auxiliar se usa un ácido silícico y un silicato.

En otra forma de realización de la presente invención se usa sólo un agente (c) auxiliar.

En una forma de realización de la presente invención el ácido silícico (c) tiene un promedio de tamaño de partícula (promedio volumétrico) en el intervalo de 5 a 100  $\mu m$ , preferiblemente 5  $\mu m$  a máximo 20  $\mu m$ , determinado mediante difracción de láser de acuerdo con ISO 13320-1 (2009).

35 En una forma de realización de la presente invención el silicato (c) tiene un promedio de tamaño de partícula (promedio volumétrico) en el intervalo de 5  $\mu m$  a máximo 20  $\mu m$ , determinado mediante difracción de láser de acuerdo con ISO 13320-1 (2009).

En la mezcla tiene lugar una molienda.

40 En una forma de realización de la presente invención, se eligen molinos para la tercera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, de entre molinos con una incorporación de energía relativamente baja. Se prefieren molinos de impacto y de corte.

En una forma de realización de la presente invención la fracción del componente (b) es por lo menos tan alta como la fracción de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I).

45 En una forma de realización de la presente invención, para el procedimiento de acuerdo con la invención se elige la relación de cantidades como sigue:

- (a) en el intervalo de 15 a 25 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I),
- (b) en total en el intervalo de 5 a 40 % en peso de componente (b),
- (c) en total de 1 a 5 % en peso de ácido silícico o silicato, preferiblemente 2 a 3 % en peso, y
- (d) en total en el intervalo de 40 a 70 % en peso de componente (d), preferiblemente 42 a 60 % en peso.

5 Se obtiene un granulado con buena fluidez. Los granulados obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención son procesados fácilmente, por ejemplo hasta comprimidos ("Tabs") para ADW y hasta comprimidos abrillantadores para ADW. Los granulados obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención son poco higroscópicos y tienden menos a la adherencia o aglomeración.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a granulados, denominados de manera abreviada como granulados de acuerdo con la invención. Los granulados de acuerdo con la invención exigen un promedio de diámetro de partícula en el intervalo de 0,5 a 1,6 mm y contienen

- (a) en el intervalo de 15 a 25 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I),



en la cual las variables se definen como sigue:

15 R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>,

AO son en cada caso iguales o diferentes y elegidos de entre alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

x está en el intervalo de 5 a 100,

20 (b) en total en el intervalo de 5 a 25 % en peso de la segunda sustancia, elegida de entre polietilenglicol y tensioactivos no iónicos, que son diferentes de los tensioactivos de la fórmula (I)

- (c) en total 1 a 5 % en peso de ácido silícico o silicato, y

(d) en total en el intervalo de 40 a 70 % en peso de agente auxiliar, elegido de entre citrato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino o por lo menos un formador de quelato, elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)



en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>3</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>,

M<sup>1</sup> es un metal alcalino o una combinación de por lo menos dos metales alcalinos,

en los que los granulados de acuerdo con la invención son sólidos a una temperatura de hasta 60 °C.

30 Los componentes (a), (b), (c) y (d) fueron descritos en detalle previamente.

En una forma preferida de realización de la presente invención, el granulado de acuerdo con la invención exhibe una distribución de diámetro de partícula como sigue: d<sub>m</sub> está en el intervalo de 0,5 a 1,8 mm, d<sub>63,3</sub> está en el intervalo de 0,4 a 1,8 mm y n está en el intervalo de 0,7 a 10, determinado en cada caso con ayuda de un análisis de tamización de acuerdo con DIN ISO 3310-1 (1992) y evaluación de acuerdo con DIN 66145 (1976).

35 Los granulados de acuerdo con la invención se dejan procesar hasta comprimidos para máquinas lavadoras y en particular hasta comprimidos abrillantadores, pero también hasta abrillantadores para una lavadora de vajillas o como componente para un detergente x-en-1 para vajillas, por ejemplo un detergente 2-en-1 para vajillas o un detergente 3-en-1 para vajillas. Por ello es otro objetivo de la presente invención el uso de un granulado de acuerdo con la invención como o para la fabricación de un abrillantador. En una variante preferida de la presente invención, el abrillantador es un abrillantador para una lavadora de vajillas o es un componente para un detergente x-en-1 para vajillas, por ejemplo un detergente 2-en-1 para vajillas o un detergente 3-en-1 para vajillas.

En una forma de realización de la presente invención, puede usarse granulado de acuerdo con la invención sin otras adiciones, como abrillantador en una lavadora para vajillas, en particular en detergentes x-en-1 para vajillas. En otra

forma de realización se añade aun por lo menos un aditivo, elegido de entre agua y ácidos, por ejemplo ácido cítrico.

La invención es ilustrada adicionalmente mediante ejemplos de trabajo.

Los puntos de fusión fueron determinados mediante Calorimetría Diferencial Dinámica (DSC), velocidad de calentamiento de 10K/min  $\pm$ 1K/min; porción pesada de 6-7 mg; gas de purga 3 litros de N<sub>2</sub>/h, crisol de medición de Al abierto.

Componentes usados:

(a.1): n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-(AO)<sub>22</sub>-iso-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, punto de fusión: 32 °C

(b.1): polietilenglicol, M<sub>w</sub> 4.000 g/mol

(c.1): ácido silícico precipitado, promedio de diámetro d<sub>50</sub> de partícula: 13,5  $\mu$ m (difracción de láser), superficie de acuerdo con BET: 190 m<sup>2</sup>/g, determinada mediante adsorción de nitrógeno ISO 92777. (c.1) es obtenible comercialmente como Sipernat® 22 S

(d.1): sal de trisodio del ácido cítrico, como dihidrato

La fabricación de las la formulación sólida ocurrió en cada caso como sigue:

Los componentes (a.1) y (b.1) fueron fundidos conjuntamente en un vaso de vidrio a 70 °C y mezclados con un agitador de hélice. A continuación se pesó la masa fundida sobre láminas de aluminio (20 cm x 10 cm x 1 cm) y se dejó solidificar a temperatura ambiente. Se obtuvieron placas de tipo cera.

A partir de estas placas de tipo cera se fabricaron pastillas, con ayuda de rodillos de formación de escamas. Los rodillos de formación de escamas usados tenían un diámetro de 33 cm, un ancho de 50 cm y fueron operados con un número de revoluciones de 1,2 rpm. La temperatura del agente de enfriamiento (agua) fue de 16 a 22 °C. Para la fabricación de pastillas se procedió en detalle, de modo que se colocaron las placas tipo cera en un embudo de goteo de 38 cm de ancho calentable, que en el piso tenía 36 perforaciones (diámetro de 1,5 mm). Mediante la temperatura del embudo de 80 a 100 °C se ajustó la velocidad de fusión de las placas, de modo que sobre la superficie fría de los rodillos surgieron gotas definidas, que en el periodo de una revolución solidificaron y entonces fueron retiradas de los rodillos mediante un cuchillo congelado aplicado sobre los rodillos.

Las pastillas así fabricadas fueron molidas en un molino de impacto (molino de cuchillos). Para ello se operó el molino con 2 cuchillos y una velocidad periférica de 14 m/s. Como tamiz de molienda se usó un tamiz de perforación redonda con un diámetro de perforación de 3,2 mm y una superficie libre de 40%. En este molino se dosificaron simultáneamente y se molieron las pastillas, el componente (d.1) y ácido silícico (c.1).

Se obtuvieron los siguientes granulados de acuerdo con la invención y granulados de comparación, véase la tabla 1.

Tabla 1: Granulados de acuerdo con la invención y granulados de comparación

	(G.1)	V-(G.2)	V-(G.3)	(G.4)
(a.1)	24,25	29,1	33,95	24,25
(b.1)	24,25	19,4	33,95	24,25
(c.1)	48,5	48,5	29,1	48,5
(d.1)	3,0	3,0	3,0	3,0
Facilidad de molienda	++	-	-	++
Fluidez	++	-	-	++
Prueba de almacenamiento	++			++
Fracciones de (a.1), (b.1), (c.1) y (d.1) en % en peso.				



5 La prueba de almacenamiento se refirió a un almacenamiento a 40 °C durante un periodo de tiempo de 72 horas con exclusión de humedad. Fue ejecutada como sigue: se empaclaron 15 ml de granulado o de granulado de comparación en un cilindro abierto arriba y abajo. Para que el granulado no escurriera fuera del cilindro, se colocó éste con la abertura inferior sobre una placa de fondo. Se colocó un sello sobre la abertura superior y se cargó ésta con un peso de 500 g y se almacenó el conjunto por 72 h a 40 °C. Después de ello se probó cómo había variado el granulado por el almacenamiento una temperatura de 40 °C y simultánea carga con peso. Cuando estos parámetros estuvieron sin influencia, fluyó hacia afuera el granulado por la abertura inferior, después de elevar el cilindro. Si el granulado tiende a la adherencia, entonces se formó una pella, que se presionó cuidadosamente con el sello hacia afuera del cilindro. Se colocó la pella entre el platillo de una balanza de brazos. Sobre este platillo estaba un vaso de vidrio, que se llenó con agua hasta que la pella se desintegró. A partir del valor de medición así obtenido de la cantidad de agua, puede concluirse sobre la facilidad de almacenamiento de los granulados. Los productos que no forman pella, muestran muy buenas propiedades de almacenamiento (granulados G.1 y G.4 de acuerdo con la invención).

15 La distribución de tamaño de partícula de los granulados ejemplares fue determinada como sigue, mediante análisis de tamización:

Equipo de tamiz: AS 200 control, compañía Retsch, tamiz para análisis de acuerdo con DIN ISO 3310-1, altura 25 mm; Ø 200 mm

Amplitud: 0,6, tiempo de tamización: 2 min

A partir de las distribuciones de diámetro de partícula obtenidas mediante análisis de tamización, se determinaron los parámetros  $d_m$ ,  $d_{63,3}$  y  $n$ , con los cuales se describe la granulometría de los granulados del ejemplo.

20 A partir de la evaluación gráfica de la distribución de tamaño de partícula por medio de un diagrama de Rosin, Rammler, Sperling y Bennet (distribución RRSB) sigue

$d_{63,3}$ : Tamaño de partícula característico

$n$  Coeficiente de uniformidad (exponente  $n$ )

25 Para el caso en que el estado granulométrico del material que va a ser tamizado no pueda ser descrito por una distribución RRSB, por ejemplo por mezcla de materiales que van a ser tamizados de diferente granulometría, los parámetros mencionados anteriormente son válidos también para la sección de distribución que sigue la distribución de RRSB.

**Ejemplo (G.1)**  
 $d < 0,4$  mm: 22,6%  
 $d \geq 1,6$  mm: 0%  
 $d_m = 0,69$  mm  
 $d_{63,3} = 0,8$  mm  
 $n = 2,0$

G.2 comp. No se obtuvo granulado medible

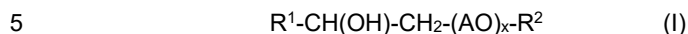
G.3 comp. No se obtuvo granulado medible

**Ejemplo (G.4)**  
 $d < 0,4$  mm: 29,8%  
 $d \geq 1,6$  mm: 10,6%  
 $d_m = 0,71$  mm  
 $d_{63,3} = 0,79$  mm  
 $n = 1,49$

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una formación que es sólida hasta una temperatura de por lo menos 60 °C, **caracterizado porque**

(a) por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general (I)



en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>,

AO son en cada caso iguales o diferentes y elegidos de entre alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

10 x está en el intervalo de 5 a 100,

es mezclado en estado fundido con

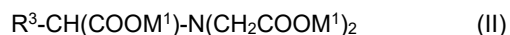
(b) con por lo menos una segunda sustancia, elegida de entre polietilenglicol y tensioactivos no iónicos, que son diferentes de los tensioactivos de la fórmula (I),

se les confecciona,

15 en estado sólido, en un molino se mezclan y se muelen con

(c) ácido silícico o silicato y

(d) por lo menos un agente auxiliar, elegido de entre citrato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino o por lo menos un formador de quelato, elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)



en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>3</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>,

M<sup>1</sup> es un metal alcalino o una combinación de por lo menos dos metales alcalinos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la formulación es libre de fosfatos y polifosfatos.

25 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la confección es elegida de entre producciones de pastillas, producciones de escamas, moliendas y combinaciones de por lo menos dos de las medidas precedentes.

4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto de la fórmula general (I) exhibe un punto de fusión en el intervalo de 25 a 60 °C.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como agente (c) auxiliar se usan dos ácidos silícicos diferentes o dos silicatos diferentes.

6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se eligen las relaciones de cantidades, como sigue:

(a) en el intervalo de 15 a 25 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I),

35 (b) en total en el intervalo de 5 a 40 % en peso de la segunda sustancia,

(c) en total 1 a 5 % en peso de ácido silícico o silicato, y

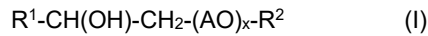
(d) en total en el intervalo de 40 a 70 % en peso de agente auxiliar.

7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la fracción de componente (b) es por lo menos tan alta como la fracción de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I).

40

8. Granulado con un promedio de diámetro de partícula en el intervalo de 0,5 a 1,6 mm, que contiene

(a) en el intervalo de 15 a 25 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general (I),



en la cual las variables se definen como sigue:

5 R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>,

AO son en cada caso iguales o diferentes y elegidos de entre alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

x está en el intervalo de 5 a 100,

10 (b) en total en el intervalo de 5 a 25 % en peso de la segunda sustancia, elegida de entre polietilenglicol y tensioactivos no iónicos, que son diferentes de los tensioactivos de la fórmula (I)

(c) en total 1 a 5 % en peso de ácido silícico o silicato, y

(d) en total en el intervalo de 40 a 70 % en peso de agente auxiliar, elegido de entre citrato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino o por lo menos un formador de quelato, elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)

15 
$$R^3\text{-CH(COOM}^1\text{)-N(CH}_2\text{COOM}^1\text{)}_2 \quad (\text{II})$$

en la cual las variables se definen como sigue:

R<sup>3</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>,

M<sup>1</sup> es un metal alcalino o una combinación de por lo menos dos metales alcalinos,

en el que el granulado es sólido a una temperatura de hasta 60 °C.

20 9. Granulado de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** exhibe una distribución de tamaño de partícula, como sigue: d<sub>m</sub> está en el intervalo de 0,5 a 1,8 mm, d<sub>63,3</sub> está en el intervalo de 0,4 a 1,8 mm y n está en el intervalo de 0,7 a 10, determinados en cada caso con ayuda de un análisis de tamización de acuerdo con DIN ISO 3310-1 (1992) y evaluación de acuerdo con DIN 66145 (1976).

10. Uso de un granulado de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 como o para la fabricación de un abrillantador.

25 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el abrillantador es un abrillantador para una lavadora automática de vajillas o es un componente para un detergente x-en-1 para lavadoras de vajillas.