



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 832**

51 Int. Cl.:  
**C11D 11/00** (2006.01)  
**C11D 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03767728 .3**  
86 Fecha de presentación : **03.12.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1570040**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Método de neutralización por secado, II.**

30 Prioridad: **12.12.2002 DE 102 58 006**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

73 Titular/es:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Orlich, Bernhard;**  
**Blasey, Gerhard;**  
**Kruse, Hans-Friedrich y**  
**Rähse, Wilfried**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 283 832 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

Método de neutralización por secado, II.

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se relaciona con un proceso para la fabricación de gránulos surfactantes. En particular, se relaciona con un proceso, el cual permite optimizar el costo de fabricación de los gránulos surfactantes fácilmente solubles o las composiciones de productos de lavado y limpieza.

10 Aunque la síntesis comercial de los surfactantes aniónicos de colores claros es ahora técnicamente bien conocida, los problemas de la aplicación técnica surgen en la fabricación y la elaboración de tales surfactantes. En el curso del proceso de fabricación, los surfactantes aniónicos están presentes en su forma ácida y deben ser convertidos mediante adecuados agentes de neutralización en sus sales alcalinas o metálicas alcalina-terreas.

15 Este paso de neutralización, puede ser llevado a cabo con soluciones de hidróxidos alcalinos o incluso con sustancias sólidas alcalinas, particularmente carbonato de sodio. La neutralización con soluciones acuosas alcalinas produce las sales surfactantes en forma de formas de preparaciones acuosas, en las cuales los contenidos de agua se ajustan desde aproximadamente del 10 al 80% en peso y particularmente en el rango de cerca del 35 al 60% en peso. Los productos de este tipo tienen una consistencia pastosa para el cortado a temperatura ambiente, la fluidez y la bombeabilidad de tales pastas se reduce e incluso es cero, ya en el rango de aproximadamente el 50% en peso de la sustancia activa, dando como resultado que problemas considerables ocurran en la posterior elaboración de dichas pastas, particularmente en el mezclado de estas en mezclas sólidas, por ejemplo en productos sólidos de lavado y limpieza. Consecuentemente, siempre ha existido la necesidad de poder proporcionar los detergentes surfactantes aniónicos en forma seca, especialmente en una forma de flujo libre. De hecho, la tecnología de secado habitual, por ejemplo en una torre rociadora, también permite la producción de gránulos o polvos surfactantes aniónicos de flujo libre, especialmente aquellos que provienen de alcoholes grasos sulfatados (FAS). Sin embargo, existen aquí serias limitaciones, como que las preparaciones resultantes son frecuentemente higroscópicas; por absorción de agua de la atmósfera durante el almacenamiento ellos forman aglomeraciones y también tienen una tendencia a aglomerarse en el detergente terminado. Dado el alto contenido de agua requerido en la elaboración de las pastas en la torre rociadora, el consumo de energía para este tipo de proceso de rociado es respectivamente alto.

20 Una alternativa para las pastas surfactantes de secado por aspersión es la granulación. En la literatura de patentes, existe también un amplio oficio previo en la fabricación sin torre de los productos de lavado y limpieza. Muchos de estos procesos inician con la forma ácida del surfactante aniónico, como esta clase de surfactante representa cuantitativamente la mayor parte de las sustancias activas de lavado y los surfactantes iónicos existen en la forma de ácidos libres, en el curso de sus procesos de producción deben ser neutralizados a sus correspondientes sales.

25 La aplicación de la Patente Europea EP-A-0 678 573 (Proctor & Gamble), describe un proceso para la fabricación de gránulos surfactantes de flujo libre, teniendo una densidad aparente de por lo menos 600 g/l, en el cual los ácidos surfactantes aniónicos reaccionan con un exceso de agente neutralizante para formar una pasta con un contenido total de surfactante de por lo menos 40% en peso; mezclando dicha pasta con uno o más polvos donde al menos uno de los polvos debe haberse secado por aspersión y contenga un surfactante polimérico aniónico o catiónico, dando como resultado un producto granular opcionalmente seco. Este documento, en efecto, reduce la proporción de gránulos secados por aspersión en los productos de lavado y limpieza, evitando el secado por aspersión, aunque no completamente.

30 La aplicación de la Patente Europea EP-A-0 438 320 revela un proceso discontinuo para la fabricación de gránulos surfactantes con densidades aparentes por encima de 650 g/l. Aquí, una solución de un material alcalino inorgánico en agua se trata con el surfactante aniónico, junto con la posible adición de otros sólidos, y granulados con un líquido aglutinante en un mezclador/granulador de alta velocidad. La neutralización y granulación, toma lugar en el mismo equipo, pero en etapas separadas del proceso, de tal manera que el proceso pueda solamente ser operable en un modo discontinuo.

35 Un proceso continuo de neutralización/granulación para la fabricación de gránulos FAS y/o ABS a partir del ácido, es conocido de la aplicación de la Patente Europea EP-A-0 402 112 (Proctor & Gamble), en la cual el ácido ABS se neutraliza con al menos una solución al 62% de NaOH y luego es granulado, después de la adición de auxiliares, por ejemplo los alcoholes etoxilados o alquil fenoles o un polietilenglicol con punto de fusión mayor de 48.9°C y de peso molecular entre 4000 y 50 000.

40 La aplicación de la Patente Europea EP-A-0 508 543 (Proctor & Gamble) cita un proceso en el cual un surfactante se neutraliza con un exceso de álcali por lo menos a un 40% en peso de la pasta surfactante, que posteriormente se condiciona y granula, en el cual se hace un enfriamiento directo con hielo seco o nitrógeno líquido.

45 Los procesos de neutralización seco, en el cual los ácidos sulfónicos se neutralizan y granulan, son revelados en EP 555 622 (Proctor & Gamble). De acuerdo con este documento, la neutralización de los surfactantes aniónicos ácidos se lleva a cabo en un mezclador de alta velocidad con un exceso de agente de neutralización finamente dividido el cual tiene un tamaño de partícula promedio por debajo de 5  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 283 832 T3

Un proceso similar que también se realiza en un mezclador de alta velocidad y en el cual el carbonato de sodio molido con un tamaño de 2 a 20  $\mu\text{m}$ , sirve como el agente de neutralización, se describe en WO98/20104 (Proctor & Gamble).

5 Las mezclas de surfactantes, que son posteriormente rociadas sobre los absorbentes sólidos, proporcionaran composiciones de detergentes o sus componentes, también se describen en EP 265 203 (Unilever). Las mezclas líquidas de surfactante reveladas en esta publicación comprenden sales de sodio o potasio de ácidos alquilbencenosulfónicos o ácidos alquilsulfónicos en cantidades superiores al 80% en peso, surfactantes no iónicos etoxilados en cantidades superiores al 80% en peso y máximo 10% en peso de agua.

10 Las mezclas surfactantes similares también se revelan en el anterior EP 211 493 (Unilever). Este documento enseña las mezclas surfactantes rociables comprendidas entre el 40 y 92% de la mezcla surfactante, así como más del 8% a un máximo de 60% de peso en agua. La misma mezcla surfactante consiste de al menos un 50% de surfactantes no iónicos polialcoxilados y surfactantes iónicos.

15 Un proceso para la fabricación de una mezcla surfactante líquida de tres constituyentes, surfactante aniónico, surfactante no iónico y agua, se describe en EP 507 402 (Unilever). Aquí, las mezclas surfactantes reveladas, que deben incluir poca agua, se fabrican mediante la unión junto con cantidades equimolares del agente neutralizante y el surfactante aniónico ácido en presencia del surfactante no iónico.

20 La patente Alemana DE-A42 32 874 (Henkel KgaA) revela un proceso para la fabricación de gránulos surfactantes aniónicos de lavado y limpieza, mediante la neutralización de agentes surfactantes aniónicos en sus formas ácidas. Aquí, los agentes de neutralización son revelados como materiales sólidos en forma de polvos, particularmente el carbonato de sodio, el cual reacciona con los surfactantes aniónicos ácidos a surfactantes aniónicos, dióxido de carbono y agua. Los gránulos resultantes tienen contenidos de surfactante alrededor del 30% en peso y densidades aparentes inferiores a 550 g/l.

25 La aplicación Europea EP 642 576 (Henkel KgaA) describe un proceso de granulación de dos etapas en mezcladores/granuladores en línea, en donde en un primer granulador a baja velocidad, el 40 al 100% en peso de los constituyentes sólidos y líquidos, basados en la cantidad total de los constituyentes, son pregranulados, y en un segundo granulador a alta velocidad, el pregranulado es mezclado, opcionalmente con los constituyentes restantes, y se convierten en un gránulo.

30 En la Patente Europea EP 772 674 (Henkel KgaA, se describe, un proceso para la fabricación de gránulos surfactantes mediante secado por aspersión, en el cual el o los surfactantes aniónicos y las soluciones alcalinas altamente concentradas se tratan separadamente con un medio gaseoso, se mezclan en una boquilla multicomponente y se neutralizan, y secan por aspersión mediante el rociado en una cámara de gas caliente. Las partículas finas del surfactante resultante en este proceso se aglomeran posteriormente en un mezclador en el que los gránulos tendrán una densidad aparente mayor de 400 g/l.

35 La patente Alemana DE-A-43 14 885 (Süd-Chemie), revela un proceso para la fabricación de gránulos surfactantes aniónicos activos de lavado y de limpieza mediante la neutralización de la forma ácida del surfactante aniónico con un compuesto activo base, en donde la forma ácida sensible a hidrólisis se convierte en un surfactante aniónico sensible a la hidrólisis con el agente neutralizante, sin la liberación de agua. Preferiblemente, el carbonato de sodio se adiciona como el agente de neutralización, el cual reacciona en este proceso para formar un carbonato ácido de sodio.

40 La presente invención se basó en el objetivo de proporcionar los procesos continuos, lo cual permite que los productos de lavado y limpieza sean fabricados sin o con un uso reducido de las etapas de secado por aspersión. Además, una posterior optimización de costos, deberá ser llevada a cabo en comparación con los procesos revelados del oficio previo. En consecuencia, el proceso proporcionado deberá permitir también el tratamiento directo y económicamente atractivo de las formas ácidas de las materias primas de detergentes, evitando, en la medida de lo posible, las desventajas de la evaporación del agua con gran intensidad de energía o el uso de mezcladores de alta velocidad o mezcladores de alto cizallamiento con gran intensidad de energía.

45 Al mismo tiempo, las densidades aparentes de los gránulos fabricados deberán ser capaces de ser variadas dentro de amplios límites, un objetivo particular de la presente invención es la obtención de densidades aparentes bajas de productos habitualmente secados por aspersión, o también mediante un proceso sin torre. En particular, un control específico del proceso debería permitir a los productos finales ser superiores a los productos fabricados según los procesos del oficio previo, la densidad aparente de los productos finales, en particular, deberá ser capaz de ser ajustada por medio de los controles del proceso. Además, los productos finales del proceso de acuerdo con la invención deberán tener una alta solubilidad.

50 Hasta ahora se ha determinado que los gránulos surfactantes fácilmente solubles con una densidad aparente y perfil de solubilidad excelente pueden ser fabricados si la reacción de los surfactantes ácidos aniónicos con el carbonato de sodio como agente de neutralización se efectúa en un proceso de dos etapas utilizando un reactor rotatorio. El empleo del reactor rotatorio por consiguiente permite no solamente que las densidades aparentes de los productos de reacción puedan ser variados de una manera controlada, sino que la reacción pueda también ser controlada de tal manera que el carbonato de sodio adicionado por lo menos reacciona parcialmente para formar el carbonato ácido de

## ES 2 283 832 T3

sodio. Los productos resultantes de la reacción se caracterizan por una proporción específica de carbonato/carbonato ácido.

5 El objeto de la presente invención es un proceso para la fabricación de gránulos detergentes con una densidad aparente entre 350 y 700 g/l, incluyendo los pasos:

- o mezclado de un material portador sólido con una primera porción de un agente aglutinante líquido en un premezclador
- 10 o transferencia de la mezcla parcialmente granulada resultante en un reactor de lecho fluidizado y fluidizando esta mezcla para formar un lecho fluidizado
- o asperjando una segunda porción del agente aglutinante líquido mediante un dispositivo de rocío, sobre el lecho fluidizado formado en el reactor de lecho fluidizado, y posterior granulación
- 15 o en donde el premezclador es un reactor rotatorio

La caracterización para el proceso de acuerdo con la invención es el uso de un reactor rotatorio para el mezclado del material portador sólido y una primera porción del agente aglutinante líquido. En el contexto de la presente invención, "los reactores giratorios" son aquellos mezcladores, caracterizados por un movimiento del cuerpo del reactor que gira, o un movimiento del cuerpo del mezclador. Estos tipos de reactores pueden también tener mezclado estático y/o mezclado con movimiento y/o herramientas de cortado. Sin embargo, los reactores rotatorios preferidos son aquellos en los que la mezcla se levanta por la fricción de la pared y posteriormente cae libremente a través del volumen del mezclador debido a su propio peso.

25 Los "reactores rotatorios" preferidos son los mezcladores por gravedad. Los recipientes apropiados de tales mezcladores por gravedad son aquellos de formas geométricas simples (entre otros cilindros, conos simples o dobles, cubos). Los recipientes de mezclado preferidos tienen esquinas interiores preferiblemente obtusángulas, esto permite tanto un libre movimiento de la mezcla, como una facilidad en el vaciamiento y limpieza del recipiente al final del proceso. El movimiento del recipiente preferiblemente se transfiere por sí mismo de tal manera sobre la mezcla en el interior lo que resulta en una dispersión preferentemente irregular y con aireación de la mezcla de reacción. Además, un movimiento direccional se presenta en los procesos continuos preferidos de acuerdo con la invención, de manera que permite un transporte continuo de material. Los tipos apropiados de movimiento para los mezcladores por gravedad son particularmente, la rotación sobre un eje del recipiente (mezclador rotatorio o de tambor), o sobre los ejes, 35 los cuales no coinciden con los ejes geométricos del recipiente, o son perpendiculares a sus planos de simetría (el mezclador de caída), o vibración, preferiblemente a altas amplitudes y frecuencia bajas, así como también cambios en las direcciones de las amplitudes tales que los movimientos de agitación o caída sucedan

40 En una modalidad particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, el material portador de movimiento sólido en el reactor rotatorio forma una caída del polvo en cortina, en la que se rocía la primera porción del agente aglutinante líquido, que se adiciona en el paso i) del proceso inventivo

45 En el contexto de la presente invención, los reactores rotatorios preferidos son los mezcladores por gravedad, particularmente mezcladores de tambor, mezcladores cónicos, mezcladores de doble cono o mezcladores-V.

Los mezcladores por gravedad usados de acuerdo con la invención proporcionan movimientos rotacionales o de caída, los cuales elevan al material dentro y le dejan caer nuevamente, cambiando los ángulos de las paredes y por lo tanto cambiando la dirección, aumentando o disminuyendo el espacio, desplazando y separando el flujo del material. Estos tipos de mezcladores pueden tener insertos fijos para mejorar la aireación de la mezcla (por ejemplo escapes), 50 sin embargo se prefieren los mezcladores que no tienen ninguna herramienta de mezclado o de corte como es el caso de los habituales mezcladores de alta y baja velocidad en el oficio arte precedente.

Se prefieren particularmente los procesos inventivos, en los que el mezclador por gravedad es un mezclador de doble cono con un recipiente rotatorio o instrumentos de mezclado en donde el mezclador de doble cono se divide en una zona de mezclado y una zona de postmezcla, y tiene una desviación de escape que se fija a una placa terminal y desde allí se extiende por toda la zona de mezclado y opcionalmente alcanza la zona de postmezcla. Los mezcladores de doble cono preferidos particularmente usados de acuerdo con la invención, tienen la relación de al menos 11, entre la longitud de zona de mezclado y la longitud de zona de postmezcla preferiblemente.

60 La desviación de escape puede tener un ancho de 50 a 150 mm, preferiblemente de 75 a 130 mm. El borde superior de la desviación de escape tiene una distancia a la pared interna del mezclador que alcanza, preferentemente un máximo del 10% del diámetro del tambor en el punto más estrecho del recipiente rotatorio, y preferiblemente como máximo un 5% desde el punto más estrecho del recipiente rotatorio y particularmente menos del 2.5% desde el punto más estrecho del recipiente rotatorio. En la zona de postmezcla, la distancia a la pared interna más cercana del mezclador puede ser siempre más grande que en la zona de mezclado; los valores entre 100 y 300 mm son absolutamente normales

65 Para la operación continua, aquellos mezcladores por gravedad que rotan sobre su eje horizontal, preferiblemente su eje menos inclinado son particularmente apropiados.

## ES 2 283 832 T3

La inclinación del eje de rotación provoca la mezcla del material, debido a su propio peso, asumiendo un movimiento direccional que permite una descarga continua de la mezcla fuera del mezclador. Tal movimiento direccional puede también ser producido por un suministro continuo del surfactante aniónico y del agente neutralizante sólido, así como por el eje de rotación inclinado. Para las propiedades de producto, particularmente en el ajuste de la densidad aparente y solubilidad del producto de la reacción, se ha probado favorablemente si el ángulo de inclinación del eje de rotación de un recipiente rotatorio preferido se correlaciona con una velocidad de rotación específica. En consecuencia, se prefiere particularmente dichos procesos inventivos en los cuales el recipiente rotatorio del mezclador por gravedad tiene un ángulo de inclinación de 0 a 20°, particularmente de 0 a 15°, y muy particularmente preferido de 1 a 15° y el movimiento del recipiente rotatorio del mezclador por gravedad se ajusta simultáneamente mediante los engranajes de 20 a 70 revoluciones por minuto y particularmente de 30 a 60 revoluciones por minuto.

En las modalidades preferidas del presente proceso inventivo, el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el recipiente rotatorio es preferentemente menor de 20 minutos, preferiblemente entre 1 y 600 segundos, particularmente preferible entre 1 y 300 segundos y especialmente entre 1 y 120 segundos.

La velocidad del material sólido en el reactor rotatorio preferiblemente oscila entre 0.2 y 20 m/seg., se prefiere particularmente entre 0.4 y 15 m/seg., se prefiere muy particularmente entre 0.8 y 7 m/seg. y especialmente entre 1.5 y 3 m/seg.

En el proceso de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción, después de pasar por la zona de postmezcla, se transporta en un lecho fluidizado. El transporte se puede hacer, por ejemplo, mediante un dispositivo transportador. Si este tornillo de transporte y suministro alcanza la zona de postmezcla (también es posible tener una conexión directa entre el dispositivo transportador y la unidad de descarga), entonces se prefiere que el tornillo sobresalga solamente un máximo en la segunda mitad de la zona de postmezcla y por lo tanto no en la parte de la zona de postmezcla, la cual incluye la desviación de escape.

El lecho fluidizado puede ser tanto un lecho fluidizado mecánicamente como neumáticamente. Sin embargo, en los procesos inventivos, donde el lecho fluidizado en el paso ii) se prefiere un lecho fluidizado neumáticamente.

Dentro del equipo preferido de lecho fluidizado neumático, el movimiento de los componentes de la mezcla se produce soplando dentro aire en la mezcla para ser agitada. El lecho fluidizado se puede operar de manera continua o discontinuamente. El aire expulsado preferentemente ingresa por los agujeros provistos en el piso poroso. La densidad aparente de la mezcla del granulado parcialmente al ingresar en el lecho fluidizado neumático es preferiblemente entre 300 y 700 g/l, se prefiere particularmente entre 350 y 650 g/l y especialmente entre 400 y 600 g/l. Preferiblemente, el aire ingresa por el suelo poroso por lo menos a la velocidad de fluidización. El lecho fluidizado se produce desde el lecho sólido inicial, el lecho fluidizado, que debido al movimiento libre de las partículas exhibe propiedades continuas similares a un líquido. Preferentemente, la mezcla es apenas sin cohesión. Un mezclado intensivo primero se da - dependiendo de la fineza de la mezcla - de 2 a 6 veces la velocidad de fluidización; las velocidades de gas entrantes que son al menos 2 veces, preferentemente al menos 4 veces, se prefiere particularmente al menos 6 veces y especialmente al menos 8 veces el valor de la velocidad de fluidización, y por lo tanto se prefieren en el contexto del proceso de acuerdo con la invención. La velocidad de fluidización  $w_L$  puede ser calculada con la ayuda de la ecuación de Ergun a partir del equilibrio de las fuerzas entre el peso  $F_g$  del volumen y la presión  $F_p$  - que es el área de la superficie  $A$ , multiplicado por la presión de la gota  $\Delta_p$  sobre la capa por la cual ocurre el flujo. Por lo tanto:

$$w_L = 42,9 \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot \nu / d_p \cdot \{ (1 + 3,11 \cdot 10^{-4} [\varepsilon_L^3 / (1 - \varepsilon_L)^2] \cdot g \cdot d_p^3 \cdot [\rho_s / \rho_f] / \nu^2)^{0,5} - 1 \}$$

en donde

$\varepsilon_L$  es la porosidad de la capa antes de la fluidización,

o  $\nu$  es la viscosidad cinemática del aire,

o  $d_p$  es el diámetro Sauter  $d_{32}$  de las partículas en la capa

55

o  $\rho_s, \rho_f$  son respectivamente la densidad del sólido y la densidad del aire

En los mezcladores de lecho fluidizado preferidos, los suelos se dividen en sectores, los cuales pueden ser periódicamente aireados más o menos fuertemente. Esto causa variación de la agitación en grandes áreas del producto fluidizado. Adicionalmente se prefieren los procesos de acuerdo con la invención en los que la temperatura del aire de aireación, es ajustable, en donde las variantes del proceso preferidas particularmente, la temperatura difiere de la temperatura exterior, así la temperatura es más fría o más caliente que la temperatura del aire circundante y/o en las diferentes áreas del lecho fluidizado, se seleccionan diferentes temperaturas para el aire entrante. Los procesos preferidos particularmente son, en los cuales:

65

o al inicio del lecho fluidizado, el aire se adiciona con una temperatura igual o inferior a la temperatura exterior, mientras que la temperatura del aire entrante sobre el curso del proceso se eleva a valores por encima de la temperatura exterior;

## ES 2 283 832 T3

- o al inicio del lecho fluidizado, el aire se adiciona con una temperatura igual a superior a la temperatura exterior, mientras que la temperatura del aire entrante sobre el curso del proceso desciende a valores inferiores de la temperatura exterior;
- 5 o al inicio del lecho fluidizado, el aire se adiciona con una temperatura igual a la temperatura exterior, mientras que la temperatura del aire entrante esta por encima del curso del proceso y desciende a valores por debajo de la temperatura exterior o se elevan a valores por encima de la temperatura exterior.

10 Dentro de las variables preferidas del proceso, la temperatura del aire frío adicionado es menor de 15°C, preferiblemente menor de 13°C y particularmente menor de 10°C. La temperatura del aire caliente en las variantes preferidas del proceso tiene valores superiores a 28°C, preferiblemente superiores de 35°C, se prefiere particularmente superiores a 40°C y especialmente superiores a 50°C.

15 En la etapa ii) del proceso de acuerdo con la invención, una segunda parte del agente aglutinante líquido es rociado por medio de un dispositivo de rocío en el lecho fluidizado formado en el reactor del lecho fluidizado. En una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención, el lecho fluidizado en la etapa iii) tiene una profundidad entre 2 y 100 cm, preferiblemente entre 4 y 80 cm, se prefiere particularmente entre 8 y 60 cm y especialmente entre 10 y 40 cm.

20 El rociado se puede hacer usando boquillas rociadoras a alta presión para solo un material, boquillas rociadoras para dos materiales o boquillas rociadoras para tres materiales. Para el rociado del material con una sola boquilla rociadora, se requiere el empleo de un material de alta presión (5-15 MPa), mientras que para rociar dos materiales con boquillas rociadoras se realiza mediante aire comprimido (0.15-0.3 MPa). El rociado de dos materiales con boquillas rociadoras, es particularmente, más favorable con respecto a las obstrucciones potenciales, pero es más costoso debido al alto consumo de aire comprimido. Un desarrollo moderno, de las boquillas rociadoras para tres materiales, tiene un sistema de entrega de aire adicional además del flujo de aire comprimido para la atomización y tiene el propósito de prevenir las obstrucciones y la formación de gotitas en la boquilla. En el contexto del proceso de acuerdo con la invención, el uso de boquillas rociadoras para dos componentes, preferiblemente aquellos con un orificio de suministro de líquido entre 2 y 6 mm, y particularmente entre 3 y 5 mm se prefiere. La distancia preferida del dispositivo de rociado de la base de la placa de un lecho fluidizado preferido, utilizado en la etapa iii), es de al menos 30 cm, preferiblemente de al menos 60 cm, se prefiere particularmente de al menos 80 cm y esencialmente de al menos 100 cm.

35 En una variante particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, la cabeza de rociado del dispositivo de rociado se coloca por encima de la superficie del lecho fluidizado. Los procesos preferidos son aquellos en los cuales la distancia del dispositivo de rociado de la superficie del lecho fluidizado de la etapa iii) esta al menos a 10 cm, preferiblemente al menos a 30 cm y especialmente al menos a 50 cm. En las modalidades particularmente preferidas del proceso de acuerdo con la invención, la distancia del dispositivo de rociado de la superficie del lecho fluidizado está entre 15 y 140 cm, preferiblemente entre 20 y 130 cm, especialmente entre 30 y 120 cm y sobre todo entre 40 y 110 cm. Se ha demostrado que las propiedades del producto, tales como la solubilidad o la densidad aparente de los gránulos fabricados de acuerdo con la invención pueden ser ventajosamente influenciados por la distancia del dispositivo de rociado desde la superficie del lecho fluidizado.

45 El diámetro de la gota del agente aglutinante de rociado es preferiblemente entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ , se prefiere particularmente entre 2 y 80  $\mu\text{m}$ , se prefiere muy particularmente entre 4 y 70  $\mu\text{m}$  y especialmente entre 8 y 60  $\mu\text{m}$ . La temperatura del agente aglutinante de rociado preferiblemente fluctúa entre 20 y 70°C, preferiblemente entre 25 y 60°C, se prefiere particularmente entre 30 y 55°C y especialmente entre 40 y 50°C.

50 Las ventajas del proceso de acuerdo con la invención pueden ser particularmente realizadas usando dichas variantes del proceso preferido, en las cuales la superficie de carga del lecho fluidizado del agente aglutinante de rociado en la etapa iii) del proceso es entre 0.0001 y 2.0  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ , preferiblemente entre 0.001 y 2.0  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ , se prefiere particularmente entre 0.002 y 2.0  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$  y especialmente entre 0.004 y 2.0  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ . En las variantes preferidas del proceso de acuerdo con la invención, el volumen la carga del lecho fluidizado del agente aglutinante de rociado en la etapa iii) está entre 0.0001 y 6.0 ( $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$ ).

55 Según lo descrito anteriormente, el agente aglutinante líquido en el proceso de acuerdo con la invención, es llevado al material portador sólido en dos partes. Por consiguiente, en el contexto de la presente invención, tales procesos son particularmente preferidos, en donde la primera porción del agente aglutinante líquido en la etapa i) contiene del 55 al 90% en peso, preferiblemente entre el 65 y 90% en peso, se prefiere particularmente entre el 76 y 90% en peso y especialmente entre el 80 y 90% en peso total del agente aglutinante líquido utilizado. Debido a esta división preferencial en la adición del agente aglutinante, se obtienen los productos del proceso, que se caracterizan por una solubilidad óptima, así como una baja densidad aparente en el rango de 300 a 700 g/l.

65 Los procesos preferidos de acuerdo con la invención adicionalmente se caracterizan en que la densidad aparente de la mezcla granulada a la salida del lecho fluidizado neumático está entre 300 y 700 g/l, preferiblemente entre 400 y 700 g/l y especialmente entre 500 y 650 g/l.

Los agentes aglutinantes líquidos se hacen reaccionar con los materiales portadores sólidos en el proceso inventivo de neutralización seca. Los surfactantes aniónicos ácidos son agentes aglutinantes líquidos apropiados. En las

modalidades preferidas del proceso de acuerdo con la invención, los surfactantes aniónicos ácidos se utilizan como agentes aglutinantes líquidos, particularmente una o más sustancias del grupo de los ácidos carboxílicos, los ésteres medianos del ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, preferiblemente del grupo de los ácidos grasos, los ácidos grasos alquil sulfúricos y ácidos sulfon-alquil-arílicos, en particular del grupo de C<sub>8-16</sub>, particularmente los ácidos alquil bencen sulfónicos C<sub>9-13</sub>. Estos a continuación serán descritos

Para poseer propiedades activas de superficie adecuadas, los compuestos citados deberán consecuentemente incorporar cadenas largas de radicales hidrocarbonados, i.e. deberán tener al menos 6 átomos de carbono en los radicales alquilo o alqueno. Normalmente, las distribuciones en las cadenas de carbono de los surfactantes aniónicos están entre 6 y 40, preferiblemente 8 a 30 y especialmente entre 12 y 22 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos, que se encuentran en forma de sus sales de metales alcalinos se utilizan en productos de lavado y de limpieza, siendo principalmente obtenidas industrialmente por hidrólisis de grasas naturales y aceites. Mientras que en el proceso de saponificación alcalina, usado en el siglo anterior, se permitía las sales de álcali (jabones), hoy, industrialmente, sólo el agua es usada para desdoblar las grasas en glicerina y ácidos grasos libres. Los procesos industrialmente practicados son por ejemplo el desdoblamiento en autoclaves o el desdoblamiento continuo a alta presión. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos apropiados como la forma ácida de los surfactantes aniónicos son, por ejemplo, ácido hexanoico (ácido caprónico), ácido heptanoico (ácido enántico), ácido octanoico (ácido caprílico), ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido decanoico (ácido caprínico), ácido undecanoico etc. En el contexto de la presente invención los ácidos grasos apropiados preferidos son: ácido dodecanoico (ácido laurínico), ácido tetradecanoico (ácido miristínico), ácido hexadecanoico (ácido palmitínico), ácido octadecanoico (ácido estearínico), ácido eicosanoico (ácido araquínico), ácido docosanoico (ácido behénico), ácido tetracosanoico (ácido lignocerínico), ácido hexacosanoico (ácido cerotínico), ácido triacotanoico (ácido melissínico) así como también los ácidos grasos insaturados de las series 9c-:ácido-9c hexadecenoico (ácido palmitoleínico), ácido-6c-octadecenoico (ácido petroselinico), ácido-6t-octadecenoic acid (ácido petroselaidínico), ácido-9c-octadecenoico (ácido olico), ácido-9t-octadecenoico acid (ácido elaidínico), ácido-9c, 12c-octadecadienoico (ácido linólico), ácido-9t, 12t-octadecadienoico (ácido linolaidínico) y ácido-9c, 12c, 15c-octadecatrienoico (ácido linoléico). Por razones de costo, se prefiere, no usar las especies puras, sino más bien mezclas técnicas de los ácidos individuales, tal y como ellos se obtienen mediante el desdoblamiento graso. Tales mezclas son, por ejemplo ácido graso del aceite de cocoa (ca. 6% en peso C<sub>8</sub>, 6% en peso C<sub>10</sub>, 48% en peso C<sub>12</sub>, 18% en peso C<sub>14</sub>, 10% en peso C<sub>16</sub>, 2% en peso C<sub>18</sub>, 8% en peso C<sub>18'</sub>, 1% en peso C<sub>18''</sub>), ácido graso del aceite de palmiche (ca. 4% en peso C<sub>8</sub>, 5% en peso C<sub>10</sub>, 50% en peso C<sub>12</sub>, 15% en peso C<sub>14</sub>, 7% en peso C<sub>16</sub>, 2% en peso C<sub>18</sub>, 15% en peso C<sub>18'</sub>, 1% en peso C<sub>18''</sub>), ácidos grasos de grasa de animal (ca. 3% en peso C<sub>14</sub>, 26% en peso C<sub>16</sub>, 2% en peso C<sub>16'</sub>, 2% en peso C<sub>17</sub>, 17% en peso C<sub>18</sub>, 44% en peso C<sub>18'</sub>, 3% en peso C<sub>18''</sub>, 1% en peso C<sub>18'''</sub>), ácidos grasos de grasa de animal hidrogenada (ca. 2% en peso C<sub>14</sub>, 28% en peso C<sub>16</sub>, 2% en peso C<sub>17</sub>, 63% en peso C<sub>18</sub>, 1% en peso C<sub>18'</sub>), ácido oleico técnico (ca. 1% en peso C<sub>12</sub>, 3% en peso C<sub>14</sub>, 5% en peso C<sub>16</sub>, 6% en peso C<sub>16'</sub>, 1% en peso C<sub>17</sub>, 2% en peso C<sub>18</sub>, 70% en peso C<sub>18'</sub>, 10% en peso C<sub>18''</sub>, 0,5% en peso C<sub>18'''</sub>), ácido técnico palmítico/estearico (ca. 1% en peso C<sub>12</sub>, 2% en peso C<sub>14</sub>, 45% en peso C<sub>16</sub>, 2% en peso C<sub>17</sub>, 47% en peso C<sub>18</sub>, 1% en peso C<sub>18'</sub>) así como también ácidos grasos de soja (ca. 2% en peso C<sub>14</sub>, 15% en peso C<sub>16</sub>, 5% en peso C<sub>18</sub>, 25% en peso C<sub>18'</sub>, 45% en peso C<sub>18''</sub>, 7% en peso C<sub>18'''</sub>).

Los ésteres medianos del ácido sulfúrico de alcoholes de cadena larga, son también surfactantes aniónicos en sus formas ácidas y son apropiados en el contexto del proceso inventivo. Sus sales de metales alcalinos, en particular, los alcoholes grasos sulfatados se obtienen industrialmente de alcoholes grasos, los cuales reaccionan con el ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, ácido amidosulfónico o trióxido de azufre para producir los correspondientes ácidos alquilsulfuros y posterior neutralización. Los alcoholes grasos son así obtenidos de los correspondientes ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos ácidos mediante hidrogenación a alta presión de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. El proceso industrial cuantitativamente más importante para la fabricación de ácidos grasos alquil sulfúricos es el de la sulfonación de alcoholes con mezclas en reactores de cascada especial de SO<sub>3</sub>/aire, de película descendente o de multitubo.

Otra clase de surfactantes aniónicos ácidos, que pueden ser usados en el proceso de acuerdo con la invención, son los ácidos alquil éter sulfúricos, sus sales, los alquil éter sulfatos, los cuales en comparación con los alquil sulfatos poseen una solubilidad mayor en agua y son menos sensibles en su comportamiento con el agua dura (solubilidad de las sales de Ca). Los ácidos alquil éter sulfúricos se sintetizan, al igual que los ácidos alquil sulfúricos, a partir de alcoholes grasos, los cuales se hacen reaccionar con el óxido de etileno para ofrecer los correspondientes alcoholes grasos etoxilados. El óxido de propileno también puede ser usado en lugar del óxido de etileno. La posterior sulfonación con el trióxido de azufre gaseoso en reactores de sulfonación de corto tiempo permite producir más del 98% de los correspondientes ácidos alquil éter sulfúrico.

Los ácidos alcanosulfónicos y los ácidos olefinsulfónicos son también surfactantes aniónicos apropiados en el contexto de la presente invención. Los ácidos alcanosulfónicos pueden contener un grupo ácido sulfónico terminal (ácidos primarios alcanosulfónicos) o un grupo a lo largo de la cadena de carbono (ácidos alcanosulfónicos secundarios), de donde sólo los ácidos alcanosulfónicos secundarios tienen importancia comercial. Estos se fabrican mediante sulfocloración o sulfoxidación de hidrocarburos lineales. Para la sulfocloración según Reed, las n-parafinas se convierten con el trióxido de azufre y cloro bajo irradiación UV- a los correspondientes sulfocloruros, los que directamente producen los respectivos alcanosulfonatos mediante hidrólisis con álcalis y ácidos alcanosulfónicos en agua. Como los subproductos de las reacciones por radicales - di- y polisulfocloruros, así como también hidrocarburos clorinados - como resultado de la sulfocloración, la reacción es normalmente llevada a cabo con conversiones del 30% y después se termina.

## ES 2 283 832 T3

Otro proceso para la fabricación de ácidos alcanosulfónicos es la sulfoxidación, donde las n-parafinas se hacen reaccionar con el trióxido de azufre y oxígeno bajo irradiación UV. Esta reacción de radicales produce sucesivos radicales alquilsulfonyl, que posteriormente reaccionaran con el oxígeno para producir radicales alquilsulfonyl. La reacción con la parafina que no reacciona produce un radical alquilo y el ácido alquilsulfónico, que se descompone en un radical alquilsulfonyl y un radical hidroxílico. La reacción de ambos radicales con la parafina que no reacciona produce los ácidos alquilsulfónicos y agua, los cuales reaccionan con el ácido alquilsulfónico y el trióxido de azufre para formar ácido sulfúrico. Para mantener la producción más alta posible ambos de los productos finales, ácido alquilsulfónico y el ácido sulfúrico, y suprimir reacciones paralelas, esta reacción transcurre normalmente con velocidades de conversión de hasta un 1% y luego se interrumpen.

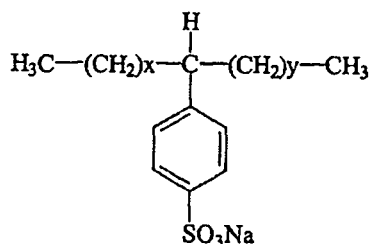
Los olefinsulfonatos se fabrican industrialmente mediante la reacción de las  $\alpha$ -olefinas con el trióxido de azufre. Ellos forman zwitteriones, los cuales ciclan a las sustancias llamadas sultones. Bajo condiciones apropiadas (hidrólisis ácida o alcalina), estos sultones reaccionan para formar ácidos hidroxialcanosulfónicos o ácidos alquilsulfónicos, ambos de los cuales también pueden ser usados como surfactantes aniónicos ácidos.

Los alquilsulfonatos han sido conocidos desde los años treinta de este siglo como poderosos surfactantes aniónicos. En aquellos tiempos, los alquilsulfonatos fueron fabricados mediante monoclорación Kogasin de fracciones y posterior alquilación Friedel-Crafts, y se sulfonaron con óleum y se neutralizaron con hidróxido de sodio. Para la fabricación de los alquilsulfonatos a comienzos de los años cincuenta, el propileno fue tetramerizado en ramificaciones al  $\alpha$ -dodeceno y el producto fue convertido con tricloruro de aluminio o fluoruro de hidrógeno, usando una reacción de Friedel-Crafts, a tetrapropilbenceno que posteriormente fue sulfonado y neutralizado. Esta posibilidad económica para fabricar el ácido tetrapropilbencenosulfónico (TPS) permitió un adelanto de esta clase de surfactantes, lo que posteriormente desplazó los jabones como los mayores surfactantes en productos de lavado y limpieza.

La inadecuada biodegradabilidad del TPS hizo necesaria la síntesis de nuevos alquilsulfonatos, que permitieran un mejorado comportamiento ecológico. Estas exigencias fueron cumplidas por los alquilsulfonatos lineales, los cuales son casi los únicos alquilsulfonatos fabricados hoy en día y son abreviados como ABS.

Los alquilsulfonatos lineales se fabrican a partir de los alquilsulfonatos, que a su vez se obtienen de olefinas lineales. Para esto, las fracciones de petróleo comerciales se separan en las n-parafinas usando para ello tamices moleculares, y se deshidrogenan de las n-olefinas, resultando tanto en  $\alpha$ -olefinas como i-olefinas. Las olefinas resultantes, en presencia de catalizadores ácidos y benceno, luego se convierten en alquilsulfonatos, en donde la selección de un catalizador Friedel-Crafts tiene una influencia sobre la distribución de los isómeros de los alquilsulfonatos lineales resultantes. Mediante el uso del tricloruro de aluminio, el contenido de los isómeros del 2-fenil en la mezcla con los 3-, 4-, 5- y otros isómeros, es ca. 30% en peso; en contraste, cuando el fluoruro de hidrógeno se utiliza como catalizador, el contenido de los isómeros del 2-fenil decrece abajo ca. 20% en peso. Finalmente, hoy la sulfonación comercial de alquilsulfonatos lineales es con óleum, ácido sulfúrico o el trióxido de azufre gaseoso, siendo este último el más importante. Los reactores de película especiales o multitubo se utilizan para la sulfonación, produciendo un ácido alquilsulfónico (ABSS) de pureza del 97%, el cual puede ser usado como surfactante aniónico ácido en el contexto de la presente invención.

Las más variadas sales, i.e. los alquilsulfonatos, pueden ser obtenidos a partir del ABSS mediante selección del agente neutralizante. Por razones económicas, se prefiere en este punto fabricar y usar las sales de metales alcalinos y entre ellas, preferiblemente las sales sódicas del ABSS. Estas se pueden describir mediante la Fórmula general I:



(I),

en la cual la suma de x y y consiste normalmente entre 5 y 13. Los procesos inventivos, en los que los ácidos alquilsulfónicos  $\text{C}_{8-16}$ , preferiblemente los ácidos alquilsulfónicos  $\text{C}_{9-13}$  se adicionaron como surfactantes aniónicos en forma ácida, son preferidos. Adicionalmente se prefiere en el contexto de la presente invención utilizar los ácidos alquilsulfónicos  $\text{C}_{8-16}$  preferiblemente  $\text{C}_{9-13}$ , que se derivan de alquilsulfonatos que tienen un contenido de tetralina inferior al 5% en peso, basado en el contenido de alquilsulfonatos. Además es preferido usar ácidos alquilsulfónicos, cuyos alquilsulfonatos se fabricaron mediante el proceso-HF, tales que los ácidos alquilsulfónicos  $\text{C}_{8-16}$ , preferiblemente los ácidos alquilsulfónicos  $\text{C}_{9-13}$  tienen un contenido del isómero 2-fenil inferior al 22% en peso, basado en el contenido de ácido alquilsulfónico

## ES 2 283 832 T3

Los surfactantes aniónicos, anteriormente mencionados pueden ser usados en su forma ácida, solos o en mezclas del uno con el otro, en el proceso de acuerdo con la invención. Sin embargo, también es posible y preferible que adicionalmente los ingredientes ácidos de los productos de lavado y de limpieza sean mezclados en cantidades del 0.1 al 40% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso y especialmente del 2 al 10% en peso, cada uno basado en el peso de la mezcla que contiene el surfactante aniónico ácido, con el surfactante aniónico en la forma ácida antes de la adición al agente de neutralización sólido

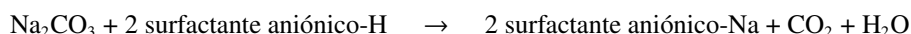
Al lado de los “ácidos surfactantes”, los ácidos grasos citados, ácidos fosfónicos, polímeros ácidos o polímeros ácidos parcialmente neutralizados así como “ácidos constructores” y “ácidos constructores complejos”, individualmente así como en cualquier mezcla, son también apropiados como agentes aglutinantes líquidos en el contexto de la presente invención. Los ingredientes detergentes apropiados, que pueden ser adicionados al surfactante aniónico ácido antes de formar espuma, son por encima de todo, los ingredientes detergentes ácidos, i.e. por ejemplo ácidos fosfónicos, los cuales en la forma neutralizada (fosfonatos), están presentes como inhibidores de la incrustación en muchos detergentes. De acuerdo con la invención, los polímeros ácidos (en parte neutralizados) tales como los ácidos poliacrílicos por ejemplo, también pueden ser utilizados. Sin embargo, los ingredientes ácido-estables también pueden ser mezclados con el surfactante aniónico ácido. Los ingredientes apropiados de este tipo son, por ejemplo, los también llamados componentes menores que de otra manera tendrían que ser añadidos en etapas adicionales costosas, i.e. por ejemplo aclaradores ópticos, colorantes etc., la estabilidad ácida deberá ser probada en cada caso individual.

Preferiblemente, los surfactantes no iónicos se mezclan con los surfactantes aniónicos en forma ácida en cantidades del 0.1 al 40% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso y especialmente del 2 al 10% en peso, cada uno basado sobre el peso de la mezcla que contiene el surfactante aniónico ácido. Esta adición puede mejorar las propiedades físicas de formación de espuma del surfactante aniónico y puede eliminar la necesidad de los surfactantes no iónicos para ser posteriormente incorporados en los gránulos surfactantes o en el detergente como un todo. Las diversas representaciones del grupo de surfactantes no iónicos se describen posteriormente

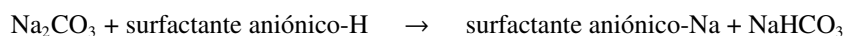
Independientemente de tanto un surfactante aniónico ácido o una pluralidad de los surfactantes aniónicos ácidos - opcionalmente en mezclas con ingredientes ácidos o ingredientes ácidos-estables - es o se adicionan al material portador sólido o la mezcla de una pluralidad de sólidos, se prefiere que la temperatura de la mezcla añadida sea tan bajo como sea posible. Aquí, los procesos preferidos de acuerdo con la invención son, aquellos en los que el agente aglutinante líquido, que entra en el mezclador por gravedad tiene una temperatura entre 20 y 70°C, preferiblemente entre 25 y 60°C, se prefiere particularmente entre 30 y 55°C y especialmente entre 40 y 50°C.

Con respecto a estas especificaciones de temperatura, es especialmente posible en una variante de proceso preferido una proporción dada de surfactante aniónico ácido a carbonato de sodio, para controlar el contenido de carbonato ácido de sodio en el proceso del producto. El surfactante aniónico ácido, que opcionalmente contiene componentes adicionales ácidos, es en este sentido descrito como “el componente ácido, líquido”.

En la marcha del proceso de acuerdo con la invención, la reacción preferida entre el (los) surfactante(s) aniónico(s) ácido(s) y el carbonato de sodio es o son controladas, de tal manera que la reacción



es ampliamente inhibida y toma lugar la reacción



Para esto, el carbonato de sodio se adiciona en exceso, de tal manera que el carbonato de sodio que no reaccionó permanezca en el producto, mientras que se forma adicionalmente el carbonato ácido de sodio en la reacción. De acuerdo con la invención, la proporción de la cantidad de carbonato de sodio en la composición (basado en la composición, sin considerar cualquier contenido posible del agua de hidratación), con la cantidad de carbonato ácido de sodio en la composición (basado sobre la composición, sin considerar cualquier contenido posible del agua de hidratación) deberá ser igual a o mayor a 5:1. En otras palabras, de acuerdo con la invención, el producto del proceso comprende al menos 5 gramos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para cada gramo de  $\text{NaHCO}_3$ .

Dentro de las modalidades preferidas de la presente invención, la proporción en peso del carbonato de sodio con el carbonato ácido de sodio permaneció dentro de límites estrechos, en donde los procesos preferidos de acuerdo con la invención, la proporción en peso del carbonato de sodio con el carbonato ácido de sodio en el producto final del proceso fluctúa entre 50:1 a 2:1, preferiblemente de 40:1 a 2. 1:1, se prefiere particularmente de 35:1 a 2.2:1 y especialmente de 30:1 a 2.25:1.

El contenido de carbonato ácido de sodio en la composición preferida de acuerdo con la invención puede variar en relación con las cantidades adicionadas de carbonato de sodio y de surfactante(s) aniónico(s) ácido(s). En los procesos preferidos de acuerdo con la invención, el contenido de carbonato ácido de sodio en los productos finales del proceso fluctúa entre 0.01 al 20% en peso, preferiblemente del 0.1 al 15% en peso, se prefiere particularmente del 0.5 al 10% en peso y especialmente del 1 al 10% en peso, cada uno basado en el peso total de los productos finales del proceso.

## ES 2 283 832 T3

La forma neutralizada de los surfactantes aniónicos ácidos, abreviados como surfactantes aniónicos, también se puede comprender en las variaciones de las cantidades en las composiciones elaboradas de acuerdo con el proceso inventivo. Todos los ácidos conocidos del oficio previo pueden ser usados aquí como surfactantes aniónicos ácidos. Ellos fueron descritos en detalle anteriormente. Los procesos preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan en que el contenido de los surfactantes aniónicos ácidos neutralizados en los productos finales del proceso sea máximo del 50% en peso, preferiblemente del 8 al 42% en peso, se prefiere particularmente del 10 al 35% en peso y especialmente del 15 al 25% en peso.

Las composiciones elaboradas de acuerdo con el proceso inventivo pueden tener diferentes densidades aparentes, las cuales varían de acuerdo con el contenido de los ingredientes individuales y otros parámetros del proceso. Los procesos preferidos de acuerdo con la invención son aquellos en los cuales la densidad aparente de los productos finales del proceso son de 300 a 800 g/l, preferiblemente de 330 a 650 g/l, se prefiere particularmente de 350 a 550 g/l y especialmente de 400 a 500 g/l.

Los productos del proceso de acuerdo con la invención adicionalmente tienen una distribución de tamaño de partícula con tamaño de partícula media  $d_{50}$  por debajo de 5000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 20 y 3000  $\mu\text{m}$ , se prefiere particularmente entre 40 y 2000  $\mu\text{m}$  y especialmente entre 50 y 1600  $\mu\text{m}$ .

Los productos finales del proceso de acuerdo con la invención son preferiblemente bajos en humedad y preferiblemente caracterizados por sus contenido de agua, determinados mediante la pérdida por secado a 120°C, de menos del 15% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso, se prefiere particularmente menos del 5% en peso y especialmente menos del 2.5% en peso, cada uno basado sobre el peso total de los productos finales del proceso después de haber dejado el lecho fluidizado.

El contenido de agua de los productos finales del proceso, determinado mediante pérdida por secado a 120°C., es < al 15% en peso, preferiblemente < al 10% en peso, se prefiere particularmente < al 5% en peso y especialmente < al 2.5% en peso. En general, las condiciones del proceso de baja humedad son preferidas para garantizar la reacción deseada a carbonato ácido de sodio. Por lo tanto, las materias primas adicionadas deberán ser adicionadas tan secas como sea posible, secadas o con bajo contenido de agua. De acuerdo con la invención, las más altas concentraciones posibles de los surfactantes aniónicos ácidos se escogen preferiblemente, siempre y cuando el control técnico del proceso (agitación del surfactante aniónico ácido y la adición del carbonato de sodio) sea correctamente garantizado.

Otra posibilidad para promover la formación del carbonato ácido de sodio y evitar la formación del dióxido de carbono y agua consiste en mantener las más bajas temperaturas posibles. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante refrigeración, pero también mediante un control de proceso conveniente o mediante ajustes de las cantidades de reactivos. Aquí, los procesos de acuerdo con la invención se prefieren, en los cuales la temperatura durante el proceso se mantiene por debajo de 100°C, preferentemente por debajo de 80°C, se prefiere particularmente por debajo de 60°C y especialmente por debajo de 50°C.

El proceso de acuerdo con la invención se basa en la reacción de los agentes aglutinantes líquidos o granulados con materiales portadores sólidos. En el caso preferido, solamente el surfactante aniónico ácido y el carbonato de sodio se hacen reaccionar con los otros. Sin embargo, la mezcla de reacción puede también comprender materiales adicionales que pueden o no participar en la reacción. Estos materiales reactivos o inertes pueden ser adicionados, antes de la reacción, del carbonato de sodio o del o los surfactantes aniónicos ácidos; alternativamente ambos reactivos también pueden incluir otros ingredientes inertes o reactivos

En el contexto de la presente invención, se prefiere mezclar los ingredientes adicionales con el carbonato de sodio, especialmente en la adición de los materiales portadores sólidos. Esta mezcla forma el lecho sólido, en el cual el o los surfactantes aniónicos ácidos - opcionalmente mezclados con sustancias adicionales - es/son añadido(s). De esta manera, los agentes de neutralización adicionales, por ejemplo, pueden ser mezclados en el carbonato de sodio, siendo preferidos los agentes de neutralización sólidos. Las soluciones acuosas de los agentes neutralizantes (particularmente álcalis) pueden ser similarmente adicionadas al carbonato de sodio, mientras que el balance total de agua del proceso (el contenido de agua de los productos finales del proceso) no sea sobrecargado, por encima de los límites citados. Por lo tanto, se prefiere la adición de materias primas con un contenido de agua bajo o materias primas anhidras. Los procesos, particularmente preferidos de acuerdo con la invención son aquellos en los que los materiales portadores sólidos contienen uno o más materiales a partir del grupo del hidróxido de sodio, sesquicarbonato de sodio, hidróxido de potasio y/o carbonato de potasio.

Como una alternativa o además para la adición de otros materiales portadores sólidos, los materiales portadores que no participan en la reacción pueden ser adicionadas al carbonato de sodio. Estos deberán entonces tener una adecuada estabilidad hacia los ácidos adicionados, para evitar la descomposición local y resultados indeseables de decoloración u otros problemas con el producto. Aquí, se prefieren los procesos, en los cuales el lecho sólido incluye sólidos adicionales de los grupos de los silicatos, silicatos de aluminio, sulfatos, citratos y/o fosfatos. Se prefiere particularmente, que el sulfato de sodio, el cual hoy todavía abarca hasta el 45% en peso de detergentes en algunos países, se mezcla con el o los agentes sólidos neutralizantes. Una descripción detallada de los materiales portadores sólidos preferidos puede encontrarse en la parte inferior del texto. Para esta modalidad, la referencia se hace a este texto, con el fin de evitar repeticiones

## ES 2 283 832 T3

Otros materiales se pueden mezclar dentro de la mezcla de reacción durante y/o después de la fluidización en la etapa iii) del proceso de acuerdo con la invención. En el contexto de la presente invención, es preferible adicionar agentes de partición o modificadores de superficie.

5 Todos los representantes conocidos finamente dispersos de este grupo se pueden utilizar como agentes de partición o modificadores de superficie. Los aluminosilicatos amorfos y/o cristalinos, tales como la zeolita A, X y/o P, varios tipos de silica, estearato de calcio, carbonatos, sulfatos y también los compuestos aquí preferidos, por ejemplo se prefieren aquí los silicatos amorfos y los carbonatos.

10 Son preferidos, los procesos de acuerdo con la invención en donde la mezcla de granulación se somete a un post-tratamiento después de la salida del lecho fluidizado neumático.

15 Los agentes aglutinantes líquidos adicionados en las etapas i) y/o ii) del proceso, también pueden contener, además de los constituyentes adicionales mencionados anteriormente, los surfactantes aniónicos preferidos. Estos agentes aglutinantes adicionales preferidos incluyen soluciones o dispersiones poliméricas acuosas, así como soluciones acuosas de silicato soluble. Las soluciones poliméricas acuosas preferidas son particularmente soluciones o dispersiones acuosas de homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico, particularmente de poliacrilatos y/o copolímeros del ácido acrílico con ácido metacrílico y/o copolímeros del ácido acrílico con ácido maléico. Descripciones más exactas de los poliacrilatos adicionados preferidos, así como de los policarboxilatos se encuentran en la parte posterior del texto.

20 Los gránulos surfactantes fabricados de acuerdo con el proceso inventivo son particularmente apropiados para la fabricación de productos de lavado y de limpieza, en particular en los productos sólidos de lavado o de limpieza, por ejemplo mediante aglomeración adicional, mediante extrusión o compresión. Además de los componentes ya mencionados, tales como los surfactantes aniónicos ácidos, los productos típicos de lavado y de limpieza comprenden otros ingredientes, particularmente del grupo de los constructores, co-constructores, agentes de blanqueado, activadores de blanqueado, materias colorantes y fragancias, aclaradores ópticos, enzimas, polímeros liberadores del suelo etc. Como complemento, estos materiales se describen a continuación.

30 Los constructores se adicionan a los productos de lavado o de limpieza principalmente para unir el calcio y el magnesio. En el contexto de la presente invención, los constructores típicos, son los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, los ácidos policarboxílicos homopoliméricos y copoliméricos y sus sales, los carbonatos, los fosfatos y los silicatos de potasio y sodio, preferiblemente están presentes en cantidades del 22.5 al 45% en peso, preferible del 25 al 40% en peso y especialmente del 27.5 al 35% en peso, cada uno basado sobre la composición total, la cual también incluye los productos finales del proceso de acuerdo con la invención. El citrato trisódico y/o tripolifosfato pentasódico y los silicatos constructores de las clases de disilicatos alcalinos se prefieren para agentes de lavado y de limpieza. Generalmente, entre las sales de metales alcalinos, las sales de potasio y sodio se prefieren dado que estas presentan alta solubilidad en agua. Los constructores hidrosolubles preferidos son el citrato tripotásico, carbonato de potasio y silicatos sódicos y potásicos líquidos, por ejemplo.

40 Los productos de lavado y de limpieza pueden comprender fosfatos como constructores, preferiblemente fosfatos metálicos alcalinos con preferencia particular para el trifosfato pentasódico o el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato sódico o tripolifosfato potásico).

45 Los fosfatos metálicos alcalinos son el término colectivo para las sales metálicas alcalinas (particularmente de sodio y potasio) de varios ácidos fosfóricos, incluyendo los ácidos metafosfóricos  $(\text{HPO}_3)_n$ , ácido ortofosfórico  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$  y representantes de altos pesos moleculares. Los fosfatos combinan varias ventajas: actúan como fuentes de alcalinidad, previenen los depósitos de cal y, además, contribuyen al efecto de limpieza.

50 Los productos de lavado y de limpieza pueden comprender fosfatos condensados como ablandadores de agua con particular preferencia. Estos materiales forman un grupo de fosfatos, conocidos como fosfatos fundidos o calcinados a partir de sus procesos de elaboración, que se derivan de sales acídicas del ácido ortofosfórico (ácidos fosforosos) mediante condensación. Los fosfatos condensados pueden ser clasificados en metafosfatos  $[\text{M}'(\text{PO}_3)_n]$  y polifosfatos  $((\text{M}'_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \text{ o } \text{M}'_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}))$ .

55 El término "metafosfato" fue originalmente la designación general para los fosfatos condensados de composición  $\text{M}_n [\text{P}_n\text{O}_{3n}]$  ((M= metal monovalente), pero hoy en día está más limitado a las sales cíclicas de aniones ciclo(poli)fosfatos.

60 Para  $n=3, 4, 5, 6$  etc, se usaran tri-, tetra-, penta-, hexa-metafosfatos, etc. De acuerdo a la nomenclatura sistemática de los isopolianiones, el anión, por ejemplo con  $n=3$  se describe como ciclotrifosfato.

65 Los metafosfatos se obtienen como impurezas de las sales de Graham, fuertemente designadas como hexametafosfatos de sodio, mediante calentamiento del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a temperaturas superiores de  $620^\circ\text{C}$ , formando intermediarios de las sales de Maddrell. Estas y las sales de Kurrol son polifosfatos lineales, los cuales en la actualidad en su mayoría no se consideran como metafosfatos, pero que, en el contexto de la presente invención también se adicionan ventajosamente como ablandadores del agua.

## ES 2 283 832 T3

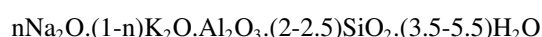
La sal cristalina de Maddrell ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>x</sub>, insoluble en agua, con  $x > 1000$ , que puede ser obtenida a partir del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  entre 200-300°C, se convierte a ca. 600°C. en el metafosfato cíclico [ $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ], el cual funde a 620°C. Dependiendo las condiciones de reacción, el apagado, de la fusión vidriosa o de la sal de Graham ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>40-50</sub> insoluble en agua, o un vidrioso, fosfato condensado con la composición ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>15-20</sub>, el cual se conoce como Calgon. El término equivocado del hexametafosfato es aún empleado para ambos productos. La así llamada sal de Kurrol ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub> con  $n \gg 5000$ , también resulta de la fusión de la sal de Maddrell a 600°C., si se deja a 500°C durante un corto período. Se forman fibras poliméricas altas, e insolubles en agua.

De las clases de fosfatos condensados citados anteriormente, los “hexametafosfatos” Budit® H6 y H8 de la compañía Budenheim han demostrado ser particularmente preferidos como ablandadores de agua.

Los apropiados constructores de silicato son, los silicatos de sodio encapados cristalinos, correspondientes a la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1.9 a 4 y y es un número de 0 a 20, siendo 2, 3 o 4 los valores preferidos para x. Los silicatos encapados cristalinos preferidos de la fórmula dada son aquellos en los cuales M simboliza el sodio y x asume los valores 2 o 3. Se prefieren ambos  $\beta$  - y  $\delta$  - disilicatos de sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Otros constructores útiles son los silicatos de sodio amorfos con un módulo (relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ) de 1:2 a 1:3.3, preferiblemente de 1:2 a 1:2.8 y más preferiblemente de 1:2 a 1:2.6 y que se disuelve retardadamente y exhibe múltiples propiedades de ciclo de lavado. Este retraso en la disolución comparada con los silicatos de sodio amorfos convencionales puede haber sido obtenido de varias maneras, por ejemplo con el tratamiento superficial, la composición, la compresión/compactación o por el sobresecado. En el contexto de la invención, el término “amorfo” también se entiende para abarcar “rayo-X amorfo”. En otras palabras, los silicatos no producen ningunas de las reflexiones de rayos-X agudas típicas de sustancias cristalinas en los experimentos de difracción de rayos-X, sino en el mejor de los casos uno o más máximos de la radiación X dispersada, que tiene un ancho de varios grados del ángulo de difracción. Sin embargo, particularmente las buenas propiedades del constructor pueden incluso ser alcanzadas cuando las partículas del silicato producen una máxima difracción indistinta o incluso aguda en experimentos de difracción de electrones. Esto se puede interpretar para dar a entender que los productos tienen regiones microcristalinas entre 10 y unos pocos cientos de nm en tamaño, los valores de hasta como máximo 50 nm y especialmente hasta como máximo 20 nm son los preferidos. Estos tipos de rayos X en los silicatos amorfos del mismo modo poseen una disolución retardada en comparación con los habituales silicatos acuosos. Los silicatos amorfos compactados/densificados, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos sobresecados con rayos X se prefieren particularmente.

De las zeolitas sintéticas finas cristalinas apropiadas, que contienen agua ligada, son las zeolitas A y/o PA particularmente preferidas. Una zeolita P particularmente preferida es la zeolita MAP® (un producto comercial de Crosfield). Sin embargo, las zeolitas X, así como las mezclas de A, X y/o P, son también apropiadas. Son comercialmente disponibles y preferidas en el contexto de la presente invención es, por ejemplo, también un co-cristalizado de zeolita X y la zeolita A (ca. del 80% en peso de zeolita X), la cual se comercializa bajo el nombre de VEGOBOND AX® por Condea Augusta S.p. A. y que puede ser descrito mediante la Fórmula



Las zeolitas apropiadas tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10  $\mu\text{m}$  (volumen de distribución, medido mediante el Método Contador Coulter) y contiene preferiblemente del 18 al 22% en peso y más preferiblemente del 20 al 22% en peso de agua ligada.

Así como los constructores, los otros ingredientes preferidos en los productos de lavado o de limpieza son particularmente los agentes acidificantes, agentes acomplejantes de quelatos o polímeros inhibidores de depósito.

Los posibles acidificantes son tanto ácidos inorgánicos como ácidos orgánicos, con la condición de que estos sean compatibles con los otros ingredientes. Por razones de protección al consumidor y seguridad de manipulación, los ácidos sólidos mono-, oligo- y policarboxílicos, en particular pueden ser usados. De este grupo, el turno de preferencia esta dado para el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido oxálico, y el ácido poliacrílico. Los anhídridos de estos ácidos también pueden ser usados como acidificantes, el anhídrido maléico y el anhídrido succínico, en particular que son disponibles comercialmente. Los ácidos sulfónicos orgánicos, tales como el ácido amidosulfónico pueden ser usados de la misma manera. Un producto que es disponible comercialmente y que de la misma manera preferencial puede ser usado como acidificante para los propósitos de la presente invención es el Sokalan (R) DCS (marca comercial de BASF), una mezcla de ácido succínico (máximo el 31% en peso), ácido glutárico (máximo el 50% en peso) y el ácido adípico (máximo el 33% en peso).

Otro grupo de ingredientes posible corresponde a los agentes acomplejantes de quelatos. Los agentes acomplejantes de quelatos son sustancias que forman compuestos cíclicos con iones metálicos, donde un solo ligando ocupa más de un sitio de coordinación sobre un átomo central, i.e. es al menos “bidentado”. En este caso, los compuestos lineares normalmente están cerrados por medio de la formación del complejo vía un ión para obtener los anillos. El número de ligandos unidos depende del número de coordinación del ión central.

## ES 2 283 832 T3

Los agentes acomplejantes de quelatos, que son habituales y preferidos para los propósitos de la invención presente son, por ejemplo, los ácidos polioxicarboxílicos, poliaminas, el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y el ácido nitrilotriacético (NTA). Los polímeros que forman complejos, i.e. los polímeros que llevan grupos funcionales tanto en la cadena principal por sí misma como en las cadenas laterales, que puedan actuar como ligandos y reaccionar con átomos metálicos apropiados para formar complejos de quelato, pueden también ser utilizadas de acuerdo con la invención. Los ligandos polímero-unidos de los complejos metálicos resultantes pueden provenir de una sola macromolécula o bien pertenecer a diferentes cadenas poliméricas. Lo último conduce a la unión en cruz del material, con la condición de que los polímeros que forman el complejos no hayan sido unidos en cruz de antemano a través de los enlaces covalentes.

Los grupos acomplejantes (ligandos) de los polímeros habituales que forman complejos, son el ácido iminodiacético, hidroxiquinolona, tiourea, guanidina, ditiocarbamato, ácido hidroxámico, amidoxima, ácido aminofosfórico, (ciclo) poliamino, mercapto, 1,3-dicarbonilo y radicales éter corona, algunos de los cuales tienen actividades muy específicas hacia los iones de metales diferentes. Las bases de polímeros de muchos polímeros que forman complejos, que también son comercialmente importantes, son el poliestireno, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, alcoholes polivinílicos, piridinas de polivinilo e iminas de polietileno. Los polímeros que están presentes naturalmente, tales como la celulosa, el almidón o la quitina son también polímeros que forman complejos. Además, estos pueden ser provistos con posteriores funcionalidades de ligando como consecuencia de modificaciones análogas del polímero.

Para propósitos de la presente invención, se da particular preferencia a los productos de lavado o de limpieza, que comprenden uno o más agentes acomplejantes de quelatos a partir de los grupos de

- ácidos policarboxílicos en los que la suma de los grupos carboxílico y opcionalmente hidroxilos es de al menos 5,
- ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos que contienen nitrógeno,
- ácidos difosfónicos geminal,
- ácidos aminofosfónicos,
- ácidos fosfonopolicarboxílicos,
- ciclodextrinas

en cantidades por encima del 0.1% en peso, preferiblemente por encima del 0.5% en peso, se prefiere particularmente por encima del 1% en peso y en particular por encima del 2.5% en peso, en cada uno de los casos basados en el peso del producto de lavavajillas.

Para los propósitos de la presente invención, es posible usar todos los agentes acomplejantes del oficio previo. Estos pueden pertenecer a varios grupos químicos. Se da preferencia al uso de los siguientes, individualmente o en una mezcla entre ellos:

- ácidos policarboxílicos en los que la suma de los grupos carboxílico y opcionalmente hidroxilos es al menos 5, tal como el ácido glucónico,
- ácidos mono o policarboxílicos que contienen nitrógeno tales como el ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilendiaminotriacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido-3-propionil-nitrilotriacético, ácido isoserinediacético, N,N-di( $\beta$ -hidroxietil)glicina, N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)glicina, ácido-N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)aspártico o ácido nitrilotriacético,
- ácidos difosfónicos geminal tal como el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), homólogos mayores de este que tengan hasta 8 átomos de carbono, y grupos hidroxilo o grupo amino que contiene derivados de este y ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, homólogos mayores de este que tengan hasta 8 átomos de carbono y grupos hidroxilo o grupo amino que contiene derivados de este,
- ácidos aminofosfónicos, tales como el etilendiaminetetra (ácido metilénfosfónico), dietilentriaminopenta(ácido metilénfosfónico) o nitrilotri(ácido metilénfosfónico),
- ácidos fosfonopolicarboxílicos, tales como ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y
- ciclodextrinas

Para propósitos de esta aplicación de la patente, los ácidos policarboxílicos a) son entendidos como el significado de ácidos carboxílicos -incluyendo a los ácidos monocarboxílicos- en los que la suma de los grupos carboxílico e hidroxílico presentes en la molécula es al menos 5. Los agentes acomplejantes del grupo de ácidos policarboxílicos que contienen nitrógeno, en particular EDTA, se prefieren. A los valores alcalinos de pH en el tratamiento de las soluciones requeridas de acuerdo con la invención, estos agentes acomplejantes se encuentran al menos parcialmente

## ES 2 283 832 T3

en forma de aniones. Esto no es importante si ellos se introducen en la forma de ácidos o en la forma de las sales. En el caso de usar sales, de metal alcalino, de alquilamonio o de amonio y en particular las sales de sodio, son las preferidas.

5 Los polímeros que inhiben el depósito pueden de la misma manera pueden estar presentes en los productos de acuerdo con la invención. Estas sustancias, que pueden tener estructuras químicamente diferentes, provienen, por ejemplo, de grupos poliacrilatos de bajo peso molecular con masas molares entre los 1000 y 20000 daltons, que están dando preferentemente a los polímeros con masas molares por debajo de los 15000 daltons.

10 Los polímeros que inhiben el depósito pueden tener propiedades de co-constructores. Los co-constructores orgánicos que pueden ser utilizados en las composiciones, que comprenden los productos finales del proceso de acuerdo con la invención son, en particular, ácidos policarboxilatos/policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, además co-constructores orgánicos (ver abajo) y fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen posteriormente.

15 Las sustancias constructoras orgánicas que pueden ser utilizadas son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos utilizables en la forma de sus sales sódicas, el término de ácidos policarboxílicos significa los ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácida. Ejemplos de estos son el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácidos del azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), usados con la condición de que tal empleo no sea objetable por razones ecológicas, y  
20 mezclas de estos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos del azúcar y las mezclas de ellos.

25 Los ácidos *per se* también pueden ser usados. Además de su acción de constructores, también los ácidos típicamente tienen la propiedad de un componente acidificante y de esta manera también sirven para establecer un pH más bajo y más suave en los productos de lavandería o de limpieza. A este respecto, se hace una mención particular del ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.

30 También son apropiados como constructores o inhibidores de depósito los policarboxilatos poliméricos; estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos que tienen una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

35 Los pesos moleculares dados para los policarboxilatos poliméricos son, para los propósitos de esta especificación, pesos promedios de los pesos moleculares  $M_w$  de la respectiva forma ácida, determinados fundamentalmente mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC) utilizando un detector UV. La medida fue hecha contra un estándar externo de ácido poliacrílico, el cual, debido a su semejanza estructural de los polímeros de la investigación, proporciona los valores reales de los pesos moleculares. Estas figuras se diferencian considerablemente de los valores de los pesos moleculares obtenidos utilizando el ácido poliestirensulfónico como estándar. Los pesos moleculares medidos contra el ácido poliestirensulfónico son por lo general considerablemente más altos que los pesos moleculares dados en esta especificación.

40 Los polímeros apropiados son, en particular, poliacrilatos que preferiblemente tienen un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, la preferencia en este grupo puede darse a su vez a aquellos poliacrilatos de cadena corta que tienen pesos moleculares a partir de 2000 a 10000 g/mol y se prefiere particularmente entre 3000 a 5000 g/mol

45 También son apropiados los policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con el ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con el ácido maléico. Los copolímeros, que han resultado ser particularmente apropiados, son aquellos del ácido acrílico con el ácido maléico, los cuales contienen del 50 al 90% en peso de ácido acrílico y del 50 al 10% en peso de ácido maléico. Sus pesos moleculares relativos, basados en los ácidos libres son generalmente de 2000 a 70000 g/mol, preferiblemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de  
50 30000 a 40000 g/mol

55 Los policarboxilatos (co)poliméricos pueden ser utilizados como polvos o como soluciones acuosas. El contenido de los policarboxilatos poliméricos de los agentes es preferiblemente de 0.5 al 20% en peso, y en particular del 3 al 10% en peso.

60 También se da una particular preferencia a los polímeros biodegradables de más de dos unidades diferentes de monómero, por ejemplo aquellos que contienen, como monómeros, las sales del ácido acrílico o del ácido maléico, y alcohol vinílico o los derivados del alcohol vinílico, o aquellos que contienen, como monómeros, las sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico, y derivados de azúcar. Otros copolímeros preferidos son aquellos que preferiblemente tienen, como monómeros, acroleína y ácido acrílico /sales ácidas acrílicas o acroleína y acetato de vinilo.

65 Otras sustancias constructoras preferidas, que también deben ser mencionadas, son los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sales de estos o sustancias precursoras de estos. Una particular preferencia se da a los ácidos poliaspárticos o sus sales y derivados de estos, que también tienen un efecto estabilizante-decolorante así como las propiedades de co-constructores.

Las otras sustancias constructoras apropiados son los poliacetales, que pueden ser obtenidas por la reacción de aldehídos con los ácidos poliolicarboxílicos, que tienen 5 a 7 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferidos se obtienen a partir de aldehídos, tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído, y mezclas de estos y de los ácidos poliolicarboxílicos, tales como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

5 Las otras sustancias constructoras orgánicas apropiadas son las dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de carbohidratos de carbono, que pueden ser obtenidos por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis se puede realizar conforme a los procesos habituales, como por ejemplo mediante procesos ácido-catalizados o procesos enzimático-catalizados. Los productos de hidrólisis preferiblemente tienen pesos moleculares promedios en el rango de 400 a 10 500000 g/mol. Se da preferencia aquí a un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el rango de 0.5 a 40, en particular de 2 a 30, donde (DE) es una medida común del efecto reductor de un polisacárido comparado con la dextrosa, que tiene un (DE) de 100. También es posible usar maltodextrinas con un (DE) entre 3 y 20 y jarabes secos de glucosa con un (DE) entre 20 y 37, y también con las así llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con pesos moleculares relativamente altos en el rango de 2000 a 30000 g/mol

15 Los derivados oxidados de tales dextrinas son sus productos de reacción con agentes oxidantes, los cuales son capaces de oxidar al menos una función alcohólica del anillo sacárido a la función del ácido carboxílico. Un producto oxidado sobre el C<sub>6</sub> del anillo del sacárido puede ser particularmente ventajoso.

20 Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente el disuccinato de etilendiamina, son también otros apropiados co-constructores. Aquí, el disuccinato N, N' etilendiamina (EDDS) es preferiblemente utilizado en forma de su sal sódica o magnésica. A este respecto, también se da preferencia a los disuccinatos del glicerol y trisuccinato de glicerol. Las cantidades apropiadas usadas en formulaciones que contienen zeolita y/o silicato son del 3 al 15% en peso.

25 Otros co-constructores orgánicos que pueden ser utilizados son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o las sales de estos, los cuales también pueden estar presentes en forma de lactonas y que contienen al menos 4 átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácidos.

30 Otra clase de sustancias con las propiedades co-constructoras es el fosfonato. Estos son, en particular, hidroxialcan-y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanfosfonatos, el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP) tiene particular importancia como co-constructores. Se utiliza preferiblemente como la sal sódica, la sal disódica que da una reacción neutra y la sal tetrasódica que da una reacción alcalina (pH 9). Los aminoalcanofosfonatos apropiados son preferiblemente etilendiamintetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) y otros 35 homologos superiores a estos. Ellos preferiblemente se utilizan en la forma de las sales sódicas que reaccionan neutramente, por ejemplo como la sal hexasódica de EDTMP o como las sales hepta-y octasódica del DTPMP. Aquí, se da preferencia al uso del HEDP como constructor de la clase de los fosfonatos. Además, los aminoalcanofosfonatos tienen una marcada capacidad de unión metálica fuerte. En consecuencia, particularmente si los agentes también incluidos decoloran, pueden ser preferible utilizar los aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o las mezclas de 40 dichos fosfonatos.

Además de las sustancias de las clases citadas, los productos de acuerdo con la invención pueden comprender ingredientes adicionales de composiciones de limpieza, donde los blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, colorantes y fragancias en particular tienen la importancia. Estas sustancias se describirán a continuación.

45 Entre los compuestos, que sirven como blanqueadores y liberadores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado son de particular importancia. Ejemplos de otros blanqueadores, que pueden ser usados, son el percarbonato de sodio, peroxipirofosfatos, citratos perhidratos y sales perácidas suministradoras de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxifalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminperácido o el 50 ácido diperdodecanedioico. Los productos de lavado o limpieza de acuerdo con la invención también pueden comprender blanqueadores del grupo de blanqueadores orgánicos. Los típicos blanqueadores orgánicos son los peróxidos de diacilo, como, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, particulares ejemplos son los ácidos alquilperoxidos y los ácidos arilperoxidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el 55 ácido- $\alpha$ -peroxi-naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los ácidos alifáticos o peroxialifáticos sustituidos, tales como el ácido peroxilaurico, ácido peroxiestearico, ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaloiminperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos aralifáticos y alifáticos, tales como el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebacico, el ácido diperoxibrasilico, los ácidos diperoxifalicos, ácido 2-decildi- 60 peroxibutano-1,4-dioico y la N,N-tereftaloil-di(ácido 6-aminopercaproico) pueden ser usados.

Los blanqueadores, que pueden ser usados en los limpiadores de acuerdo con la invención para las máquinas lavavajillas, pueden también ser sustancias, que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo, son por ejemplo las N-bromamidas heterocíclicas y la N-cloramidas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido, tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico(DICA) y/o las sales de estos con cationes como el potasio y el sodio. Los compuestos de Hidantoina, tales como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina, son igualmente apropiados.

## ES 2 283 832 T3

Los activadores de blanqueado ayudan a la acción de los blanqueadores. Se conoce que los activadores de blanqueado son compuestos, que contienen uno o varios grupos N- u O-acilo, tales como sustancias de la clase de los anhídridos, de los ésteres, imidas y de imidazoles acilados u oximas. Los ejemplos son tetraacetil etilendiamina TAED, tetraacetil metilendiamina TAMD y tetraacetil hexilendiamina TAHD, así como la pentaacetil glucosa PAG, la 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina DADHT y el anhídrido isoatoico ISA.

Los activadores de blanqueado, que pueden ser usados son los compuestos que, bajo condiciones de perhidrolisis, producen ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o opcionalmente el ácido perbenzoico sustituido. Las sustancias, que llevan los grupos O-acil y/o N-acil del indicado número de átomos de carbono mencionados y/o opcionalmente los grupos benzoil sustituidos, son apropiados. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliaciladas, en particular la tetraacetil etilendiamina (TAED), derivados de triazina acilada, en particular la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurils acilada, en particular tetraacetil glicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular la N-nonanoil succinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoiloxibencensulfonato o isononanoiloxibenzensulfonato (n-o iso-NOBS), anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular, anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular triacetina, etilenglicol diacetato, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, n-metilmorfolino acetonitrilo metilsulfato (MMA), y ésteres enol y sorbitol y manitol acetilado o mezclas de estas (SORMAN), derivados de azúcares acetilados, en particular glucosa pentaacetil (PAG), fructosa pentaacetil, xilosa tetracetil y octacetil lactosa acetiladas, opcionalmente glucomina y gluconolactona N-alquiladas, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo el N-benzoil-caprolactama. Las sustituciones hidrofílicas de los acil acetales y acil lactamas de la misma manera preferiblemente se utilizan. También pueden ser utilizadas las combinaciones de los activadores de blanqueo convencionales.

Además de los activadores de blanqueo convencionales, o en lugar de ellos, los también llamados catalizadores de blanqueo pueden ser incorporados en los agentes inventivos. Estas sustancias que aumentan el blanqueo son las sales de metales de transición o complejos de metales de transición, como, por ejemplo, Mn--, Fe--, Co--, Ru-- o complejos Mo-sales o Mo-carbonilos. Los complejos de Mn--, Fe--, Co--, Ru--, Ti--, V-- y Cu-s con ligandos tripodes que contienen N y complejos de Co--, Fe-, Cu- y Ru- con aminas también pueden ser usados como catalizadores de blanqueamiento.

Se da preferencia al uso de activadores de blanqueo del grupo de las alquilenodiaminas poliacetiladas, en particular tetraacetil etilendiamina (TAED), N-acilimidias, en particular la N-nonanoil succinimida (NOSI), fenolsulfonatos acetilados, en particular n-nonanoil-o isononanoiloxibencensulfonatos (n-o iso-NOBS), n-metilmorfolino acetonitrilo metilsulfato (MMA), preferiblemente en cantidades de hasta un 10% en peso, en particular del 0.1% en peso al 8% en peso, particularmente del 2 al 8% en peso y se prefiere particularmente del 2 al 6% en peso, basado en el agente total.

Los complejos de metales de transición que aumentan el blanqueo, en particular con los átomos centrales de Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, son escogidos preferiblemente del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, se prefiere particularmente los complejos de (amino)cobalto, complejos de (acetato)cobalto, complejos de (carbonilo)cobalto, los cloruros de cobalto o manganeso, de sulfato de manganeso se utilizan habitualmente en cantidades, preferiblemente en una cantidad de hasta el 5% en peso, en particular del 0.0025% en peso al 1% en peso y se prefiere particularmente del 0.01% en peso al 0.25% en peso, en cada caso basado en el agente total. Sin embargo, en casos especiales, puede también ser usado más activador de blanqueo.

Para incrementar sus poderes de lavado o de limpieza, los agentes de lavado o de limpieza pueden incluir enzimas, en principio cualquier enzima establecida para estos objetivos en el oficio previo que es utilizable. Entre estos pertenecen las proteasas, amilasas, lipasas, cutinasas, hemicelulasas, celulasas u oxidoreductasas, y preferiblemente sus mezclas. En principio, estas enzimas son de origen natural; las variantes mejoradas basadas en moléculas naturales son disponibles para el uso en los productos de lavandería o de limpieza y se prefieren en consecuencia. Los agentes de acuerdo con la invención preferiblemente comprenden enzimas en cantidades totales del  $1 \times 10^{-6}$  al 5 por ciento en peso basados en la proteína activa. La concentración de la proteína puede ser determinada utilizando métodos conocidos, por ejemplo el Proceso de BCA (ácido bicincoónico; ácido 2,2'-biquinolil4,4'-dicarboxílico) o el proceso de biuret.

Las proteasas preferidas son aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de estas son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y aquellas enzimas de las subtilisinas no más largas sin embargo clasificadas en el sentido estricto como subtilisinas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. Subtilisin Carlsberg en otra forma desarrollada es disponible bajo la marca comercial Alcalase® de la Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca. Las subtilisinas 147 y 309 son comercializados bajo las marcas comerciales de Esperase® y Savinase® por la compañía Novozymes. Las variantes derivadas de la proteasa del *Bacillus lentus* DSM 5483, son especialmente comercializados como BLAP®.

Otras proteasas utilizables, por ejemplo, son aquellas enzimas disponibles con los nombres comerciales de Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® y Ovozymes® de la Compañía Novozymes, aquellos bajo los nombres comerciales de Purafect®, Purafect® OxP y Properase® de Genencor, otros bajo el nombre comercial de Protosol® de Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, bajo el nombre comercial de Wuxi® de Wuxi Snyder Bio-products Ltd., China, otros bajo los nombres comerciales de Proleather® y Protease P® de la Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan y otros con la designación Proteinase K-16 de Kao Corp., Tokyo, Japan

Ejemplos de otras amilasas utilizables de acuerdo con la invención son las  $\alpha$ -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens* y del *B. stearothermophilus*, así como sus otros desarrollos mejorados para utilizar en detergentes. La enzima de *B. licheniformis* es disponible por la Compañía Novozymes bajo el nombre comercial de Termamyl® y de la Compañía Genencor bajo el nombre de Purastar®ST. Otros productos desarrollados de estas  $\alpha$ -amilasas están disponibles por la Compañía Novozymes bajo los nombres comerciales de Duramyl® y Termamyl® ultra, de la Compañía Genencor bajo el nombre de Purastar® OxAm y de la Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón como Keistase®. La  $\alpha$ -amilasa de *B. amyloliquefaciens* es comercializada por la Compañía Novozymes bajo el nombre de BAN®, y variantes derivadas de la  $\alpha$ -amilasa de *B. stearothermophilus* bajo los nombres BSG® y Novamyl® también disponibles por la Compañía Novozymes.

Además, para alcanzar estos propósitos, la atención debería ser dirigida a la  $\alpha$ -amilasa a partir del *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrin-gluconotransferasa (CGTase) del *B. agaradherens* (DSM 9948); del mismo modo, los productos de fusión de las moléculas citadas son apropiados.

Además, otros desarrollos de la  $\alpha$ -amilasa a partir del *Aspergillus niger*. y *A. oryzae* disponibles de la Compañía Novozymes bajo el nombre comercial Fungamyl® son apropiados. Otros productos comerciales apropiados son, por ejemplo Amylase-LT®.

Los agentes de lavado o de limpieza pueden incluir lipasas o cutinasas, particularmente debido a su actividad de división de los triglicéridos, pero también con el fin de producir *in situ* perácidos a partir de apropiadas etapas preliminares. Estos incluyen, por ejemplo, la disponibilidad u otro desarrollo de otras lipasas originadas a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), particularmente aquellas con la sustitución del aminoácido D96L. Estos son comercializados, por ejemplo mediante la Compañía Novozymes bajo los nombres comerciales de Lipolase®, Lipolase® Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® y Lipex®. Además otras cutinasas apropiadas, son por ejemplo aquellas que se aislaron originalmente de *Fusarium solani* pisi y del *Humicola insolens*. De la misma manera, las lipasas utilizables están disponibles de la Compañía Amano bajo las designaciones Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, y Lipase CES®, Lipase AKG®, *Bacillus sp.* Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® y Lipase AML®. Las lipasas apropiadas o las cutinasas cuyas enzimas iniciales se aislaron originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii* por ejemplo, están disponibles de la Compañía Genencor. Otros productos comerciales importantes que pueden ser mencionados son las preparaciones comerciales M1 Lipase® y Lipomax® originalmente de la de la Compañía Gist-Brocades, y las enzimas comerciales de la Compañía Meito Sangyo K K, Japon bajo los nombres Lipase MY 30®, Lipase OF® y Lipase PL® así como el producto Lumafast® de la Compañía Genencor.

Los productos de lavado o de limpieza, particularmente cuando se destinan al tratamiento de textiles, pueden incluir celulasas, según su propósito, como enzimas puras, o preparaciones enzimáticas, o en la forma de mezclas, en las cuales los componentes individuales complementan ventajosamente sus variadas eficiencias. Entre estos aspectos de eficiencia son contribuciones particulares de eficiencia en el lavado primario, de eficiencia en el lavado secundario del producto, (actividad de anti-redeposición o inhibición de volverse gris) y la suavidad o la claridad (efecto sobre el textil), por el desempeño de un efecto “piedra lavada”.

Una preparación disponible, rica en celulasa, la endoglucanasa fúngica (EG) - o sus otros desarrollos se ofrecen por la Compañía Novozymes bajo el nombre comercial de Celluzyme®. Los productos Endolase® y Carezyme® se basan en el 50 kD-EG, y el 43 kD-EG respectivamente del *H. insolens* DSM 1800 también se obtienen de la Compañía Novozymes. Otros productos comerciales de esta compañía son Cellusoft® y Renozyme®. La celulasa 20 kD-EG de *Melanocarpus*, obtenidas de la Compañía AB Enzymes, Finlandia bajo los nombres comerciales de Ecostone® y Biotouch, también pueden ser usados. Otras celulasas apropiadas son aquellas del *Bacillus sp* CBS 670.93 obtenidas de la Compañía Genencor bajo los nombres comerciales de Puradax®. Adicionales a los productos comerciales de la Compañía Genencor están “el detergente celulasa Genencor L” y el Indiage® Neutra.

Los agentes de lavado o limpieza pueden comprender adicionalmente las enzimas especialmente para la remoción específica de problemas de manchas y las cuales pueden ser resumidas bajo el término de hemicelulasas. Estas incluyen, por ejemplo mananasas, xantanilasas, pectinilasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatlasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanastas y  $\beta$ -glucanasas. Las apropiadas mananasas, son por ejemplo obtenidas bajo los nombres Gamanase® y Pektinex AR® de la Compañía Novozymes, bajo los nombres de Rohapec® B1L de la AB Enzymes y bajo los nombres de Pyrolase® de la Diversa Corp., San Diego, Calif., USA. La  $\beta$ -Glucanasa extraída del *B. subtilis* se obtiene bajo el nombre Cereflo® por la Compañía Novozymes.

Para incrementar la acción blanqueadora, los agentes de lavado y de limpieza pueden incluir las oxidoreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Los productos comerciales apropiados son Denilite® 1 y 2 de la Compañía Novozymes. Ventajosa es la adición de compuestos orgánicos, en particular preferiblemente aromáticos los cuales interactúan con las enzimas para mejorar la actividad de los oxidoreductasas relativas (mejoradores) o para facilitar el flujo electrónico (mediadores) entre las enzimas oxidantes y las manchas sobre los potenciales redox diferentes fuertemente.

Las enzimas usadas en los agentes de lavado y limpieza originalmente provienen de microorganismos, tales como la especie *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, o *Pseudomonas* y/o son producidos mediante procesos biotecnológicos.

## ES 2 283 832 T3

cos conocidos utilizando microorganismos apropiados tales como huéspedes de expresión trasgénica de la especie *Bacillus*, u hongos filamentosos.

5 La purificación de las enzimas relevantes sigue utilizando convenientemente procesos estabilizados tales como precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, mezcla con químicos, desodorización o combinaciones apropiados de estas etapas.

10 Las enzimas pueden ser adicionadas a los agentes de lavado y de limpieza en cada forma establecida de acuerdo con el oficio previo. Aquí, se incluyen por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización, o particularmente por agentes líquidos o agentes en forma de geles, soluciones enzimáticas, alta y ventajosamente concentradas, de bajo contenido de humedad y/o mezcladas con estabilizadores.

15 Alternativamente, todas las enzimas, tanto para las de formas de presentación sólidas así como para las líquidas, pueden ser encapsuladas, por ejemplo mediante liofilización o extrusión de la solución enzimática preferiblemente junto con un polímero natural o en forma de capsulas, por ejemplo aquellos en los que la enzima es incrustada en un gel solidificado, o en los del tipo núcleo-cubierta, en los cuales un núcleo que contiene la enzima se cubre con una capa protectora impermeable-químicamente del aire y/o el agua. Otros principios activos, por ejemplo, estabilizadores, emulsificantes, pigmentos, blanqueadores o colorantes, pueden ser aplicados en capas adicionales. Tales capsulas se hacen utilizando métodos conocidos, por ejemplo mediante granulación vibratoria o compactación por rodillos o 20 mediante procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente, estos tipos de granulados, por ejemplo, con una película polimérica aplicada antes, están libres de polvo y como resultado del cubrimiento son estables al almacenamiento.

25 Además, es posible formular dos o más enzimas juntas, axial que un solo granulado exhibe una pluralidad de actividades enzimáticas.

Una proteína y/o una enzima en un agente de lavado o de limpieza pueden ser protegidas, particularmente en el almacenamiento, contra el deterioro tal como, por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo a través de las influencias físicas, oxidación o división proteolítica. Una inhibición de la proteólisis se prefiere particularmente durante la preparación microbiológica de las proteínas y/o enzimas, particularmente cuando las 30 composiciones también contienen proteasas. De acuerdo con la invención, los estabilizadores pueden ser adicionados para este propósito.

35 Un grupo de estabilizadores es los inhibidores de proteasa reversibles. Para esto, el clorhidrato de benzamidina, borax, ácido bórico, ácidos borónicos o sus sales o ésteres son frecuentemente usados, sobre todo los derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos borónicos fenil sustituidos orto, meta o para, o sus sales o ésteres. Los aldehídos peptídicos, i.e. oligopéptidos con un terminal C reducido también son apropiados. El ovomucoide y la leupeptina, entre otros, pertenecen a los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos; una opción adicional es la formación de proteínas de fusión a partir de los inhibidores de proteasas y péptidos.

40 Otros estabilizadores enzimáticos son los alcoholes aminados como los mono-, di-, trietanol-y- propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos hasta C<sub>12</sub>, tal como por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los citados ácidos. Los ácidos grasos amido alcoxilados con extremos taponados también son apropiados estabilizadores.

45 Los alcoholes alifáticos bajos, pero sobre todo los polioles tales como, por ejemplo el glicerol, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol son otros estabilizadores enzimáticos frecuentemente utilizados. El di-glicerol fosfato también protege contra la desnaturalización por influencias físicas. Del mismo modo las sales de magnesio y/o calcio son usadas, tal como, por ejemplo el acetato de calcio o el formiato de calcio.

50 Los oligómeros de poliamidas o los compuestos poliméricos tipo lignina, así como los copolímeros de vinilo hidrosolubles o éteres de celulosa, polímeros acrílicos y/o poliamidas que estabilizan preparaciones enzimáticas contra influencias físicas o variaciones de pH. Los polímeros que contienen óxido de N-poliamina actúan simultáneamente como estabilizadores enzimáticos e inhibidores de transferencia de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos lineales C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>. Los alquil poliglicosidos también pueden estabilizar los componentes enzimáticos de 55 los agentes inventivos y además, estos inducen un incremento en la eficiencia. Los compuestos que contienen nitrógeno reticulado desempeñan una doble función como agentes liberadores del suelo y como estabilizadores enzimáticos.

60 Los agentes reductores y antioxidantes tales como sulfito de sodio o azúcares reductores, incrementan la estabilidad de las enzimas contra las descomposiciones oxidativas.

65 El uso de las combinaciones de estabilizadores se prefiere, por ejemplo polioles, ácido bórico y/o borax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación del ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamínicos con sales reductoras. El efecto de los estabilizadores peptido-aldehídos se incrementa convenientemente mediante la combinación del ácido bórico y/o derivados del ácido bórico y polioles y aún más por el efecto adicional de cationes divalentes, tales como por ejemplo iones de calcio.

En el contexto de la presente invención, se prefiere particularmente adicionar formulaciones líquidas de enzimas. De acuerdo con la invención, es preferible, introducir las enzimas adicionales y/o reparaciones enzimáticas, preferible-

## ES 2 283 832 T3

mente preparaciones sólidas y/o líquidas de proteasa y/o amilasa, en cantidades del 1 al 5% en peso, preferiblemente del 1.5 al 4.5% en peso y especialmente del 2 al 4% en peso, cada uno basado en el agente total.

Los colorantes y fragancias pueden ser adicionadas a los agentes de lavado o de limpieza para mejorar la impresión estética creada por los productos y proporcionar al consumidor no sólo con el funcionamiento requerido, sino además con un producto visual y sensorialmente “típico e inequívoco”. Los aceites de perfume o fragancias apropiadas incluyen compuestos de perfume individuales, por ejemplo productos sintéticos del tipo de éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Los compuestos del perfume de tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, fenoxietil isobutirato, acetato de p-ter.-butilciclohexil, acetato de linalilo, acetato de dimetilbenzil carbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, benzil formiato, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo, el éter etil bencílico; los aldehídos incluyen, por ejemplo, alcanales lineales que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamen aldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal; las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas, la  $\alpha$ -isometil ionona y la metil cedril cetona; los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol y los hidrocarburos incluyen, sobre todo, los terpenos, como limoneno y pineno. Sin embargo, las mezclas de varios perfumes, que juntos producen una atractiva nota de perfume, se utilizan preferiblemente. Los aceites de perfume tales como estos también pueden contener mezclas de perfumes naturales obtenibles de fuentes vegetales, por ejemplo aceites de pino, cítricos, jazmín, pachulí, rosa o de ylang-ylang. También son apropiados el aceite de moscatel, aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de Melissa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de flor de lima, aceite de baya de enebro, aceite de vetivert, aceite de incienso, aceite de gálbano y el aceite de ládano y aceite de azahar, aceite de neroli, aceite de piel de naranja y aceite de sándalo.

Las fragancias se pueden incorporar directamente en los agentes, a pesar de que esto también puede ser una ventaja para aplicar las fragancias sobre los portadores, que refuerzan la adsorción del perfume sobre el lavado y por lo tanto aseguran un largo periodo de fragancia sobre los textiles disminuyendo la liberación de la fragancia. Los materiales portadores apropiados han probado ser, por ejemplo las ciclodextrinas, los complejos ciclodextrina/perfume opcionalmente cubiertos con otros auxiliares.

Con el fin de mejorar su impresión estética, los agentes de lavado o limpieza (o partes de estos) pueden ser coloreados con colorantes apropiados. Los colorantes preferidos, que no son difíciles para un experto escoger, tienen alta estabilidad en el almacenamiento, no se afectan por los otros ingredientes de los detergentes o por la luz y no tienen ninguna sustantividad pronunciada para los sustratos que se tratan, tales como el cristal, la cerámicas o vajillas plásticas, para no colorearlos.

Los agentes de lavado y limpieza pueden contener derivados del ácido diaminoestilben disulfónico o sus sales de metal alcalino como aclaradores ópticos. Los aclaradores ópticos apropiados son, por ejemplo, las sales del ácido 4,4'-bis-(2-anilin-4-morfolin-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbene-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructura similar que contienen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino y un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino en lugar del grupo morfolino. Los aclaradores del tipo difenilestiril sustituidos, por ejemplo las sales de metales alcalinos del 4,4'-bis-(2-sulfoestiril) difenil, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)difenilo o del 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)difenilo pueden también estar presentes. Mezclas de los aclaradores mencionados también se pueden utilizar.

Los procesos finales de los productos del proceso de acuerdo con la invención pueden ser mezclados no solamente con productos de lavado o de limpieza, sino que también pueden ser usados como tabletas de agentes de lavado o de limpieza. Sorprendentemente, la solubilidad de tales tabletas se mejora mediante la adición en los procesos de los productos finales del proceso de acuerdo con la invención, en comparación con tabletas compuestas exactamente con la misma dureza, que no contiene ningún producto final del proceso inventivo. En consecuencia, otro tema de la presente invención es el uso de los procesos de los productos finales del proceso de acuerdo con la invención para la fabricación de agentes de lavado, particularmente tabletas de agentes de lavado.

La fabricación de tales tabletas con la adición de los procesos inventivos de los productos finales se describe a continuación.

En la fabricación de moldes activos de lavado y limpieza ocurre por el uso de presión sobre una mezcla para ser comprimida, el cual se coloca en la cavidad de una prensa. En el caso más simple de la fabricación por moldeado, y que desde ahora es simplemente llamado tableteado, la mezcla a ser tableteada se comprime directamente, i.e. sin pregranulación. Las ventajas de este así llamado tableteado directo son su simple utilización y su rentabilidad, pues no se requieren ningunos otros pasos del proceso y consecuentemente no son requeridos equipos adicionales. Contra estas ventajas, sin embargo también hay desventajas. Así, una mezcla de polvo, que debe ser tableteada directamente, debe tener suficiente moldeabilidad plástica y poseer buenas propiedades de flujo; además de esto no debe mostrar ninguna tendencia a separarse durante el almacenaje, transporte o llenado del molde. Estos tres prerrequisitos son extraordinariamente difíciles de controlar en muchas sustancias, y así el tableteado directo no es a menudo usado - particularmente para la fabricación de tabletas de agentes de lavado y limpieza. El método usual para la fabricación de tabletas de agentes de lavado y de limpieza por consiguiente comienza con los componentes pulverizados (“partículas primarias”), los cuales son aglomerados o granulados mediante procesos apropiados para partículas secundarias que tienen diámetros de partícula superiores. Estos gránulos o mezclas de diferentes gránulos luego se mezclan con aditivos individuales pulverizados y transportados a la tableteadora. En el contexto de la presente invención, esto significara

## ES 2 283 832 T3

que los procesos de los productos finales del proceso inventivo se desarrollan en una premezcla con otros ingredientes, los cuales también pueden estar en forma granular.

5 Antes de la compresión de las partículas de la premezcla en el moldeado de agentes de lavado y limpieza, la premezcla puede ser “empolvada” con modificadores de superficie finamente divididos. Esto puede ser ventajoso para la consistencia y las propiedades físicas de ambos en la premezcla (almacenamiento, compresión) y los moldeados de los agentes de lavado y de limpieza finales. Los materiales empolvados finamente divididos son bien conocidos del oficio precedente, zeolitas, silicatos u otras sales inorgánicas ampliamente usadas. Sin embargo, en la premezcla preferible es “empolvada” con zeolita finamente dividida, preferiblemente con las zeolitas del tipo faujasite. En el contexto de la presente invención, el término “zeolita del tipo de faujasite” caracteriza a las tres zeolitas, que forman el subgrupo faujasite del grupo estructural de zeolita 4. (ver, Donald W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, pagina 92). La Zeolita Y y faujasite así como sus mezclas también adicionalmente pueden ser adicionadas zeolita X, siendo preferida la zeolita X pura.

15 Las mezclas o cocrystalizados de zeolitas del tipo faujasite con otras zeolitas, que no necesariamente pertenezcan a la zeolita estructural del grupo 4, pueden ser usadas como agentes de empolvado, siendo esto ventajoso si al menos el 50% en peso del agente de empolvado consiste de una zeolita del tipo de faujasite.

20 En el contexto de la presente invención, se prefieren los moldeados de agentes de lavado y limpieza, que consisten de una premezcla de partículas incluyendo componentes granulares y materiales mezclados en polvo posteriormente, en donde el, o uno de los componentes mezclados en polvo posteriormente es una zeolita del tipo faujasite que tienen un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 10  $\mu\text{m}$  y particularmente inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y que se encuentre por encima de al menos el 0.2% en peso, preferiblemente de al menos 0.5% en peso y particularmente mayor del 1% en peso de la premezcla que se presiona.

25 Además a los productos finales del procesos de acuerdo con la invención, la premezcla de las partículas que se presionan, puede además comprender una o más sustancias del grupo de blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, modificadores de pH, fragancias, portadores de perfume, fluorescentes, colorantes, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes de anti-redeposición, aclaradores ópticos, inhibidores del grisáceo, inhibidores de transferencias de color, e inhibidores de corrosión. Estas sustancias previamente se describieron.

30 Los moldeados de acuerdo con la invención se fabrican primero por mezclado seco de los constituyentes, algunos o todos de los cuales pueden haber sido pregranulados, y posteriormente formando la mezcla seca, en particular mediante la compresión a tabletas, en las cuales el contexto es posible tener el recurso a procesos convencionales. Para producir los moldeados de acuerdo con la invención, la premezcla se compacta en una así llamada matriz entre dos punzones para formar un compacto sólido. Esta operación, que se refiere a continuación por un momento como tableteado, se divide en cuatro secciones: medición, compactación (deformación elástica), deformación plástica, y eyección.

35 Primero que todo, la premezcla se introduce dentro de la matriz, el nivel completo y de esta manera el peso y la forma de la tableta resultante que se determinan por la posición del punzón inferior y de la forma de la herramienta de compresión. Incluso en el caso de altos rendimientos de tabletas, la medición constante preferiblemente se logra por la medición volumétrica de la premezcla. En el posterior curso de tableteado, el punzón superior se pone en contacto con la premezcla y se baja posteriormente en la dirección del punzón inferior. En el curso de esta compactación, las partículas de la premezcla se presionan tan cerca las unas de las otras, con una reducción continua del volumen vacío dentro del relleno entre los punzones. Cuando el punzón superior alcanza cierta posición (y de esta manera cuando está actuando cierta presión en la premezcla), comienza la deformación plástica, en la cual las partículas se combinan y la tableta se forma. Dependiendo de las propiedades físicas de la premezcla, una porción de las partículas de la premezcla a su vez también se comprime y a presiones aún más altas, hay sinterización de la premezcla. Con un incremento en la velocidad de la compresión, i.e., altos rendimientos, la fase de deformación elástica se hace cada vez más corta y corta, con el resultado de que las tabletas formadas pueden presentar grandes o pequeños vacíos. En la etapa final del tableteado, la tableta terminada se expulsa de la matriz por el punzón inferior y se transforma lejos por medio de un medio de transporte corriente abajo. En este momento, es solamente el peso de la tableta el que ha sido finalmente definido, dado que la compresión todavía puede cambiar su forma y tamaño como consecuencia de procesos físicos (relajación elástica, efectos cristalográficos, refrigeración, etc.).

55 El tableteado toma lugar en una habitual prensa tableteadora comercial, la cual en principio puede estar equipada con punzones simples o dobles, en el ultimo caso, la presión se aumenta no solamente usando el punzón superior; sino que además el punzón inferior también se mueve hacia el punzón superior durante la operación de compresión, mientras que el punzón superior presiona hacia abajo. Para pequeños volúmenes de producción se prefiere utilizar prensas de tableteado excéntricas, en las cuales el punzón o los punzones se conectan a un disco excéntrico, el cual a su vez esta montado sobre un eje que tiene una velocidad de rotación definida. El movimiento de estos punzones de compresión es comparable con la forma en que un habitual motor de cuatro tiempos opera. La compresión puede tomar lugar con un punzón superior y uno inferior, de otro modo una pluralidad de punzones que pueden ser sujetados a un disco excéntrico, el número en calibres de las matrices que se aumentan respectivamente. Los rendimientos de 65 las prensas excéntricas varían, según el modelo, de varios cientos hasta un máximo de 3000 tabletas por hora.

Para mayores rendimientos, el equipo seleccionado consiste de prensas tableteadoras rotatorias, en las cuales un relativamente gran número matrices se dispone en circulo sobre una así llamada mesa de la matriz. Dependiendo

del modelo, el número de matrices varía entre 6 y 55, siendo también disponibles comercialmente las matrices más grandes. Cada matriz en la mesa de la matriz se asigna un punzón superior y un punzón inferior, esto hace posible otra vez para la presión de compresión que se aumenta activamente da por el punzón superior o el punzón inferior solamente, o mediante ambos punzones. La mesa de la matriz y el movimiento de los punzones alrededor de un eje vertical común, y durante la rotación de los punzones, mediante pistas de levas semejantes a un carril, se traen en las posiciones de relleno, compactación, deformación plástica, y eyección. En aquellos sitios donde el aumento o disminución considerables de los punzones sea necesario (llenado, compactación, eyección), estas pistas de levas se cuidan por secciones de baja presión adicional, carriles de baja tensión, y pistas de descarga. La matriz se llena por medio de un método de suministro rígido, conocido como zapato de llenado, en el cual se conecta a un recipiente abastecedor para la premezcla. La presión de la compresión sobre la premezcla se puede ajustar individualmente para el punzón superior y el punzón inferior por medio de los cursos de compresión, el aumento de presión que toma lugar por el movimiento ondulado de las cabezas de los ejes de los punzones a lo largo del desplazamiento por los rollos de presión.

Para aumentar el rendimiento, las prensas rotatorias también pueden ser provistas con dos zapatos de llenado en cuyo caso solamente medio círculo necesita ser girado para producir una tableta. Para la producción de tabletas de dos capas y de múltiples capas, una pluralidad de zapatos de llenado se disponen en serie y la primera capa presionada suavemente no es expulsada antes del siguiente llenado. Mediante un régimen de proceso apropiado es posible de esta manera producir tabletas laminadas y tabletas incrustadas igualmente, teniendo una construcción así como una piel de cebolla, donde en el caso de las tabletas incrustadas la cara superior del núcleo o de las capas de los núcleos no se cubren y por lo tanto permanecen visibles. Las prensas de tableteo rotatorias también se pueden equipar con instrumentos simples o múltiples, así que, por ejemplo, un círculo externo con 50 calibres y un círculo interno con 35 calibres pueden ser usados simultáneamente para la compresión. Los rendimientos de las prensas de tableteo rotatorias modernas alcanzan más de un millón de tabletas por hora.

Cuando se tabletea con prensas rotatorias, se han encontrado ventajas para la eficiencia del tableteo con fluctuaciones mínimas en el peso de la tableta. Las fluctuaciones en la dureza de la tableta también pueden ser reducidas de esta manera. Las variaciones bajas en peso se pueden lograr así:

- uso de insertos plásticos con pequeñas tolerancias de grosor
- disminuir la velocidad del rotor
- grandes zapatos de llenado
- armonización entre la velocidad rotatoria del costado del zapato de llenado y la velocidad del rotor
- zapatos de llenado con el nivel de polvo constante
- desacoplado del zapatos de llenado y carga del polvo

Para reducir el endurecimiento sobre los punzones, todas las cubiertas de anti-adhesión conocidas del arte están disponibles. Las cubiertas de los polímeros, insertos plásticos o punzones plásticos son particularmente ventajosas. Los punzones rotatorios han sido también encontrados ventajosos, en los casos, donde el punzón superior y el punzón inferior deben ser de configuración rotatoria. En el caso de los punzones rotatorios, es generalmente posible hacerlo sin un inserto plástico. En este caso, las superficies de los punzones deberán ser electros pulidos.

También se ha encontrado que largos tiempos de compresión son ventajosos. Estos tiempos pueden ser establecidos usando rieles de presión, una pluralidad de rollos, o bajas velocidades de rotor. Dado que la fluctuación en la dureza de las tabletas son causados por las fluctuaciones en las fuerzas de compresión, los sistemas deberán ser empleados con límites de las fuerzas de compresión. En este caso, es posible usar punzones elásticos, compensadores neumáticos, o elementos de amortiguación en la trayectoria de la fuerza. Además, el rollo de presión puede ser de diseño de amortiguación.

En el contexto de la presente invención, las máquinas tableteadoras apropiadas son obtenibles, por ejemplo, a través de las siguientes compañías Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH, Viersen, KILIAN, Cologne, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen A G, Berlin, y Romaco GmbH, Worms. Ejemplos de otros proveedores son Dr. Herbert Pete, Vienna (AU), Mapag Maschinenbau A G, Berne (CH), B W I Manesty, Liverpool (GB), I. Holland Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N. V., Halle (BE/LU), y Medicopharm, Kamnik (SI). Un equipo particularmente conveniente, es por ejemplo, la prensa hidráulica de doble presión HPF 630 de la LAEIS, D. Los instrumentos de tableteo son obtenibles, por ejemplo, a través de las siguientes compañías: Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Sohne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco GmbH, Worms, y Notter Werkzeugbau, Tamm. Otros proveedores son, por ejemplo, Senss A G, Reinach (CH) y Medicopharm, Kamnik (SI).

## ES 2 283 832 T3

Las tabletas pueden ser producidas en formas tridimensionales predeterminadas y tamaños predeterminados. Las formas tridimensionales apropiadas son virtualmente cualesquiera diseños prácticos, por ejemplo, la barra, la vara o en forma de lingote, cubos, bloques y elementos tridimensionales correspondientes que tengan caras laterales planas, y en particular diseños cilíndricos con cortes transversales circulares u ovales. Este último diseño abarca formas en los límites de compresión de tabletas a través de cilindros compactos que tienen una relación de altura-a-diámetro mayor a 1.

En cada caso, las porciones compactas pueden ser formadas como elementos separados e individuales, correspondiendo a predeterminadas dosificaciones del agente de lavado y/o limpieza. Es igualmente posible, sin embargo, diseñar compactos que combinen una pluralidad de tales unidades de masas en un compacto, con la facilidad de separación de unidades en porciones, más pequeñas, que se proporcionan en particular, por medio de puntos de fractura predeterminados. Para el empleo de detergentes de lavandería para textiles en máquinas habituales en Europa, i.e. con un mecanismo dispuesto horizontalmente, puede ser sensato diseñar los compactos en porciones como tabletas, en forma cilíndrica o de bloque, se da preferencia a una relación de diámetro/altura en el rango de 0.5:2 a 2:0.5. Las prensas hidráulicas comerciales, excéntricas o rotatorias son dispositivos particularmente apropiadas para producir tales compactos.

En otra modalidad de la tableta, las dimensiones de la forma tridimensional son niveladas al cajón dispensador de las lavadoras de casas comerciales convencionales, de modo que las tabletas puedan ser medidas directamente en el cajón dispensador sin la ayuda de un dosificador, donde ellas se disuelven durante el ciclo de enjuague inicial. Alternativamente, es desde luego posible fácilmente, y preferible en el contexto de la presente invención, utilizar las tabletas de detergentes de lavandería por medio de un auxiliar de dosificación.

Otra tableta preferida que puede ser producida, tiene una estructura similar a una placa o a una bolsa con alternación, de segmentos largos, gruesos, cortos, y delgados, así como segmentos individuales que se puedan fraccionar de este "bloque" en los puntos de rompimiento predeterminados, representados por los segmentos cortos, delgados e insertados en la máquina. Este principio del detergente de tableta "como bloque" también se puede realizar en otras formas geométricas; por ejemplo, triángulos verticales conectados el uno al otro longitudinalmente en sólo uno de sus lados.

Sin embargo, también es posible para los varios componentes que no se comprimen en una tableta homogénea, pero en cambio las tabletas que tienen una pluralidad de capas, i.e., al menos dos capas. En este caso, también es posible para estas diferentes capas tener diferentes índices de disolución. Esto puede resultar en propiedades ventajosas de eficiencia para las tabletas. Sí, por ejemplo, hay componentes presentes en las tabletas, que tienen efectos adversos sobre cada otro, entonces es posible integrar un componente en una capa que se disuelve rápidamente y el otro componente en una capa de disolución baja, así que el primer componente ya ha reaccionado cuando la segunda pasa en la solución. La estructura de la capa de las tabletas, se puede realizar en forma de apilado, en este caso la disolución de la(s) capa(s) interna(s) en los bordes de la tableta, tiene lugar en un punto cuando aún no han sido disueltas la(s) capa(s) exterior(es), lo que previene la disolución prematura de los constituyente de la(s) capa(s) interna(s).

En otra modalidad preferida de la invención, una tableta consiste de al menos tres capas, i.e. dos exteriores y al menos una capa interna, con al menos una de las capas internas que comprenda un blanqueador de peróxido, mientras que en la tableta de forma apilada, las dos capas externas, y en el caso de la tableta de forma de envoltura, las capas más exteriores, son libres de blanqueador de peróxido. Además, también es posible proveer la separación espacial del blanqueador de peróxido y de cualquier activador y/o enzimas de blanqueado presentes en una tableta. Las tabletas de múltiples capas de esta clase tienen la ventaja que pueden ser utilizadas no solamente por medio de un cajón dispensador o por medio de un dispositivo dosificador, el cual se coloca con el licor de lavado; en cambio, en tales casos, es también posible colocar la tableta en la máquina en contacto directo con los textiles sin el temor de manchar por blanqueador y similares.

Efectos similares también pueden ser obtenidos mediante la cubierta de componentes individuales de la composición de agentes de lavado y de limpieza que se comprimen, o de la tableta total. Para esta la tableta que ha sido cubierta se puede tratar con una solución o una emulsión, o más bien obtenidas por el proceso de cubierta-fundida en una capa exterior.

Después del tableteado, las tabletas de agentes de lavado y limpieza tienen una alta estabilidad. La resistencia a la fractura de las tabletas cilíndricas, puede ser determinada a través de la tensión de fractura diametral, que a su vez se puede determinar de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

donde  $\sigma$  corresponde a la tensión de fractura diametral, (DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que permite a la presión ejercida sobre la pastilla, causándole una fractura, la D es el diámetro de la tableta en metros y t es la altura de la tableta.

## ES 2 283 832 T3

Como se utiliza aquí, y en particular como se ha usado aquí para definir los elementos de las reivindicaciones que siguen, los artículos “un” y “uno” son sinónimos y usados de manera intercambiable “al menos un” o “uno o más,” revelando o abarcando tanto el singular como el plural, a menos que no se defina expresamente de otra manera.

5 La conjunción “o” es usada aquí en su sentido global disyuntivo, es así como las frases formadas por términos unidos por “o” revelan o abarcan cada término solo así como cualquier combinación de términos así unidos, a menos que no se defina expresamente de otra manera. Todas las cantidades numéricas se entienden para ser modificadas por la palabra “aproximadamente”, a menos que no se definan expresamente de otra manera o a menos que una cantidad exacta sea necesaria para definir la invención sobre el oficio previo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 283 832 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para hacer gránulos detergentes que tienen una densidad aparente de 350 a 700 g/l, que comprende las etapas de:
- 10 i) mezclar de un material portador sólido con una primera porción de un agente aglutinante líquido en un mezclador;
  - 15 ii) transferir la mezcla parcialmente granulada resultante a un reactor de lecho fluidizado y fluidizar la premezcla para formar un lecho fluidizado;
  - 20 iii) atomizar una segunda porción de un agente aglutinante líquido por medio de un dispositivo de atomización, sobre el lecho fluidizado formado en el reactor de lecho fluidizado, y posterior granulación.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reactor rotatorio en la etapa i) es un mezclador por gravedad, preferiblemente un mezclador de tambor, mezclador de cono, mezclador de doble cono o mezclador en V.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la carga de superficie del lecho fluidizado del agente aglutinante atomizado en la etapa iii) está entre 0.0001 a 2.0 kg/(m<sup>2</sup>s), preferiblemente entre 0.001 y 2.0 kg/(m<sup>2</sup>s), particularmente preferiblemente entre 0.002 y 2.0 kg/(m<sup>2</sup>s) y especialmente entre 0.004 y 2.0 kg/(m<sup>2</sup>s).
4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el lecho fluidizado en la etapa iii) tiene una profundidad entre 2 y 100 cm, preferiblemente entre 4 y 80 cm, particularmente de preferencia entre 8 y 60 cm y especialmente entre 10 y 40 cm.
5. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, donde el volumen de carga del lecho fluidizado del agente aglutinante atomizado en la etapa iii) está entre 0.0001 y 6.0 kg/(m<sup>3</sup>s).
6. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la distancia del dispositivo de atomización desde la superficie del lecho fluidizado en la etapa iii) es al menos 30 cm, preferiblemente al menos 60 cm, en particular preferiblemente al menos 80 cm y especialmente al menos 100 cm.
7. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la distancia del dispositivo de atomización desde la superficie del lecho fluidizado en la etapa iii) es al menos 10 cm, preferiblemente al menos 30 cm y especialmente al menos 50 cm.
8. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el diámetro de gota del agente aglutinante líquido atomizado está entre 1 y  $m\mu$ , preferiblemente entre 2 y 80  $\mu\text{m}$ , particularmente entre 4 y 70  $\mu\text{m}$  y especialmente entre 8 y 60  $\mu\text{m}$ .
9. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, donde la densidad aparente de la mezcla parcialmente granulada al entrar al lecho fluidizado neumático está entre 300 y 700 g/l, preferiblemente entre 350 y 650 g/l y especialmente entre 400 y 600 g/l.
10. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, donde la densidad aparente de la mezcla parcialmente granulada al salir del lecho fluidizado neumático está entre 300 y 700 g/l, preferiblemente entre 400 y 700 g/l y especialmente entre 550 y 650 g/l.
11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, donde la primera porción del agente aglutinante líquido atomizado en la etapa i) comprende de 55 a 90% en peso del agente aglutinante líquido total añadido.
12. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, donde la mezcla de granulación es sometida a un post-tratamiento después de salir del lecho fluidizado neumático.