



(11) *Número de Publicação:* PT 863979 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C11D011/00 A C11D001/66 B

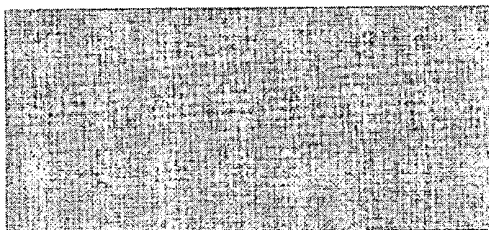
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.09.06	(73) <i>Titular(es):</i> COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG HENKELSTRASSE 67 40589 DÜSSELDORF DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.09.15 DE 19534371	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.09.16	(72) <i>Inventor(es):</i> THOMAS LUDER KONSTANTINOS SCHOLINAKIS HERMANN HENSEN WERNER SEIPEL MIRELLA ROTTMANN DE DE DE DE DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.03.14	(74) <i>Mandatário(s):</i> MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 50, 5º AND. 1269-163 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRANULADOS TENSIOACTIVOS DE AÇÚCAR ISENTOS DE ÁGUA E DE PÓ

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRANULADOS TENSIOACTIVOS DE AÇÚCAR ISENTOS DE ÁGUA E DE PÓ





FOLHA DO RESUMO

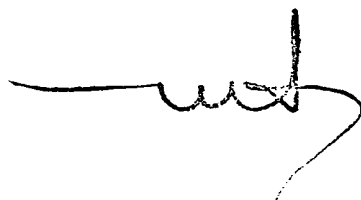
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt					
PAT. INV.	MOD. UTI.	MOD. IND.	DES. IND.	TOP. SEMIC.	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
☒	☐	☐	☐	☐	
N.º 863979 (11)	N.º Objectos		N.º Desenhos		
DATA DO PEDIDO ____ / ____ / ____ (22)					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) COGNIS DEUTSCHLAND GMBH, alemã, industrial e comercial, com sede em Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf, ALEMANHA					
CÓDIGO POSTAL _____					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) THOMAS LÜDER, KONSTANTINOS SCHOLINAKIS, HERMANN HENSEN, WERNER SEIPEL, MIRELLA ROTTMANN					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)					FIGURA (para interpretação do resumo)
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
15-09-95	ALEMANHA	19534371			
EPÍGRAFE (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRANULADOS TENSIOACTIVOS DE AÇÚCAR ISENTOS DE ÁGUA E DE PÓ"					FIGURA (para interpretação do resumo)
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

Este formulário é propriedade da INPI e não pode ser reproduzido sem autorização prévia. O uso indevido deste formulário poderá resultar em sanções legais.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

SaxTip
SACCI&BBS TYPEGRAPHERS S. A.
VIA DI PORTO DI SICCOMA 11 40 54
CONTRAMANTE W - 07 - 808 80 114

 1

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GRANULADOS TENSIOACTIVOS DE AÇÚCAR ISENTOS DE ÁGUA E DE PÓ"

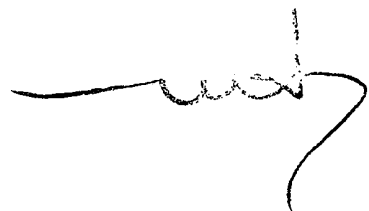
Âmbito da invenção

A invenção diz respeito a um processo para secagem e granulação simultânea de pastas tensioactivas de açúcar aquosas, mediante utilização de um vaporizador de camada fina.

Estado da técnica

Agentes tensioactivos de açúcar, como por exemplo alquiloligoglucósidos ou N-alquilglucamidas de ácidos gordos, caracterizam-se por excelentes propriedades de detergente e uma elevada compatibilidade ecotoxicológica. Por este motivo, esta classe de agentes tensioactivos não iónicos adquire um significado cada vez maior. Até ao presente são, em regra, utilizados em formulações líquidas, como por exemplo, detergentes para a loiça ou champôs para o cabelo, de modo que entretanto persiste uma necessidade de mercado de formas de oferta sólidas, isentas de água, que por exemplo se deixam incorporar em agentes de lavagem em pó ou sabões de detergentes sintéticos.

A secagem de preparados de agentes tensioactivos líquidos ocorre à escala industrial, em regra por secagem por pulverização convencional, na qual se pulveriza, no topo de uma torre, a pasta tensioactiva aquosa na forma de finas gotas, em cuja direcção são conduzidos gases de secagem. Esta tecnologia não é, no entanto, aplicável sem mais nada a pastas tensioactivas de açúcar, dado que as temperaturas necessárias para a secagem situam-se acima da temperatura de caramelização, por conseguinte, da temperatura de decomposição dos agentes tensioactivos de açúcar. Em poucas palavras: por secagem convencional das pastas tensioactivas de açúcar são obtidos produtos carbonizados, conduzindo a cozeduras que aderem às paredes da torre, tornando necessária uma limpeza dispendiosa em curtos intervalos de tempo.

 2

No passado tentou-se contornar este problema. Do pedido de patente alemã **DE-A1 41 02 745** (Henkel) é, por exemplo, conhecido um processo, no qual se adiciona às pastas de álcoois gordos uma pequena quantidade de 1 a 5% em peso de alquilglucósidos e as submete a uma secagem por pulverização convencional. Contudo, o processo apenas se realiza na presença de uma grande quantidade de sais inorgânicos. No pedido de patente alemã **DE-A1 41 39 551** (Henkel) propõe-se que as pastas de sulfatos de alquilo e alquilglucósidos, que todavia podem conter no máximo 50% em peso do agente tensioactivo de açúcar, sejam pulverizadas na presença de misturas de soda e zeólitos. No entanto, com isto só são obtidos compostos que apresentam uma reduzida concentração de agente tensioactivo e um peso aparente insuficiente. O pedido de patente **DE-A1 42 09 339** descreve um processo para a preparação de granulados tensioactivos de açúcar, no qual se secam simultaneamente pastas-APG aquosas num secador de turbina com peças agregadas rotativas e as molda em pedaços; o teor de água residual é de 1,5 a 1,6%. O pedido de patente europeia **EP-A1 572 957** descreve um vaporizador de camada fina para a secagem de agentes tensioactivos aniónicos, as densidades aparentes alcançadas são 490 a 510 g/l, o teor de água residual é indicado como sendo 1 a 8%, sobre a distribuição dos tamanhos dos grãos nada é observado. Finalmente, no pedido de patente internacional **WO 95/14519** (Henkel) menciona-se submeter as pastas tensioactivas de açúcar a uma secagem com vapor de água sobre-aquecido; isto é, no entanto, tecnicamente bastante dispendioso. Na realidade, não existe até ao presente um processo de confiança, que permita uma preparação de pós ou granulados tensioactivos de açúcar de elevado valor qualitativo, praticamente isentos de água e ao mesmo tempo se realize sem a utilização de suportes durante o passo de secagem. Além disto, outro problema consiste no facto de o processo do estado da técnica não conduzir aos pós pesados especialmente preferidos, com um peso aparente superior a 500g/l, simultaneamente, com um conteúdo em pó extremamente reduzido. Contudo, especialmente estes dois parâmetros são de particular importância, por motivos económicos, técnicos de aplicação e técnicos de segurança.

Assim, o objectivo complexo da presente invenção consistiu em converter pastas tensioactivas de açúcar aquosas, com o menor dispêndio técnico possível, sem a utilização de suportes inorgânicos ou orgânicos, em granulados praticamente isentos de

água e de pó, os quais se caracterizam simultaneamente por uma qualidade de cor aceitável, um peso aparente elevado, uma boa capacidade de irrigação, uma estabilidade de armazenamento satisfatória e, comparativamente aos produtos do estado da técnica com pelo menos propriedades técnicas de aplicação equivalentes.

Descrição da invenção

Objecto da invenção é um processo para a preparação de granulados tensioactivos de açúcar isentos de água e de pó – por conseguinte, a parte de partículas com um diâmetro inferior a 200 μm encontra-se abaixo de 5% em peso – com uma elevada densidade aparente, no intervalo de 550 a 650 g/l e um tamanho de grão médio de 2,0 a 2,8 mm, no qual se secam simultaneamente pastas aquosas de

- a) alquil- e/ou alceniloliglicósidos e/ou
- b) N-alkilpoli-hidroalquilamidas de ácidos gordos,

com um teor de substância sólida de pelo menos 20 e de preferência no intervalo de 25 a 75% em peso, num vaporizador de camada fina disposto na horizontal com peças agregadas rotativas, até um teor de água residual inferior a 2, de preferência inferior a 1,5 e, em especial, inferior a 1% em peso, e as converte na forma de pedaços, em que se aplica um gradiente de temperatura ao vaporizador de camada fina desde a entrada dos produtos até à sua saída e se faz atravessar uma contra-corrente de ar.

Surpreendentemente, verificou-se que um vaporizador de camada fina disposto na horizontal é ideal para converter pastas tensioactivas de açúcar em granulados secos, de cor clara, com capacidade de irrigação e não pegajosos, sem que ocorra uma alteração de cor do produto e uma aderência às paredes. Os produtos apresentam uma elevada densidade aparente, no intervalo de 550 a 650 g/l e um diâmetro de grão médio de 2,0 a 2,8 mm, o que conduz a uma redução da absorção de água indesejada e da aglutinação das partículas. Deste modo, é igualmente conferida uma elevada estabilidade de armazenamento. Simultaneamente são isentos de pó, consequentemente, a parte de partículas com um diâmetro inferior a 200 μm é inferior a 5% em peso. Este conhecimento é ainda mais surpreendente, uma vez que, embora os componentes do

referido tipo sejam em princípio conhecidos para a secagem de pastas tensioactivas aniónicas, os pós daí resultantes não preenchem os requisitos mencionados, quer no que diz respeito ao peso aparente, quer no que se refere ao teor de pó e água residual.

Alquil- e/ou alceniloligoglicósidos

Os alquil- e alceniloligoglicósidos representam agentes tensioactivos não iónicos conhecidos, que obedecem à fórmula (I)



na qual R^1 representa um radical alquilo e/ou alcenilo com 4 a 22 átomos de carbono, O representa um radical de açúcar com 5 ou 6 átomos de carbono e p números de 1 a 10. Podem ser obtidos segundo os processos correspondentes à química orgânica preparativa. Como representantes da extensa literatura, remete-se aqui para as publicações EP-A1-0 301 298 e WO 90/03977.

Os alquil- e/ou alceniloligoglicósidos podem derivar de aldoses ou cetoses, com 5 ou 6 átomos de carbono, preferencialmente da glucose. Os alquil- e/ou alceniloligoglicósidos preferidos são, assim, alquil- e/ou alceniloligoglucósidos. O índice p, na fórmula geral (I), indica o grau de oligomerização (grau-DP), por conseguinte, a distribuição dos mono- e oligoglicósidos e representa um número entre 1 e 10. Enquanto que num dado composto, p tem de ser um número inteiro constante e, sobre tudo aqui, pode tomar valores $p = 1$ a 6, o valor p para um determinado alquiloligoglicósido é uma grandeza numérica averiguada analiticamente, que representa na maior parte das vezes um número fraccionário. Preferencialmente são utilizados alquil- e/ou alceniloligoglicósidos com um grau de oligomerização médio p de 1,1 a 3,0. Do ponto de vista da técnica de aplicação, são preferidos os alquil- e/ou alceniloligoglicósidos, cujo grau de oligomerização é menor que 1,7 e, em especial, se situe entre 1,2 e 1,4.

O radical alquilo ou alcenilo R^1 pode derivar de álcoois primários, com 4 a 11, de preferência 8 a 10 átomos de carbono. Exemplos típicos são butanol, álcool hexílico normal, álcool octílico, álcool decílico e álcool undecílico, bem como as suas misturas

técnicas, assim como são obtidas, por exemplo, na hidrogenação de ésteres de metilo de ácidos gordos técnicos ou no decurso da hidrogenação de aldeídos da oxosíntese de Roelen. Preferidos são alquiloligoglucósidos com um comprimento de cadeia C_8-C_{10} ($DP = 1$ a 3), que se obtêm primeiro na separação por destilação de álcoois gordos de coco C_8-C_{18} e que podem estar contaminados com uma parte inferior a 6% em peso de álcool C_{12} , bem como alquiloligoglucósidos com base em oxoálcoois $C_{9/11}$ técnicos ($DP = 1$ a 3). O radical alquilo ou alcenilo R^1 pode ainda derivar de álcoois primários com 12 a 22, de preferência 12 a 14 átomos de carbono. Exemplos típicos são álcool laurílico, álcool miristílico, álcool cetílico, álcool palmoleílico, álcool estearílico, álcool isoestearílico, álcool oleílico, álcool elaidílico, álcool petroselinílico, álcool araquílico, álcool gadoleílico, álcool beenílico, álcool erucílico, álcool brassidílico, bem como as suas misturas técnicas, que podem ser obtidas como descrito acima. Preferidos são alquiloligoglucósidos com base em álcool de coco $C_{12/14}$ modificado, com um DP de 1 a 3.

N-alquilpoli-hidroxialquilamidas de ácidos gordos

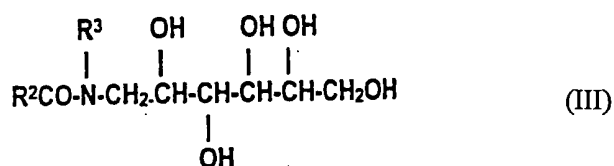
N-alquilpoli-hidroxialquilamidas de ácidos gordos representam agentes tensioactivos não iónicos, que obedecem à fórmula (II)



na qual R^2CO representa um radical acilo alifático, com 6 a 22 átomos de carbono, R^3 hidrogénio, um radical alquilo ou hidroxialquilo, com 1 a 4 átomos de carbono e $[Z]$ um radical poli-hidroxialquilo de cadeia linear ou ramificada, com 3 a 12 átomos de carbono e 3 a 10 grupos hidroxilo.

No caso das N-alquilpoli-hidroxialquilamidas de ácidos gordos trata-se de substâncias conhecidas, que normalmente podem ser obtidas por aminação redutora de um açúcar redutor com amoníaco, uma alquilamina ou uma alcanolamina e subsequente acilação com um ácido gordo, um éster de alquilo de um ácido gordo ou um cloreto de ácido gordo. Relativamente ao processo para a sua preparação remete-se para as publicações de patentes-US 1 985 424, US 2 016 962 e US 2 703 798, assim como para o pedido

de patente internacional WO 92/06984. Uma visão geral sobre este tema de H. Kelkenberg é encontrada em Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Preferencialmente, as N-alquilpoli-hidroxiálquilamidas de ácidos gordos derivam de açúcares redutores com 5 ou 6 átomos de carbono, em especial da glucose. As N-alquilpoli-hidroxiálquilamidas de ácidos gordos preferidas são, por conseguinte, N-alquilglucamidas de ácidos gordos, como são novamente indicadas pela fórmula (III):



Preferencialmente, como N-alquilpoli-hidroxiálquilamidas de ácidos gordos são utilizadas glucamidas de fórmula (III), nas qual R^3 representa hidrogénio ou um grupo alquilo e R^2CO representa o radical acilo do ácido capríco, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquínico, ácido gadolénico, ácido beénico ou ácido erúcico ou suas misturas técnicas. Especialmente preferidas são N-alquil-glucamidas de ácidos gordos de fórmula (III), que são obtidas por aminação redutora de glucose com metilamina e subsequente acilação com ácido láurico ou ácido gordo de coco $C_{12/14}$ ou um derivado correspondente. Além disso, as poli-hidroxiálquilamidas também podem derivar da maltose e palatinose.

Secagem e granulação no dessecador instantâneo ("Flash Dryer")

A secagem e granulação simultânea ocorre num vaporizador de camada fina disposto na horizontal, com peças agregadas rotativas, como o que é, por exemplo, comercializado pela firma VRV sob a designação de "Flash Dryer". Trata-se, de modo simplificado, de um tubo, que pode ser temperado de forma distinta em diversas zonas. Através de um ou mais eixos, que são equipados com lâminas ou relhas como peças rotativas, o material pastoso inicial, que é introduzido através de uma bomba, é atirado contra as paredes aquecidas, onde ocorre a secagem numa camada fina, tipicamente, com uma espessura de 1 a 10 mm. No âmbito da invenção mostrou-se vantajoso, aplicar às paredes do vaporizador de camada fina um gradiente de temperatura de 170 (entrada do

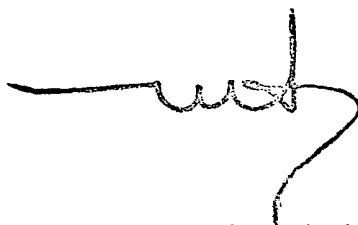
produto) a 20°C (saída do produto). Para tal, as duas primeiras zonas do vaporizador podem, por exemplo, ser aquecidas para 160°C e a última arrefecida para 20°C. Temperaturas de secagem mais elevadas não se mostraram vantajosas no que diz respeito à labilidade térmica das substâncias introduzidas. O vaporizador de camada fina é operado à pressão atmosférica e atravessado por uma contra-corrente de ar (débito 50 a 150 m³/h). A temperatura de entrada do gás situa-se, em regra, em 20 a 30, a temperatura de saída em 90 a 110°C.

As pastas tensioactivas de açúcar aquosas, que vêm referidas como substâncias introduzidas, podem apresentar um teor de substância sólida no intervalo de 20, preferencialmente de 25 a 75% em peso; tipicamente, situa-se entre 30 a 50% em peso. A quantidade passada depende, naturalmente, do tamanho do secador, no entanto situa-se tipicamente entre 5 a 15 kg/h. Era necessário temperar as pastas para 40 a 60°C aquando a sua alimentação.

Além disso, mostrou-se bastante vantajoso, após a secagem, colocar os granulados ainda a cerca de 50 a 70°C, sobre uma esteira transportadora, de preferência uma calha vibratória, e aí arrefecer rapidamente, por conseguinte, no intervalo de tempo de permanência de 20 a 60 s, com ar ambiente para temperaturas de cerca de 30 a 40°C. Para um melhoramento suplementar da constância, relativamente à absorção de água indesejada, pode-se também, subsequentemente, remover o pó dos granulados através da adição de 0,5 a 2% em peso de ácido silícico.

Aplicabilidade industrial

Os granulados obtidos através do processo de acordo com a invenção podem subsequentemente ser misturados com outras substâncias de conteúdo de agentes tensioactivos na forma de pó, como por exemplo, pós obtidos em torres de pulverização para detergentes. É ainda possível incorporar os pós em preparados aquosos, sem problemas. Na realidade, não são observadas quaisquer diferenças nas propriedades técnicas de aplicação na utilização dos pós, relativamente às pastas aquosas de partida. Os granulados também se deixam incorporar, sem mais nada, em receitas de sabões de



detergentes sintéticos, por exemplo, em conjunto com ácidos gordos, sais de ácidos gordos, amido, poliglicóis e semelhantes.

Exemplos

Exemplo 1

A preparação dos granulados ocorreu num "Flash Dryer" da VRV S.p.A., Milão/IT. Tratava-se de um vaporizador de camada fina disposto horizontalmente (comprimento 1100 mm, diâmetro interno : 155 mm), com 4 eixos e 22 lâminas, cuja distância para a movimentação era de 2 mm. O secador possuía três zonas de aquecimento ou arrefecimento separadas e uma superfície de troca de calor de $0,44 \text{ m}^2$ no total. O funcionamento ocorreu à pressão normal. Através de uma bomba de oscilação, uma pasta aquosa de alquiloligoglucósidos de coco (Plantaren ® APG 1200, teor de substância sólida, cerca de 50% em peso) temperada para 50°C , foi bombeada, com um débito de 11,5 kg/h, para o vaporizador de camada fina, cujas zonas de aquecimento 1 e 2 foram ajustadas para 160°C e cuja zona de arrefecimento 3 foi ajustada para 20°C . A velocidade dos rotores foi de 24 m/s. O "Flash Dryer" foi atravessado por ar (cerca de $110 \text{ m}^3/\text{h}$); a temperatura do gás à saída era cerca de 65°C . O granulado pré-seco, ainda quente a cerca de 60°C , foi colocado sobre uma calha vibratória (comprimento 1 m), atravessado por ar ambiente e no intervalo de 30 s arrefecido para aproximadamente 40°C . Subsequentemente, foi removido o pó com cerca de 1% em peso de ácido silícico (Sipernat® 50 S).

Foi obtido um granulado seco, branco puro, com capacidade de irrigação, também depois armazenamento prolongado ao ar, e não grumoso, que após incorporação em receitas de champôs não apresenta quaisquer diferenças relativamente aos produtos de comparação pastosos. Os dados característicos do granulado encontram-se apresentados na tabela 1:

Tabela 1**Dados característicos do granulado do "Flash Dryer"**

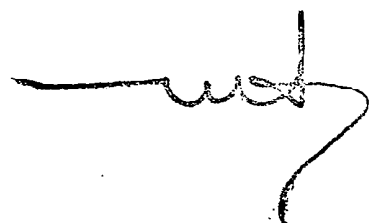
Parâmetro	Granulado
Distribuição dos tamanhos dos grãos [% em peso]	
<1,0 mm	1,2
1,0 mm	47,8
2,5 mm	16,5
3,2 mm	16,2
4,0 mm	11,3
5,0 mm	4,7
6,2 mm	2,3
Teor de água residual (segundo Fischer) [% em peso]	1,0
Densidade aparente [g/l]	590

Exemplo 2

O exemplo 1 foi repetido, contudo em vez de glucósidos foi utilizada N-metilglucamida de ácido gordo de coco. A temperatura em ambas as zonas de aquecimento do "Flash Dryer" foi aumentada para 170°C. Foi igualmente obtido um granulado puramente branco, com capacidade de irrigação e não grumoso, que apresentava uma densidade aparente de 600 g/l e um teor de água residual de 0,8% em peso.

Lisboa, 17 ABR. 2001

ANA SILVA CARVALHO
AdjuntoDra. Maria Silvana Ferreira
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 251-2.º E - 1070-051 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613

 1

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de granulados tensioactivos de açúcar isentos de água e de pó, por conseguinte, a parte de partículas com um diâmetro inferior a 200 μm é inferior a 5% em peso, com elevada densidade aparente, no intervalo de 550 a 650 g/l, e com um tamanho de grão médio de 2,0 a 2,8 mm, no qual se seca simultaneamente pastas aquosas de

- a) alquil- e/ou alceniloligoglicósidos e/ou
- b) N-alkilpoli-hidroxiálquilamidas de ácidos gordos

com um teor de substância sólida de pelo menos 20% em peso, num vaporizador de camada fina disposto horizontalmente com peças agregadas rotativas, até um teor de água inferior a 2% em peso e as converte na forma de pedaços, em que se aplica ao vaporizador de camada fina, desde a entrada do produto até à saída do produto, um gradiente de temperatura e se faz atravessar uma contra-corrente de ar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo facto de se utilizar** alquil- e alceniloligoglicósidos de fórmula (I)



na qual R^1 representa um radical alquilo e/ou alcenilo com 4 a 22 átomos de carbono, G um radical de açúcar, com 5 ou 6 átomos de carbono e p um número de 1 a 10.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo facto de se utilizar** N-alkilpoli-hidroxiálquilamidas de ácidos gordos de fórmula (II)



na qual R^2CO representa um radical acilo alifático com 6 a 22 átomos de carbono, R^3 hidrogénio, um radical alquilo ou hidroxialquilo, com 1 a 4 átomos de carbono, e $[Z]$ um radical poli-hidroxialquilo de cadeia linear ou ramificada, com 3 a 12 átomos de carbono e 3 a 10 grupos hidroxilo.

4. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo facto de se aplicar um gradiente de temperatura de 170 a 20°C, desde a entrada do produto até à saída do produto.**
5. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo facto de se arrefecer mais os granulados ainda quentes, após a saída do vaporizador de camada fina, numa calha vibratória com o ar ambiente.**
6. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo facto de se remover o pó dos granulados com ácido silícico, após o arrefecimento.**

Lisboa, 17 ABR. 2001

Ana Silva Carvalho

ANA SILVA CARVALHO
Adjunto

Dra. Maria Silvina Ferreira
Agente C.T.C. - Indústria Industrial
R. Castilho, 241 - 1570-051 LISBOA
Telefs. 213 851 339 - 213 854 613