

Int.	C11D

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM

HOLANDA.-

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPO
SICION DETERGENTE EN FORMA GRANULADA.

Prioridad: Patente británica n.º 47193/74 del 31.10.74.

1 Esta invención se refiere a la granulación de formula-
ciones detergentes. Una formulación detergente sólida se pre-
para para el mercado habitualmente en forma de sólido granu-
lado. Los métodos comercialmente utilizados de preparación
5 de estos granulados son el secado por atomización, el enfria-
miento por atomización y el mezclado en seco. Estos métodos
se utilizan para formar gránulos con un diámetro de 0,3 a
3 mm aproximadamente. Estos métodos pueden ser utilizados en
combinación, por ejemplo, un ingrediente puede ser mezclado
10 en seco con un producto secado por atomización.

En una solicitud británica pendiente, la nº 48.420/72
(correspondiente a la solicitud de patente alemana 2.352.393),
se describe el uso de un aparato con una base giratoria den-
tro de un cilindro de paredes laterales lisas para granular
15 una formulación detergente a partir de los componentes en
polvo. En este método anteriormente descrito, los componentes
del detergente, en forma de polvo, se disponen en un lecho gi-
ratorio anular, esencialmente horizontal y se ponen en contac-
to con un ligante líquido que puede ser liberado de un compo-
20 nente liberado durante la rotación.

Esta invención propone el uso de este aparato para el
tratamiento posterior a la granulación de los gránulos forma-
dos por otra técnica de granulación que no utiliza la extru-
sión. Así, primero se prepara una formulación detergente en
25 forma de gránulos, por ejemplo secando por atomización una
pasta de la composición o por agregación de los componentes
en polvo, v.g. granulación en bandeja y después se trata pos-
teriormente en el aparato antes descrito. Otro dispositivo
30 que puede ser utilizado para la fase de granulación original
consiste en una vasija abierta con un eje vertical central.

1 La vasija se monta en una mesa vibratoria que comunica un mo-
vimiento oscilante giratorio a la vasija. El material conte-
nido en la vasija queda sometido a un movimiento de volteo
y giro. Un ejemplo de este dispositivo es la máquina revesti-
5 dora "Vibro-Energy" vendida por William Boulton de Burslem,
Inglaterra. El aparato de post-granulación propuesto aquí
es conocido como dispositivo esferonizante para materiales
extruídos. El tratamiento de los materiales extruídos queda
excluido de esta solicitud de patente.

10 El uso de este tratamiento de post-granulación permie-
te seleccionar apropiadamente la densidad aparente de la for-
mulación. Un caso bastante común en la formulación de deter-
gentes es que se cambia un componente de la formulación y
con las condiciones de transformación previamente utilizadas
15 puede obtenerse una formulación con una densidad aparente me-
nor. Si se desea la elevada densidad aparente anterior, enton-
ces debe realizarse un trabajo considerable para variar los
parámetros de la transformación con objeto de obtener la den-
sidad anteriormente conseguida. Se observará que existe un
20 límite al aumento de la densidad aparente que puede ser con-
seguida con el método de esta invención; habitualmente, el
aumento no será superior al 60 % de la densidad aparente ori-
ginal. El tratamiento de post-granulación se realiza sin agre-
gar ningún ligante.

25 Preferiblemente, el tratamiento de densificación se
realiza durante un tiempo de alrededor de medio minuto como
mínimo, mejor de alrededor de 3 minutos. La densificación se
realiza preferiblemente hasta que la densidad aparente aumen-
ta aproximadamente en 0,1 g/cc como mínimo.

30 El uso del aparato descrito permite obtener una densi-

1 dad aparente constante incluso variando los componentes de la
formulación en la primera fase de granulación. El tratamiento
propuesto en el aparato conduce a un aumento de la densidad
aparente, dependiendo este aumento del tiempo de tratamiento.
5 Así, variando este parámetro en el tratamiento subsiguiente,
pueden conseguirse formulaciones de densidad aparente constan
te. Con el procedimiento de esta invención pueden obtenerse
densidades aparentes comprendidas entre 0,25 y 1 g/cc. El
tiempo que puede dejarse transcurrir entre la fase de granu-
10 lación y la fase de post-granulación depende del proceso de
granulación empleado. Con algunos procesos de granulación,
el aumento de densidad aparente conseguido con un tratamien-
to de post-granulación normal disminuye al aumentar el perio-
do de tiempo transcurrido entre las sucesivas fases.

15 El aparato utilizado en el proceso de post-granulación
de esta invención comprende una vasija de paredes laterales
lisas, preferiblemente dispuestas verticalmente, por ejemplo
un cilindro en cuyo interior se encuentra concéntricamente
dispuesta una mesa giratoria dotada de aspereza, preferible-
20 mente horizontal. Esta mesa puede girar alrededor del eje cen-
tral de las paredes laterales de manera que el movimiento re-
lativo se produce entre la mesa y la pared lateral. El grado
de aspereza de la mesa se selecciona para cada procedimiento
particular y la mesa está separada una pequeña distancia de
25 las paredes laterales y la aspereza puede ser la causada en
el proceso de manufactura. Un aparato de este tipo es fabrica-
do por Fuji Paudal KK (anteriormente Fuji Denki Kogyo KK) de
Japón, bajo el nombre comercial de "Manumerizer". Este aparato
está descrito en la memoria de patente alemana nº 1.294.351
30 y en la memoria de patente estadounidense nº 3.277.520 (ahora

1 republicada con el nº 27.214) así como en la memoria publica-
da de patente japonesa nº 8864/1967.

5 La formulación detergente a la que es aplicada esta
invención contiene un agente activo detergente. Este agente
activo o mezcla de agentes activos está seleccionado entre
los conocidos grupos de agentes activos aniónicos, catiónicos,
no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos. Son ejemplos de agen-
tes activos comercialmente conocidos los alcarilsulfonatos,
10 v.g. dodecilmencenosulfonato, alquilsulfatos $C_{10}-C_{20}$, olefi-
nas sulfonadas ($C_{10}-C_{20}$), alcoholes ($C_{10}-C_{18}$) etoxilados (50E
a 90E), pudiendo estos últimos ser ramificados o lineales y
sales de ácidos grasos de cadena larga ($C_{10}-C_{20}$). Las sales
habituales son las sales sódicas pero pueden utilizarse las
sales potásicas, amónicas y otras sales solubles en agua. Se
15 encuentran ejemplos de agentes activos en la obra "Surface
Active Agents and Detergents", volumen II (1958) de Schwartz,
Perry y Berch.

20 También pueden utilizarse reforzantes de la detergen-
cia, de los que son ejemplos los reforzantes precipitantes
que forman sales cálcicas insolubles, por ejemplo ortofosfa-
to sódico, carbonatos y alquil y alquenil-succinatos de so-
dio, sales de ácidos grasos sulfonados y malonatos y tam-
bién reforzantes secuestradores que pueden ser orgánicos o
25 inorgánicos, por ejemplo tetrahidrofurancarboxilato sódico,
pirofosfato sódico, nitrilotriacetato sódico, etilendiamino-
tetraacetato sódico, citrato sódico, tartrato sódico, mala-
to sódico, carboximetiloxisuccinato trisódico, oxidiacetato
sódico, oxidisuccinato sódico, y también reforzantes poli-
30 electrolíticos como poliacrilato sódico y copolímero de ma-
leato y estileno.

1 También puede haber presentes sales alcalinas, por ejemplo silicatos de sodio.

5 También pueden emplearse materiales blanqueadores, por ejemplo compuestos que liberan oxígeno activo como perboratos y percarbonatos; preferiblemente en una proporción del 5 al 30 % aproximadamente. Otros aditivos que normalmente están presentes en cantidades relativamente pequeñas son los agentes contra la redeposición, perfumes, fluorescentes y germicidas.

10 La formulación detergente contiene preferiblemente alrededor de 5 a 30 % en peso de un material activo detergente y un material reforzante de la detergencia en las mismas proporciones. La cantidad de agente activo puede estar fuera de estos límites para formulaciones específicas, es decir, 15 puede ser alrededor del 2 al 40 % en peso. La cantidad de reforzante de la detergencia también puede estar fuera de este intervalo preferido, es decir, puede ser alrededor del 5 al 20 60 % en peso; las mayores cantidades de reforzante se utilizarán con las formulaciones destinadas a concentraciones de uso relativamente pequeñas, por ejemplo para el lavado de tejidos.

25 El producto obtenido mediante este procedimiento presenta un aspecto similar al obtenido por los procedimientos conocidos, por ejemplo secado por atomización y, por lo tanto, es aceptable por el consumidor en un producto comercial. A continuación daremos algunos ejemplos de la invención para 30 ilustrar pero no limitar la misma.

EJEMPLO 1

30 Para la fase de granulación se utiliza un granulador de bandeja con un diámetro de 500 mm y una profundidad de

1 250 mm. Se hace funcionar formando un ángulo de 30° con la horizontal y a una velocidad de rotación de 22 rpm. La formulación dada a continuación se mezcla en forma de polvo y se granula una carga de 5 kg en la bandeja rociando agua sobre la misma como ligante.

	Ingrediente	Cantidad (%) en peso)
	dodecibencenosulfonato sódico	15,6
	etanolamida de coco	2,2
10	tripolifosfato sódico	35,6
	silicato alcalino	6,7
	sulfato sódico	18,4
	perborato sódico	21,1
	aditivos menores	0,4

15 El producto tiene una densidad aparente de 0,56 g/cc y 1 kg del producto se introduce en un Marumerizer de 230 mm de diámetro, inmediatamente después de su preparación. El producto se somete a un proceso de post-granulación, haciendo girar el dispositivo a 1160 rpm. Al cabo de 5 minutos, la densidad aparente ha aumentado hasta un valor de 0,91 g/cc. Examinando el producto a tiempos intermedios, se observa que la densidad es de 0,69 al cabo de 0,5 minutos, de 0,71 al cabo de 1 minuto y de 0,82 al cabo de 3 minutos.

EJEMPLO 2

25 Se repite el Ejemplo 1 con la siguiente formulación.

	Ingrediente	Cantidad (%) en peso)
	dodecibencenosulfonato sódico	8,3
	estearato sódico	4,7
30	agente tensoactivo no iónico	2,6
	Tripolifosfato sódico	42,0

	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (%) en peso)</u>
1	silicato alcalino	6,8
	sulfato sódico	7,4
5	perborato sódico	27,3
	aditivos menores	0,9

Para esta formulación, el ligante utilizado para la granulación es agua que contiene la cantidad apropiada del agente activo no iónico antes citado. Los gránulos tienen una densidad inicial aparente de 0,56 g/cc y después de tratamiento durante 4 minutos en el Marumerizer han alcanzado una densidad aparente (limitante) de 0,87 g/cc.

EJEMPLO 3

Este ejemplo describe el tratamiento de post-granulación de un producto secado por atomización. La siguiente formulación se suspende en agua hasta un contenido en sólidos del 55 % y se somete a un proceso normal de secado por atomización.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad (%) en peso)</u>
20	dodecilsulfonato sódico	9,1
	estearato sódico	12,5
	agente activo no iónico	6,0
	tripolifosfato sódico	50,0
25	silicato alcalino	6,8
	sulfato sódico	14,8
	aditivos menores	0,8

El producto secado por atomización tiene una densidad aparente inicial de 0,34 g/cc y al cabo de 10 minutos se somete a un tratamiento de post-granulación que dura 10 minutos en el Manumerizer, alcanzando una densidad aparente (limitante)

1 te) de 0,52 g/cc.

EJEMPLO 4

5 Una formulación que contiene los ingredientes citados a continuación se somete a granulación en el dispositivo de vasija vibratoria antes descrito en la introducción.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>
	dodecibencenosulfonato sódico	21,5
	tripolifosfato sódico	34,4
10	silicato alcalino	6,5
	sulfato sódico	14,0
	perborato sódico	21,4
	etanolamida de coco	2,2

15 En la máquina se cargan 4 kg de la formulación en polvo y se granula rociando agua como ligante en una proporción de 600 g, durante un periodo de 10 minutos. Se descarga el producto de granulación y el material demasiado grande (mayor de 1 mm) se separa por tamizado. El producto tamizado tiene una densidad aparente de 0,64 g/cc y se carga 1 kg del

20 producto en el Marumerizer (230 mm de diámetro) y se trata durante 5 minutos a 1160 rpm. El periodo transcurrido entre la descarga y el comienzo del tratamiento de post-granulación es de 5 minutos. La densidad aparente aumenta a 0,73 g/cc.

EJEMPLO 5

25 Este ejemplo se realizó para poner de manifiesto la reducción del aumento de la densidad aparente cuando aumenta el intervalo de tiempo transcurrido entre las dos fases del proceso. Se repitió el Ejemplo 1 dejando transcurrir diferentes intervalos de tiempo entre la granulación y la post-granulación; los resultados se encuentran en la siguiente tabla.

30

1 La densidad aparente inmediatamente después de la granulación era de 0,64 g/cc.

	<u>Periodo transcurrido entre fases (minutos)</u>	<u>Densidad aparente, (g/cc) después de la post-granulación</u>
5	0	0,90
	30	0,89
	50	0,83
	60	0,75
	120	0,67
10	240	0,65

EJEMPLO 6

La siguiente formulación se granula en un granulador de bandeja y después se somete a un procedimiento para aumentar la densidad aparente.

15	ácido dodecylbencenosulfónico	1,48 kg
	tripolifosfato sódico	3,20 kg
	silicato sódico alcalino en polvo	0,60 kg
	sulfato sódico	1,50 kg
	perborato sódico	1,90 kg
20	carbonato sódico (molido a martillos)	0,25 kg
	agua	1,00 kg

Los componentes, excepto el ácido sulfónico y el agua, se cargan en un granulador de bandeja (500 mm de diámetro) inclinado 30° respecto a la horizontal y se hace girar a 22 rpm. El ácido se rocía sobre la mezcla a 60° con aire a 100°C y una presión de 20 psi (1,4 kg/cm²) para atomizarlo. Simultáneamente se rocía con agua. La mezcla se trata hasta que el producto está granulado y después se descarga y se somete a la densificación de post-granulación en un Marumerizer (230 mm de diámetro) que gira a 1160 rpm durante 5 minutos.

1 Al descargar del granulador de bandeja la densidad aparente era de 0,53 g/cc y después de la densificación era de 0,78 g/cc.

EJEMPLO 7

Se repite el Ejemplo 6 con la siguiente formulación:

5	ácido dodecylbencenosulfónico	0,64 kg
	ácidos grasos del sebo endurecido .	0,74 kg
	alcohol del sebo etoxilado con un promedio de 18 moles de óxido de etileno (no iónico)	0,40 kg
	tripolifosfato sódico	3,30 kg
10	silicato sódico alcalino	0,42 kg
	sulfato sódico	1,00 kg
	perborato sódico	2,50 kg
	carbonato sódico (molido a martillos)	0,25 kg
	agua	1,00 kg

15 El ácido sulfónico se atomiza en mezcla con el ácido graso y el agente activo no iónico, empleando aire a 20 psi (1,4 kg/cm²) y a 150°C. Las muestras se someten a densificación (1160 rpm, 5 minutos) después de transcurrir unos periodos de longitud específica, aumentando primero la densidad aparente con el periodo transcurrido y después disminuyendo. Esto demuestra la influencia que el periodo transcurrido entre los tratamientos consecutivos ejerce sobre la densidad aparente final.

25	densidad aparente después de la granulación en bandeja	0,51 g/cc
	después de la densificación inmediata	0,80 g/cc
	después de un periodo de 0,5 horas	0,82 g/cc
	después de un periodo de 1 hora	0,86 g/cc
	después de un periodo de 2 horas	0,83 g/cc
30	después de un periodo de 5 horas	0,85 g/cc
	después de un periodo de 7,5 horas	0,87 g/cc

1 vindicaciones, donde la composición contiene un agente deter-
gente activo en una proporción de alrededor del 2 al 40 % en
peso, preferiblemente alrededor del 5 al 30 % en peso.

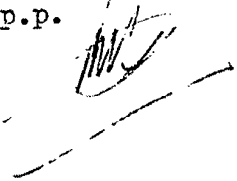
5 8. Un método según cualquiera de las precedentes rei-
vindicaciones, donde la composición contiene un reforzante
de la detergencia en una proporción de alrededor del 5 al
60 % en peso, preferiblemente alrededor del 5 al 30 %.

10 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
10 METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE EN FORMA
GRANULADA.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de trece páginas meca-
nografiadas.

Madrid, 30 Octubre 1.975

BERNARDO UNGRIA
D.P.



20

25

30