



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004107516/04, 22.07.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.07.2002(30) Конвенционный приоритет:  
13.08.2001 GB 0119708.6

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2005

(45) Опубликовано: 27.02.2007 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 99/00475 A1, 07.01.1999. WO  
96/04359 A1, 15.02.1996. US 5486317 A,  
23.01.1996. US 6133223 A, 17.10.2000. RU  
2024611 C1, 15.12.1994.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
15.03.2004(86) Заявка РСТ:  
EP 02/08138 (22.07.2002)(87) Публикация РСТ:  
WO 03/016453 (27.02.2003)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

ГРОТ Андреас Теодорус Йоханнес (NL),  
МОНТАНУС Корнелис Паулуc Мария (NL)

(73) Патентообладатель(и):  
УНИЛЕВЕР НВ (NL)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТЕРГЕНТНЫХ ГРАНУЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению  
детергентных гранул способом нераспылительной  
сушки. Сущность: детергентные гранулы получают  
путем контактирования в грануляторе с  
псевдооживленным слоем кислотного  
предшественника анионного поверхностно-  
активного вещества, серной кислоты и твердого  
карбонизированного нейтрализующего агента.

Твердый карбонизированный нейтрализующий  
агент имеет средний размер частиц  $d_{3,2}$  от 10 до  
50 мкм. Количество серной кислоты составляет по  
меньшей мере 50 мас.% от общей массы анионного  
кислотного предшественника и серной кислоты.  
Технический результат - снижение объемной  
плотности, улучшение таких технологических  
свойств, как липкость и % объемного сжатия. 10  
з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004107516/04, 22.07.2002**(24) Effective date for property rights: **22.07.2002**(30) Priority:  
**13.08.2001 GB 0119708.6**(43) Application published: **10.09.2005**(45) Date of publication: **27.02.2007 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **15.03.2004**(86) PCT application:  
**EP 02/08138 (22.07.2002)**(87) PCT publication:  
**WO 03/016453 (27.02.2003)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):  
**GROT Andreas Teodorus Jokhannes (NL),  
MONTANUS Kornelis Paulus Marija (NL)**(73) Proprietor(s):  
**UNILEVER NV (NL)**(54) **METHOD OF PREPARING DETERGENT GRANULES**

(57) Abstract:

FIELD: soap industry.

SUBSTANCE: invention relates to preparing detergent granules by spray drying process, wherein detergent granules are obtained by bringing in contact, in fluidized bed granulator, acidic precursor of anionic surfactant, sulfuric acid, and a solid carbonized neutralizing agent

having average particle size  $d_{3.2}$  between 10 and 50  $\mu\text{m}$ . Amount of sulfuric acid constitutes at least 50% of the total weight of anionic acidic precursor and sulfuric acid.

EFFECT: reduced volume density and improved tackiness and volume compaction percentage.

11 cl, 1 tbl, 5 ex

Область техники

Данное изобретение относится к способу получения моющих составов способом нераспылительной сушки.

Предпосылки к созданию изобретения

5 Традиционно детергентные порошки получают распылительной сушкой. Однако процесс распылительной сушки является и капиталоемким, и энергоемким, и продукты бывают довольно объемными, имеющими относительно низкую объемную плотность (ОП).

10 Потребность в порошках с более высокими объемными плотностями ведет к разработке способов с использованием, главным образом, перемешивания без применения распылительной сушки. Такие технологии перемешивания предлагают высокую гибкость в производстве порошков разнообразных составов на одной установке путем последующего дозирования различных компонентов после первоначальной стадии гранулирования. Полученные порошки имеют довольно высокие объемные плотности, которые желательны для некоторых форм продукта. Однако многие из этих технологий нераспылительной сушки 15 не подходят для производства порошков широкого диапазона объемной плотности и, в частности, для производства порошков более низкой объемной плотности.

Один вариант способа, который не включает распылительную сушку и который позволяет получать средние объемные плотности, промежуточные между плотностями порошков, полученных с распылительной сушкой и без нее, предусматривает применение 20 гранулятора с низким сдвигом, обычно аппарата с псевдооживленным слоем. Хотя процессы гранулирования в псевдооживленном слое как таковые могут обеспечивать хорошее регулирование объемной плотности, они все же нуждаются в большей гибкости и, в особенности, для производства порошков более низкой ОП.

Обычный процесс с псевдооживленным слоем предусматривает контактирование 25 нейтрализующего агента, такого как щелочная моющая модифицирующая добавка, с жидким кислотным предшественником анионного поверхностно-активного вещества в псевдооживленном слое или в другом аппарате с низким сдвигом. Такой процесс описан в WO-A-96/04359. Кислотный предшественник тем самым нейтрализуют до солевой формы поверхностно-активного вещества, и поверхностно-активное вещество и другие 30 компоненты внутри аппарата формируют гранулы.

Для того чтобы приспособить процесс гранулирования с низким сдвигом по WO-A-96/04359 для получения более низких объемных плотностей, в WO-A-99/00475 было предложено вводить некоторое количество неорганической кислоты вместе с жидким кислотным предшественником анионного поверхностно-активного вещества. 35 Дополнительное преимущество этого процесса заключается в том, что полученные порошки показывают усовершенствованные скорости растворения в промывной жидкости. Однако там нет упоминания о каком-либо влиянии размера частиц нейтрализующего агента, используемого для нейтрализации анионного кислотного предшественника и неорганической кислоты.

40 WO-A-00/37605 раскрывает способ, где используют органическую (неповерхностно-активную) кислоту в сочетании с карбонизированным нейтрализующим агентом, чтобы обеспечить продукты с объемными плотностями ниже, чем около 600 г/л. В примерах нейтрализующий агент, а именно бикарбонат натрия, имеет размеры частиц 5-40 мкм. Однако в полном описании только упоминаются смесители/грануляторы с высоким сдвигом 45 и ничего не говорится о связи между размерами частиц нейтрализующего агента и объемной плотностью продукта.

Цель данного изобретения - использовать неповерхностно-активную соль, образованную *in situ*, чтобы получить более низкие объемные плотности и, необязательно, также усовершенствованные свойства порошка в процессах механического гранулирования с 50 низким сдвигом.

Эта цель достигается образованием соли из нейтрализующего агента, имеющего меньшие размеры частиц.

Определение изобретения

Данное изобретение относится к способу механического гранулирования с низким сдвигом для получения детергентных гранул, способу, включающему контактирование кислотного предшественника анионного поверхностно-активного вещества, неповерхностно-активной кислоты и твердого карбонизированного нейтрализующего агента, где твердый карбонизированный нейтрализующий агент имеет средний размер частиц  $d_{3,2}$  не более чем 90 мкм, предпочтительно не более чем 80 мкм, более предпочтительно не более чем 70 мкм, еще более предпочтительно не более чем 60 мкм и еще более предпочтительно не более чем 50 мкм и особенно не более чем 40 мкм.

По сравнению с эквивалентными гранулами, полученными эквивалентными способами с низким сдвигом, где средний размер частиц нейтрализующего агента больше, гранулы, полученные по данному изобретению, имеют более низкие объемные плотности и, необязательно, одно или несколько из следующих преимуществ, а именно более хорошую сыпучесть, меньшую липкость, меньшие размеры частиц, более узкое распределение размеров частиц и более хорошее растворение в воде. В некоторых вариантах способ по данному изобретению делает возможным более высокую загрузку гранул поверхностно-активным веществом при сохранении приемлемых свойств порошка.

Подробное описание изобретения

Способ по данному изобретению может быть осуществлен, при желании, либо периодическим либо непрерывным.

Твердый карбонизированный нейтрализующий агент

Используемый здесь термин "твердый карбонизированный нейтрализующий агент" означает какой-либо материал, введенный в процесс в виде твердого вещества и способный выделять диоксид углерода при взаимодействии с неповерхностно-активной кислотой.

Твердый карбонизированный нейтрализующий агент предпочтительно содержит один или несколько материалов, выбранных из карбонатов, сесквикарбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, предпочтительно их солей натрия, а также буркеита.

Нейтрализующий агент наиболее предпочтительно присутствует в количестве, достаточном для полной нейтрализации анионного кислотного предшественника и (в первом аспекте данного изобретения) неповерхностно-активной кислоты. Если желательно, может быть использован стехиометрический избыток нейтрализующего агента, чтобы гарантировать полную нейтрализацию и/или чтобы осуществить альтернативную функцию.

Например, если нейтрализующий агент содержит карбонат натрия, он может действовать как щелочной буферный агент или как моющая модифицирующая добавка, последнее особенно в случае, когда сопровождается затравочным кристаллом для кристаллизации, таким как кальцит.

Максимальный средний размер частиц  $d_{3,2}$  твердого карбонизированного нейтрализующего агента выражен выше и в пункте 1. Предпочтительно, минимальный размер частиц  $d_{3,2}$  твердого карбонизированного нейтрализующего агента равен 1 мкм, более предпочтительно 4 мкм, наиболее предпочтительно 10 мкм.

Под "средним размером  $d_{3,2}$ " подразумевается среднемассовый диаметр по удельной поверхности, данный уравнением:

$$d_{3,2} = \left[ \frac{\sum_i^m n_i D_i^3}{\sum_i^m n_i D_i^2} \right]$$

где  $n_i$  означает число частиц в классе по размеру  $i$ ;

$D_i$  означает величину среднего диаметра в классе по размеру  $i$ ;

$m$  означает число классов по размеру.

Если оценку проводят ситовым анализом, предпочтительно используют по меньшей

мере 8 сит. Однако предпочтительно используют лазерную дифракцию, например, используя прибор Sympatec или Malvern. В этом случае предпочтительно анализ проводят на основе по меньшей мере 31 класса по размеру.

Конечно, данный средний размер частиц  $d_{3,2}$  может быть свойственен коммерчески доступному исходному материалу или может быть достигнут измельчением коммерческого образца. Это может быть также достигнуто смешиванием двух или более исходных материалов различных морфологий.

Твердый карбонизированный нейтрализующий агент может быть обеспечен как исходный материал, уже имеющий требуемый размер частиц, или его источником может быть более грубый материал, размер которого уменьшают подходящей технологией, такой как измельчение.

Кислотный предшественник анионного поверхностно-активного вещества

Кислотный предшественник анионного поверхностно-активного вещества в действительности может содержать один или несколько кислотных предшественников различных анионных поверхностно-активных веществ. Наиболее предпочтительна из них алкилбензолсульфоновая кислота, например, имеющая от 10 до 14 атомов углерода в среднем в ее алкильной цепи. Другие подходящие кислотные предшественники анионных поверхностно-активных веществ включают кислотные предшественники первичных алкилсульфатов и сульфатов алкилолефинов, а также кислотные предшественники сульфатов простых алкиловых эфиров. Во всех случаях указанные материалы предпочтительно имеют в среднем в их алифатической части от 10 до 18 атомов углерода.

Термин "кислотный предшественник анионного поверхностно-активного вещества" охватывает насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, поэтому полученное "анионное поверхностно-активное вещество" представляет собой мыло.

Типичные длины цепи указанных жирных кислот от 10 до 18 атомов углерода.

Неповерхностно-активная кислота

Неповерхностно-активная кислота является существенным признаком первого аспекта изобретения и необязательным признаком второго аспекта изобретения. Она может содержать одну или несколько неорганических кислот, которые совместимы с предшественником анионного поверхностно-активного вещества, и/или одну или несколько органических кислот, которые не являются поверхностно-активными веществами или кислотными предшественниками анионных поверхностно-активных веществ.

Предпочтительно, неповерхностно-активные органические кислоты имеют менее чем 10, более предпочтительно менее чем 8, в некоторых случаях, менее чем 6 атомов углерода, например муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, лимонная кислота, яблочная кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, аспарагиновая кислота, глутаровая кислота, винная кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, адипиновая кислота, 3-хетоглутаровая кислота и лимонно-яблочная кислота. Из неорганических кислот предпочтительна серная кислота. Однако другие подходящие неорганические кислоты включают, например, фосфорную кислоту, азотную кислоту и хлористо-водородную кислоту и их смеси.

Как указано в WO-A-99/00475, кислотные предшественники анионных поверхностно-активных веществ обычно включают неорганическую кислоту, обычно серную кислоту, в качестве примеси или побочного продукта процесса их производства. В WO-A-99/00475 указывается, что неорганическая кислота должна составлять по меньшей мере 2,5 мас.% кислотного компонента (т.е. анионный кислотный предшественник плюс неорганическая кислота). Наиболее предпочтительный уровень составляет 20 мас.% от общей массы. Такие уровни содержания неповерхностно-активной кислоты в процессе по данному изобретению также желательны.

Однако в WO-A-99/00475 также указывается предпочтительный верхний предел кислотного компонента 50 мас.%.

Тем не менее, в контексте данного изобретения даже более предпочтительно, когда неповерхностно-активную кислоту используют в количестве по меньшей мере 50%, еще

более предпочтительно по меньшей мере 60%, особенно по меньшей мере 70 мас.% от общей массы анионного кислотного предшественника и непереходно-активной кислоты.

Хотя точное количество используемой непереходно-активной кислоты по отношению к непереходно-активному кислотному предшественнику важно, более значительным для  
5 уменьшения объемной плотности и других преимуществ является общее количество соли, образующейся *in situ* при взаимодействии непереходно-активной кислоты с нейтрализующим агентом. Предпочтительно, когда это количество образующейся *in situ* соли составляет по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 25 мас.%, наиболее предпочтительно по  
10 меньшей мере 50% указанных гранул. Содержание полученной таким образом соли зависит от очевидного способа при используемых количествах непереходно-активной кислоты и нейтрализующего агента. Это противоположно тому, что указано в WO-A-99,00475, где только упоминается максимальное содержание 4 мас.% образованной *in situ* соли на основе массы гранул. Максимальное общее содержание образованной *in situ* соли  
15 в гранулах составляет предпочтительно 95%, более предпочтительно 90%, еще более предпочтительно 80% и особенно 60 мас.% гранул.

Когда непереходно-активная кислота является твердой, предпочтительно ее вводят в виде раствора в подходящем растворителе, таком как вода. Неорганические кислоты и некоторые органические непереходно-активные кислоты подают в различных  
20 концентрациях. Так же как солевые примеси, остаток продукта представляет, в основном, воду. Непереходно-активная кислота часто будет источником воды, вводимой в процесс. Предпочтительно сводить ее к минимуму. Однако к концу процесса необязательно небольшое количество воды или предпочтительно водный раствор неорганической щелочи, такой как гидроксид натрия или силикат натрия, может быть распылено отдельно,  
25 чтобы уменьшить липкость.

Суммарное количество воды во всех компонентах, нанесенной при или в течение контактирования нейтрализующего агента с непереходно-активной кислотой и анионным кислотным предшественником, не превышает 25 мас.% от общей массы кислотного предшественника и непереходно-активной кислоты, но предпочтительно не более чем  
30 10 мас.%. Если содержание воды составляет выше 10%, предпочтительно сушку проводят в грануляторе или на последующей стадии, например, с использованием нагретого воздуха. Однако, если желательно, контролируемое количество воды может быть добавлено, чтобы облегчить нейтрализацию. Вода может быть добавлена в количествах от 0,5 до 10 мас.% по массе конечного моющего состава. Некоторое количество такой воды  
35 подходяще добавляют перед, или вместе, или чередуя с добавлением кислотных компонентов.

Образованная *in situ* соль

Первый аспект изобретения требует образования *in situ* соли.

Точный тип образовавшейся соли будет зависеть от количеств и характера реагентов и  
40 условий реакции. Например, в случае серной кислоты и какого-либо из нейтрализующих агентов, упомянутых в предыдущем разделе, полученная соль может быть сульфатом, гидросульфатом, смешанным карбонатом/сульфатом и т.п. или их смесями.

Порядок добавления компонентов

Аппарат для механического гранулирования может содержать единственный такой  
45 аппарат или два или более аппаратов, соединенных последовательно, при условии, что по меньшей мере один является аппаратом типа низкого сдвига. Когда две или более таких машин соединены последовательно, отдельные исходные материалы могут быть добавлены в различные машины. Когда есть одна или несколько машин, отдельные компоненты могут быть дозированы в различные позиции (точки) в этих машинах.

Однако наиболее предпочтительным путем осуществления первого аспекта данного изобретения является предварительное смешивание по меньшей мере части анионного кислотного предшественника и непереходно-активной кислоты и дозирование такой смеси в аппарат для контактирования с карбонизированным твердым нейтрализующим

агентом.

Другим вариантом является одновременное раздельное дозирование неперхностно-активной кислоты и анионного кислотного предшественника в аппарат для контактирования с нейтрализующим агентом.

5 Другой вариант содержит раздельное дозирование анионного кислотного предшественника и неперхностно-активной кислоты последовательно в аппарат для контактирования с нейтрализующим агентом, так что по меньшей мере некоторое количество кислотного предшественника контактирует с нейтрализующим агентом до  
10 начала дозирования неперхностно-активной кислоты, или наоборот, по меньшей мере с частичным совпадением времени дозирования. Неперхностно-активная кислота может быть даже дозирована, начиная со времени приостановки или после приостановки дозирования анионного кислотного предшественника.

Наименее предпочтительным воплощением является вариант с последовательным дозированием неперхностно-активной кислоты и кислотного предшественника, т.е. с  
15 совпадением, или сразу же после, или через промежутки времени между ними, так что дозирование неперхностно-активной кислоты начинается перед дозированием анионного кислотного предшественника.

Варианты указанных способов могут быть легко оценены специалистом в данной области, например, с "пульсирующим" дозированием анионного кислотного  
20 предшественника и неперхностно-активной кислоты либо с частичным совпадением по времени, либо с временными интервалами между ними. Однако вышеупомянутые главные принципы еще в целом применимы.

Аппарат механического гранулирования

Данное изобретение требует применения гранулятора с низким сдвигом. Используемый  
25 здесь термин "процесс механического гранулирования с низким сдвигом" означает процесс, где единственная или конечная стадия гранулирования осуществляется методом нераспылительной сушки при низком сдвиге, т.е. с использованием механического гранулятора с низким сдвигом. Таким образом, так же как процессы, которые не включают распылительной сушки ни на какой стадии, этот также включает, например, процесс, где  
30 подаваемые твердые вещества, полученные распылительной сушкой, пропускают на последующую стадию процесса, где высушенные распылением частицы вовлекают в дополнительное гранулирование путем процесса, который включает технологию гранулирования нераспылительной сушкой с низким сдвигом. Термин не охватывает технологию, посредством которой высушенные распылением порошки дополнительно  
35 сушат в аппарате с низким сдвигом, если их на этой стадии также не гранулируют с каким-либо дополнительным компонентом. Термин включает процессы, где предварительное гранулирование происходит в аппарате смешивания с низким сдвигом, и дополнительное гранулирование происходит в машине с низким сдвигом, но предпочтительно по меньшей мере некоторая нейтрализация неперхностно-активной  
40 кислоты затем происходит в том аппарате с низким сдвигом.

Предпочтительным типом гранулятора с низким сдвигом является тип с псевдооживленным газом, который содержит зону псевдооживления, где жидкое связующее вещество распыляют в или на твердый нейтрализующий агент. Однако подходящий  
45 вращающийся барабан или V-смеситель также могут быть использованы. Когда гранулятор низкого сдвига представляет собой тип с газовым псевдооживлением, иногда может быть предпочтительно использовать оборудование такого типа, который снабжен вибрационным слоем.

Если гранулятором с низким сдвигом является устройство с газовым псевдооживлением, тогда анионный кислотный предшественник и неперхностно-активная кислота могут быть  
50 распылены поверх, и/или ниже, и/или внутри середины псевдооживленного материала, содержащего твердый нейтрализующий агент.

Если гранулятор с газовым псевдооживлением используют в качестве гранулятора с низким сдвигом, тогда предпочтительно его эксплуатируют при поверхностной скорости

воздуха около 0,1-2,0 мс<sup>-1</sup> либо при позитивном, либо при негативном относительном давлении и с температурой воздуха на входе в пределах от -10°C или 5°C вплоть до 80°C, или в некоторых случаях вплоть до 200°C. Рабочая температура внутри слоя составляет  
 5 обычно от температуры окружающей среды до 60°C. В зависимости от процесса может быть выгодно изменять температуру (повышая и/или понижая ее во время по меньшей мере части процесса).

Гранулятор с низким усилием сдвига, используемый в способе по данному изобретению, может быть приспособлен, чтобы рециркулировать "мелочь", т.е. порошкообразный или  
 10 частично гранулированный материал с очень небольшим размером частиц, так что они возвращаются на вход гранулятора с низким сдвигом и/или на вход какого-либо предварительного смесителя/гранулятора. Предпочтительно тонкие частицы представляют собой отмученный материал, например они присутствуют в воздухе, покидающем камеру газового псевдооживления.

Предпочтительно эксплуатировать гранулятор с псевдооживленным слоем так, чтобы,  
 15 когда твердый материал приводят в контакт с распыленной струей жидких компонентов, удовлетворялось требование того, что избыточную скорость ( $U_e$ ) псевдооживляющего газа по отношению к массе или объему потока распыленной струи ( $q_{mliq}$  или  $q_{vliq}$ ), при определении при нормализованном расстоянии от сопла до слоя ( $D_0$ ), следует устанавливать так, чтобы коэффициент потока ( $FN_m$  или  $FN_v$ ), который определяют по  
 20

$$FN_m = \log_{10} \left[ \frac{\rho_p U_e}{q_{mliq}} \right] \quad \text{или} \quad FN_v = \log_{10} \left[ \frac{U_e}{q_{vliq}} \right]$$

(где  $\rho_p$  означает плотность частиц), был равен при критической величине по меньшей мере 2 для по меньшей мере 30% процесса.

Предпочтительно также, когда средний диаметр капель  $d_{3,2}$  жидких компонентов равен  
 30 не более чем десятикратному среднему диаметру частиц  $d_{3,2}$  той фракции твердых веществ, которая имеет диаметр частиц  $d_{3,2}$  от 20 мкм до 200 мкм, при условии, что, если более 90% по массе исходного твердого материала имеет средний диаметр частиц  $d_{3,2}$  менее чем 20 мкм, тогда средний диаметр частиц  $d_{3,2}$  всех исходных твердых материалов должен быть принят как 20 мкм. Если более 90% по массе исходного твердого  
 35 материала имеет средний диаметр частиц  $d_{3,2}$  более чем 200 мкм, тогда средний диаметр частиц  $d_{3,2}$  всего исходного твердого материала должен быть принят как 200 мкм.

В усовершенствовании способов по изобретению, где используют гранулятор с низким сдвигом, нейтрализующий агент может быть приведен в контакт и смешан с первой  
 40 порцией кислотных компонентов в первом смесителе, которым может быть, например, смеситель с низким, средним или высоким сдвигом, чтобы сформировать частично гранулированный материал. Подходящие грануляторы для осуществления этой первой стадии описаны более подробно ниже. К этому затем может быть примешана вторая порция кислотных компонентов в грануляторе с низким сдвигом, чтобы получить  
 45 гранулированный моющий продукт. Если кислотные компоненты дозируют отдельно, в этом случае нет необходимости, чтобы они содержали такое же отношение анионного кислотного предшественника к неповерхностно-активной кислоте.

В таком двухстадийном процессе гранулирования предпочтительно, но не абсолютно необходимо, дозировать все жидкое связующее только на стадии частичного  
 50 гранулирования (первой) и на второй стадии. По-видимому, некоторое количество может быть дозировано до частичного гранулирования и/или другого псевдооживления. Кроме того, содержание жидкого связующего (т.е. содержание неповерхностно-активной кислоты) может быть изменено между стадией частичного гранулирования и второй стадией.

Используют или не используют начальную стадию предварительного гранулирования,

материал в виде частиц, содержащий твердый нейтрализующий агент и, необязательно, другие компоненты, может быть введен в псевдооживленный слой и затем введены необходимые количества анионного кислотного предшественника и непереходно-активной кислоты, предпочтительно распылением, на указанный материал,

5 предпочтительно сверху. Необязательно, с исходными материалами может быть введена добавка, способствующая сыпучести. Однако предпочтительно, когда добавку, способствующую сыпучести, добавляют после введения части анионного кислотного предшественника и/или непереходно-активной кислоты для того, чтобы усовершенствовать свойства порошка.

10 Однако изобретение требует применения механического гранулятора с низким сдвигом. Другие подходящие грануляторы для необязательной стадии предварительного гранулирования включают высокоскоростной смеситель/гранулятор, такой как машина Lodige<sup>R</sup> CB, или смеситель умеренной скорости, такой как машина Lodige<sup>R</sup> KM. Другое подходящее оборудование включает серии Drais<sup>R</sup> T160, производимые Drais Werke GmbH, 15 Германия; смеситель Littleford с внутренними рубящими лезвиями и смеситель-мельницу турбинного типа, имеющую несколько лезвий на оси вращения. Смеситель-гранулятор с низким или высоким сдвигом имеет перемешивающее действие и/или режущее действие, которые работают независимо друг от друга. Предпочтительными типами смесителей-грануляторов с низким или высоким сдвигом являются смесители серий Fukae<sup>R</sup> FS-G; 20 серий Diosna<sup>R</sup> V от Dierks & Sohne, Германия; Pharma Matrix<sup>R</sup> от T.K. Fielder Ltd, Англия. Другими смесителями, которые являются подходящими для применения в способе по изобретению, являются серии Fuji<sup>R</sup> VG-C от Fuji Sangyo Co., Япония; Roto<sup>R</sup> от Zanchetta & Co. srl, Италия и гранулятор Schugi<sup>R</sup> Flexomix.

25 Еще одним подходящим смесителем является смеситель периодического действия серии Lodige (товарный знак) FM (лопастные смесители) от Morton Machine Co. Ltd., Шотландия.

Характеристики композиции

Изобретение относится также и к гранулам, и к моющим составам, получаемым 30 способом по данному изобретению.

Гранулы, полученные способом по данному изобретению, необязательно содержат один или несколько дополнительных компонентов в дополнение к тем, которые образуются при обработке анионного кислотного предшественника, непереходно-активной кислоты и нейтрализующего агента.

35 Кроме того, гранулы, полученные способом по данному изобретению, могут быть введены в моющий состав, содержащий один или несколько постдозированных материалов. Твердые постдозированные материалы содержат порошки, другие гранулы (так или иначе полученные способом иным, чем по изобретению) или их смеси. Гранулы, полученные способом по изобретению, и постдозированные твердые вещества могут быть просто 40 смешаны или подвергнуты дополнительному гранулированию путем какого-либо подходящего процесса. Постдозированные жидкости обычно распыляют на гранулы сами по себе и/или на (если присутствуют) какие-либо постдозированные твердые вещества.

Также как непереходно-активная кислота (где применима) и анионные кислотные предшественники (которые обычно являются текучими или вязкими жидкостями или 45 пастами) на любой подходящей стадии могут быть использованы один или несколько других жидких материалов, таких как жидкие неионные поверхностно-активные вещества и/или органические растворители. Суммарное количество анионного кислотного предшественника и непереходно-активной кислоты обычно будет настолько высоким, 50 насколько это возможно, и зависеть от присутствия каких-либо других компонентов и зависеть от других соображений, изложенных ниже. Некоторое количество анионного кислотного предшественника и какой-либо непереходно-активной кислоты необязательно может быть предварительно нейтрализовано. Другие необязательные компоненты, используемые при или в течение контактирования нейтрализующего агента с анионным кислотным предшественником и любой непереходно-активной кислотой,

предпочтительно составляют менее чем 5 мас.%, более предпочтительно менее чем 2 мас.% от общего количества неповерхностно-активной кислоты и анионного кислотного предшественника, но могут составлять вплоть до 25 мас.%, 50 мас.% или даже 75 мас.% жидкого связующего.

5 Массовое отношение всего кислотного предшественника (предшественников) анионного поверхностно-активного вещества (веществ) к каким-либо необязательным неионным  
поверхностно-активным веществам обычно будет составлять от 20:1 до 1:20. Однако это  
отношение может быть, например, 15:1 или менее, 10:1 или менее, или 5:1 или менее  
кислотных предшественников анионного поверхностно-активного вещества (веществ) к  
10 неионному поверхностно-активному веществу (веществам). С другой стороны, неионным  
может быть основной компонент, так что отношение кислотных предшественников  
анионного поверхностно-активного вещества (веществ) к неионному поверхностно-  
активному веществу (веществам) составляет 1:5 или более, 1:10 или более или 1:15 или  
15 более. Возможны также отношения в пределах от 5:1 до 1:5 кислотных предшественников  
анионного поверхностно-активного вещества (веществ) к неионному поверхностно-  
активному веществу (веществам).

Необязательно могут быть введены на любой подходящей стадии "расслаивающий  
агент" или "добавка, способствующая сыпучести". Их используют для улучшения  
гранулярности продукта, например, путем предотвращения агрегации и/или слеживания  
20 гранул. Выше уже было описано, как такой материал может быть введен. Какой-либо  
расслаивающий агент/добавка, способствующая сыпучести, подходяще присутствует в  
количестве от 0,1 до 15 мас.% от моющего состава и более предпочтительно в количестве  
от 0,5 до 5 мас.%.

Подходящие добавки, способствующие сыпучести, включают кристаллические или  
25 аморфные силикаты щелочных металлов, алюмосиликаты, включая цеолиты, дикамол,  
кальцит, диатомовую землю, диоксид кремния, например осажденный диоксид кремния,  
хлориды, такие как хлорид натрия, сульфаты, такие как сульфат магния и натрия,  
карбонаты, такие как карбонат кальция, и фосфаты, такие как триполифосфат натрия. При  
желании могут быть использованы смеси указанных материалов.

30 В дополнение к анионному поверхностно-активному веществу, полученному на стадии  
нейтрализации, дополнительные анионные или неионные поверхностно-активные  
вещества, которые указаны выше, а также катионные, цвиттерийонные, амфотерные или  
семиполярные поверхностно-активные вещества и их смеси могут быть добавлены в  
подходящее время. Как правило, подходящие поверхностно-активные вещества включают  
35 те, которые в основном описаны в публикации Schwartz и Perry "Surface active agents  
and detergents", том I. Если желательно, мыло, полученное из насыщенных или  
ненасыщенных жирных кислот, имеющих, например, от C<sub>10</sub> до C<sub>18</sub> атомов углерода, также  
могут присутствовать.

Все детергентное активное вещество подходяще присутствует в количестве от 5 до 40  
40 мас.%, предпочтительно от 10 до 30 мас.% от конечного гранулированного моющего  
продукта.

Полный моющий состав часто содержит моющую модифицирующую добавку. Такая  
модифицирующая добавка может быть введена с нейтрализующим агентом и/или  
добавлена после него, когда желательно. Предпочтительно, модифицирующую добавку  
45 вводят с нейтрализующим агентом. Однако, как уже объяснялось, некоторые  
карбонизированные твердые нейтрализующие агенты сами по себе или в присутствии  
совместно действующего агента могут действовать как модифицирующие добавки.  
Типичным примером является карбонат натрия. Поэтому такие материалы могут быть  
введены в избытке по отношению к количествам, необходимым для нейтрализации  
50 анионного кислотного предшественника и неповерхностно-активной кислоты.

Вообще говоря, суммарное количество моющей модифицирующей добавки в  
гранулированном моющем продукте составляет подходяще от 10 до 80 мас.%,  
предпочтительно от 15 до 65 мас.% и более предпочтительно от 15 до 50 мас.%.

Другие подходящие модифицирующие добавки включают кристаллические и аморфные алюмосиликаты, например цеолиты, которые раскрыты в GB 1473201, аморфные алюмосиликаты, которые раскрыты в GB 1473202 и смешанные кристаллические/аморфные алюмосиликаты, которые раскрыты в GB 1470250, и слоистые силикаты, которые раскрыты в EP 164514B. Неорганические фосфатные модифицирующие добавки, например ортофосфат, пирофосфат или триполифосфат натрия, также могут присутствовать.

Алюмосиликаты, используются ли они в качестве расслаивающих агентов и/или включены в объем частиц, могут подходяще присутствовать в суммарном количестве от 10 до 60 мас.% и предпочтительно в количестве от 15 до 50 мас.% от гранулированного моющего продукта. Цеолитом, используемым в большинстве коммерческих моющих составов в виде частиц, является цеолит А. Выгодно, однако, может быть использован максимальный алюминиевый цеолит Р (цеолит MAP), описанный и заявленный в EP 384070. Цеолит MAP представляет собой алюмосиликат щелочного металла типа Р, имеющий отношение кремния к алюминию, не превышающее 1,33, предпочтительно не превышающее 1,5 и более предпочтительно не превышающее 1,07.

Органические модифицирующие добавки, которые могут присутствовать, включают поликарбоксилатные полимеры, такие как полиакрилаты, акриловые/малеиновые сополимеры и акриловые фосфинаты; мономерные поликарбоксилаты, такие как цитраты, глюконаты, оксидисукцинаты, моно-, ди- и трисулцинаты глицерина, карбоксиметилноксисукцинаты, карбоксиметилноксималонаты, дипиколинаты, гидроксипилиминодиацетаты, алкил- и алкенилмалонаты и сукцинаты; и сульфированные соли жирных кислот. Соплимер малеиновой кислоты, акриловой кислоты и винилацетата особенно предпочтителен, так как он является биоразлагаемым и поэтому желателен с точки зрения окружающей среды. Этот перечень не следует считать исчерпывающим.

Особенно предпочтительными органическими модифицирующими добавками являются цитраты, подходяще используемые в количествах от 5 до 30 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%, и акриловые полимеры, особенно акриловые/малеиновые сополимеры, подходяще используемые в количествах от 0,5 до 15 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%. Цитраты также могут быть использованы в более низких количествах (например от 0,1 до 5 мас.%) для других целей. Модифицирующая добавка предпочтительно присутствует в форме соли щелочного металла, особенно соли натрия.

Подходяще, модифицирующая система может содержать кристаллический слоистый силикат, например SKS-6 от Hoechst, цеолит, например цеолит А, и необязательно цитрат щелочного металла.

Моющие составы по изобретению могут также подходяще содержать отбеливающую систему. Составы для стирки тканей могут при желании содержать отбеливающие пероксисоединения, например неорганические персоли или органические пероксикислоты, способные выделять пероксид водорода в водном растворе.

Гранулы, полученные способом по данному изобретению, подходяще имеют низкую объемную плотность в пределах от 300 до 650 г/л или от 450 до 650 г/л, например приблизительно 500 г/л, и, таким образом, сравнимую с объемной плотностью, получаемой методом распылительной сушки.

Состав может также содержать наполнитель в виде частиц, который подходяще содержит неорганическую соль, например сульфат натрия и хлорид натрия. Наполнитель может присутствовать в количестве от 5 до 60 мас.% состава.

Полностью составленный моющий состав, полученный согласно изобретению, может, например, содержать детергентное активное вещество и модифицирующую добавку и необязательно один или несколько из таких компонентов, как добавка, способствующая сыпучести, наполнитель и другие предпочтительные ингредиенты, такие как краситель, отдушка, люминофор, отбеливатели и ферменты.

Изобретение далее будет проиллюстрировано следующими неограничительными примерами.

## ПРИМЕРЫ

Этот пример иллюстрирует влияние применения измельченного карбоната натрия в качестве нейтрализующего агента для смеси LAS/серной кислоты на объемную плотность гранулированного моющего продукта.

5 Жидкие растворы с различными соотношениями алкилбензолсульфоновой кислоты с линейным алкилом (LAS) и серной кислоты получают, как показано в таблице 1. Жидкие растворы затем распыляют на материал в виде частиц в аппарате с псевдооживленным слоем при температуре 60°C-70°C. Материал в виде частиц содержит в качестве  
10 нейтрализующего агента карбонат натрия, добавленный в избытке, чтобы он мог справиться с альтернативной функцией в качестве модифицирующей добавки, и другие материалы, такие как триполифосфат натрия (STP), цеолит (в качестве добавки, способствующей сыпучести), сульфат натрия (в качестве наполнителя) и незначительные  
15 добавки, такие как люминофор и агент против повторного осаждения (SCMC). В результате гранулирования в псевдооживленном слое происходит образование нейтрализованных кислот и получают свободно сыпучий гранулированный моющий продукт.

В контроле А используют карбонат натрия коммерческого сорта, имеющий средний размер частиц  $d_{3,2}$  106 мкм. В примерах 1-5 по изобретению такой же карбонат измельчают, чтобы иметь средний размер частиц  $d_{3,2}$  35 мкм.

Таблица 1. Примеры, полученные с (измельченной) кальцинированной содой.

ТАБЛИЦА 1						
Примеры, полученные с (измельченной) кальцинированной содой						
	Контроль А	Пр.1	Пр.2	Пр.3	Пр.4	Пр.5
Жидкая фаза (%)						
-LAS	100	100	71,3	55,5	45,3	38,3
- серная кислота	0	0	28,7	44,5	54,7	61,7
Конечный состав (мас.%)						
NaLAS	19,1	19,1	18,9	18,6	18,3	18,1
Карбонат натрия	29,4	-	-	-	-	-
Измельченный карбонат натрия	-	29,4	29,0	28,5	28,1	27,7
STP	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0
Сульфат натрия, полученный in situ	0	0	10,4	20,4	30,3	39,8
Сульфат натрия	42,2	42,2	31,1	20,5	10,1	0
Вода	0,5	0,5	1,8	3,1	4,3	5,5
Цеолит (80% ас.)	6,2	6,2	6,1	6	5,9	5,8
Незначительные добавки, примеси	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	1,1
Свойства порошка						
Объемная плотность (г/л)	686	614	498	462	454	432
% объемного сжатия	42	33	26	25	25	17
Липкость (кг)	4,0	2,0	2,5	1,4	1,4	1,4
Фракция T <sub>90</sub> 355-500 мкм	52	44	38	28	22	13

Измерения липкости и растворения T<sub>90</sub> проводят следующим образом:

## 40 Липкость

Это испытание используют, чтобы измерить способность к сцеплению детергентного порошка. Порошок прессуют в компактную форму и измеряют усилие, необходимое для разрушения неограниченной компактной формы. Суммарная масса, необходимая, чтобы разрушить брикет, указана (в кг) в таблице.

## 45 Испытание на растворение

Детергентный порошок добавляют к воде с жесткостью 18 французских градусов при температуре 25°C, которую перемешивают с постоянной скоростью. При растворении порошка ионная сила раствора увеличивается пропорционально времени, и ее измеряют с помощью датчика проводимости. Нанесением на график проводимости относительно  
50 времени может быть получен профиль скорости растворения порошка. Время, когда достигается 90% максимальной проводимости, регистрируют.

Формула изобретения

1. Способ механического гранулирования с низким сдвигом для получения детергентных гранул, включающий контактирование в грануляторе с псевдооживленным слоем кислотного предшественника анионного поверхностно-активного вещества, серной кислоты и твердого карбонизированного нейтрализующего агента, где твердый карбонизированный  
5 нейтрализующий агент имеет средний размер частиц  $d_{3,2}$  от 10 до 50 мкм, причем количество серной кислоты составляет по меньшей мере 50% от общей массы анионного кислотного предшественника и серной кислоты.

2. Способ по п.1, где количество соли, образующейся *in situ* в полученных детергентных гранулах при взаимодействии между серной кислотой и нейтрализующим  
10 агентом, составляет по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 25 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% указанных гранул.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, где по меньшей мере часть анионного кислотного предшественника и серной кислоты предварительно смешивают до  
15 контактирования с твердым нейтрализующим агентом.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где анионный кислотный предшественник и серную кислоту дозируют последовательно.

5. Способ по п.4, где по меньшей мере часть анионного кислотного предшественника контактирует с нейтрализующим агентом перед началом дозирования серной кислоты, так  
20 что по меньшей мере некоторое количество серной кислоты дозируют в то же самое время, когда дозируют анионный кислотный предшественник.

6. Способ по п.4, где по меньшей мере часть серной кислоты контактирует с нейтрализующим агентом перед началом дозирования анионного кислотного предшественника, так что по меньшей мере некоторое количество анионного кислотного  
25 предшественника дозируют в то же самое время, когда дозируют серную кислоту.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где количество серной кислоты составляет по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 70% от общей массы анионного кислотного предшественника и серной кислоты.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где используют стехиометрический  
30 избыток твердого карбонизированного нейтрализующего агента по отношению к количеству анионного кислотного предшественника и серной кислоты.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где по меньшей мере некоторое количество твердого материала, дозируемого в гранулятор с низким сдвигом, предварительно гранулируют в механическом грануляторе лопастного типа.

35 10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где анионным кислотным предшественником является кислотный предшественник алкилбензолсульфоната, первичного алкилсульфата, сульфоната алкилолефина, сульфата простого алкилового эфира или их смеси.

40 11. Способ по любому из предшествующих пунктов, где твердый карбонизированный нейтрализующий агент выбирают из карбонатов, бикарбонатов, сесквикарбонатов щелочных металлов, буркеита и их смесей.

45

50