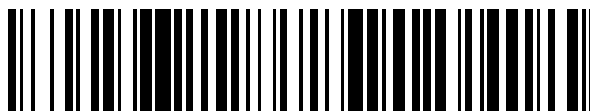


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 061**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015** **PCT/EP2015/052533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15121170**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015** **E 15702810 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3105309**

54 Título: **Polvo y gránulo, procedimiento de fabricación de dicho polvo y gránulo, y su uso**

30 Prioridad:

13.02.2014 EP 14154957

20.10.2014 EP 14189501

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

04.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HARTMANN, MARKUS;
REINOSO GARCIA, MARTA;
MÜLLER, MICHAEL KLEMENS;
BÖHN, ROLAND y
BIEL, MARKUS CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 734 061 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

Polvo y gránulo, procedimiento de fabricación de dicho polvo y gránulo, y su uso

La presente invención está dirigida a un procedimiento de fabricación de un polvo o gránulo que contiene

5 (A) en el intervalo de 80 a 99 % en peso de al menos un agente quelante seleccionado de ácido diacético metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y ácido iminodisuccínico (IDS) y sus respectivas sales de metales alcalinos,

10 (B) en el intervalo de 1 a 20 % en peso de al menos un homo o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali, teniendo dicho homo- o copolímero (B) un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel y en referencia al respectivo ácido libre,

porcentajes que se refieren al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo,

dicho procedimiento comprende las etapas de

15 (a) mezclar al menos un agente quelante (A) y al menos un homopolímero o copolímero (B) en presencia de agua,
(b) eliminar la mayor parte de dicha agua mediante secado por pulverización o granulación por pulverización utilizando un gas con una temperatura de entrada de al menos 125 °C.

20 Agentes complejantes como el ácido metilglicina diacético (MGDA) y ácido glutámico ácido diacético (GLDA) y sus respectivas sales de metales alcalinos son secuestrantes útiles para los iones de metales alcalinotérreos tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} . Por esa razón, se recomiendan y se utilizan para diversos fines, como los detergentes para ropa y las formulaciones para el lavado automático de vajillas (ADW), en particular para los llamados detergentes para ropa sin fosfatos y las formulaciones ADW sin fosfato. Para el envío de tales agentes complejantes, en la mayoría de los casos se aplican sólidos como gránulos o polvos o soluciones acuosas.

25 Los gránulos y los polvos tienen la ventaja de ser esencialmente libres de agua. Eso significa que, en caso de envío, no se debe enviar agua y se pueden evitar los costos por peso adicional. Sin embargo, aún muchos polvos y gránulos muestran el problema del amarilleo, en particular cuando se ponen en contacto con agentes blanqueadores libres de cloro, tales como, pero no limitados a, peróxidos inorgánicos. Ejemplos de peróxidos inorgánicos son perborato de sodio, persulfato de sodio y en particular percarbonato de sodio.

30 Se han probado muchos aditivos para limitar este amarilleo. Sin embargo, la mayoría de ellos deteriora la actividad del agente blanqueador o ralentiza considerablemente la disolución del agente complejante, siendo indeseables ambos efectos.

El documento WO 2009/103822 divulga un procedimiento para hacer gránulos de MGDA calentando una suspensión de MGDA con un alto contenido de sólidos y secando por pulverización dicha suspensión altamente concentrada con una temperatura de entrada de aire en el intervalo de 50 a 120 °C.

35 Por el documento WO 2009/003979 se sabe que la adición de polietilenglicol a MGDA tiene un efecto beneficioso para la fabricación de comprimidos para el lavado automático de vajillas. Sin embargo, el problema del amarilleo no se ha abordado, el documento US 2012/0004147 divulga partículas de GLDA que comprenden un revestimiento polimérico.

El documento GB 2491619 divulga granulados de construcción secados por pulverización que contienen sal de MGDA y un silicato.

40 El documento DE 102006034900 describe gránulos con blancura mejorada añadiendo una mezcla de un abrillantador óptico y un aglutinante sobre un portador.

45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente quelante preferiblemente en forma de un polvo o de un gránulo, tal polvo o gránulo que muestra un comportamiento amarillento reducido especialmente después del contacto con uno o más agentes blanqueadores libres de cloro. Un objetivo adicional era proporcionar un procedimiento para hacer un agente quelante preferiblemente en forma de un polvo o de un gránulo, tal polvo o gránulo que muestra un comportamiento amarillento reducido especialmente después del contacto con uno o más agentes blanqueadores sin cloro.

De acuerdo con lo anterior, el procedimiento definido al principio se ha encontrado, en lo sucesivo también denominado "procedimiento de la invención" o "procedimiento según la invención (presente)".

El procedimiento de la invención proporciona gránulos o polvos, en lo sucesivo denominados también “gránulos de la invención” o “polvos de la invención”, respectivamente. Los polvos y los gránulos de la invención se pueden hacer de acuerdo con el procedimiento de la invención.

- 5 En el curso de la presente invención, los polvos de la invención son materiales en partículas que son sólidos a temperatura ambiente y que preferiblemente tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 1 μm a menos de 0,1 mm, preferiblemente 100 μm hasta 750 μm . El diámetro de partícula promedio de los polvos de la invención se puede determinar, por ejemplo, mediante procedimientos de difracción LÁSER, por ejemplo, con un aparato de Malvern, y se refiere al promedio de volumen. Los gránulos de la invención son materiales en partículas que son sólidos a temperatura ambiente y que preferiblemente tienen un diámetro de partícula promedio en el
- 10 intervalo de 0,1 mm a 2 mm, preferiblemente de 0,75 mm a 1,25 mm. El diámetro de partícula promedio de los gránulos de la invención se puede determinar, por ejemplo, por procedimientos ópticos o preferiblemente por tamizado. Los tamices empleados pueden tener una malla en el intervalo de 60 a 1.250 μm .

- 15 En una realización de la presente invención, los polvos de la invención o los gránulos de la invención tienen una amplia distribución del diámetro de partícula. En otra realización de la presente invención, los polvos de la invención o los gránulos de la invención tienen una distribución estrecha de diámetro de partícula. La distribución del diámetro de partícula se puede ajustar, si se desea, mediante múltiples etapas de tamizado.

- 20 Los gránulos y los polvos pueden contener humedad residual, que se refiere al agua, incluida el agua de cristalización y el agua adsorbida. La cantidad de agua puede estar en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 15 % en peso, en referencia al contenido total de sólidos del polvo o gránulo respectivo, y puede determinarse mediante la titulación Karl-Fischer o secando a 160 °C hasta peso constante con luz infrarroja.

Las partículas de los polvos de la invención pueden tener una forma regular o irregular. Las formas preferidas de partículas de polvos de la invención son formas esferoidales.

Las partículas de los gránulos de la invención pueden tener formas regulares o irregulares. Las formas preferidas de partículas de gránulos de la invención son formas esferoidales.

- 25 Los polvos y gránulos hechos de acuerdo con el procedimiento de la invención contienen

(A) en el intervalo de 80 a 99 % en peso de al menos un agente quelante seleccionado de ácido diacético metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y ácido iminodisuccínico (IDS) y sus respectivas sales de metales alcalinos, MGDA y GLDA e IDS y sus respectivas sales de metales alcalinos también se conocen como “agente quelante (A)”,

- 30 (B) en el intervalo de 1 a 20 % en peso de al menos un homo o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali, en lo sucesivo denominado también “polímero (B)”. Los polímeros (B) que son homopolímeros también se denominan “homopolímeros (B)”, y los polímeros (B) que son copolímeros también se denominan “copolímeros (B)”.

- 35 El polímero (B) tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel y en referencia al respectivo ácido libre.

Los porcentajes se refieren al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo.

- 40 En el contexto de la presente invención, las sales de metales alcalinos del ácido diacético de metilglicina se seleccionan entre sales de litio, sales de potasio y preferiblemente sales de sodio del ácido diacético de metilglicina. El ácido diacético de metilglicina se puede neutralizar parcial o preferiblemente completamente con el álcali respectivo. En una realización preferida, un promedio de 2,7 a 3 grupos COOH de MGDA se neutraliza con metal alcalino, preferiblemente con sodio. En una realización particularmente preferida, el agente quelante (A) es la sal trisódica de MGDA.

- 45 Asimismo, las sales de metales alcalinos del ácido diacético del ácido glutámico se seleccionan entre sales de litio, sales de potasio y preferiblemente sales de sodio del ácido diacético del ácido glutámico. El ácido diacético glutámico se puede neutralizar parcial o preferiblemente completamente con el álcali respectivo. En una realización preferida, un promedio de 3,5 a 4 grupos COOH de GLDA se neutraliza con metal alcalino, preferiblemente con sodio. En una realización particularmente preferida, el agente quelante (A) es la sal tetrasódica de GLDA.

- 50 Asimismo, las sales de metales alcalinos del ácido iminodisuccínico se seleccionan entre sales de litio, sales de potasio y preferiblemente sales de sodio del ácido iminodisuccínico. El ácido iminodisuccínico se puede neutralizar parcial o preferiblemente completamente con el álcali respectivo. En una realización preferida, un promedio de 3,5 a 4 grupos COOH de IDS se neutraliza con metal alcalino, preferiblemente con sodio. En una realización particularmente preferida, el agente quelante (A) es la sal tetrasódica de IDS.

Se prefieren MGDA y GLDA y sus respectivas sales de metales alcalinos.

El MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos pueden seleccionarse entre las mezclas racémicas, los isómeros D y los isómeros L, y entre mezclas de los isómeros D y L distintos de las mezclas racémicas. Preferiblemente, MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de la mezcla racémica y de mezclas que contienen en el intervalo de 55 a 85 % en moles del isómero L, siendo el resto el isómero D. Son particularmente preferidas las mezclas que contienen en el intervalo de 60 a 80 % en moles del isómero L, siendo el resto el isómero D.

La distribución del enantiómero L y D se puede determinar midiendo la polarización (polarimetría) o, preferiblemente, por cromatografía, por ejemplo, por HPLC con una columna quiral, por ejemplo, con una o más ciclodextrinas como fase inmovilizada. Se prefiere la determinación del ee por HPLC con una sal de amonio ópticamente activa inmovilizada tal como D-penicilamina.

El GLDA y sus respectivas sales de metales alcalinos pueden seleccionarse entre las mezclas racémicas, los isómeros D y los isómeros L, y entre mezclas de los isómeros D y L distintos de las mezclas racémicas. Preferiblemente, el GLDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de mezclas que contienen en el intervalo de 75 a 99 % en moles del isómero L, siendo el resto el isómero D. Son particularmente preferidas las mezclas que contienen en el intervalo de 80 a 97,5 % en moles del isómero L, siendo el resto el isómero D.

Del mismo modo, IDS y sus respectivas sales de metales alcalinos pueden estar en forma de isómeros puros o preferiblemente mezclas de isómeros que incluyen la forma meso.

De cualquier manera, pequeñas cantidades de agente quelante (A) pueden llevar un catión distinto del metal alcalino. Por lo tanto, es posible que cantidades menores, como 0,01 a 5 % en moles del agente quelante total (A), lleven cationes de metales alcalinotérreos como Mg^{2+} o Ca^{2+} , o un Fe^{2+} o Fe^{3+} catión.

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) puede contener una o más impurezas que pueden resultar de la producción del agente quelante respectivo. En el caso de MGDA y sus sales de metales alcalinos, tales impurezas pueden seleccionarse de propionato de metal alcalino, ácido láctico, alanina o similares. Estas impurezas suelen estar presentes en pequeñas cantidades. Las "cantidades menores" en este contexto se refieren a un total de 0,1 a 1 % en peso, refiriéndose al agente quelante (A). En el contexto de la presente invención, tales cantidades minoritarias son insignificantes cuando se determina la composición del polvo o gránulo inventivo, respectivamente.

En una realización de la presente invención, el agente quelante que es el material de partida para el procedimiento de la invención es de aspecto blanco o amarillo pálido.

El polímero (B) se selecciona de homopolímeros (B) de ácido (met)acrílico y de copolímeros (B) de ácido (met)acrílico, preferiblemente de ácido acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali. En el contexto de la presente invención, los copolímeros (B) son aquellos en los que al menos 50 % en moles de los comonómeros son ácido (met)acrílico, preferiblemente al menos 75 % en moles, incluso más preferiblemente 80 a 99 % en moles.

Los comonómeros adecuados para los copolímeros (B) son compuestos etilénicamente insaturados, tales como estireno, isobuteno, etileno, α -olefinas tales como propileno, 1-butileno, 1-hexeno y ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales y anhídridos de metales alcalinos tales como no se limita al ácido maleico, ácido fumárico, maleato disódico del ácido itacónico, fumarato disódico, anhídrido itacónico y especialmente anhídrido maleico. Otros ejemplos de comonómeros adecuados son los ésteres alquílicos C_{1-4} del ácido (met)acrílico, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo.

En una realización de la presente invención, el polímero (B) se selecciona de copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonómero que lleva al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula. Los comonómeros que llevan al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula pueden incorporarse en el polímero (B) como ácido libre o al menos parcialmente neutralizado con álcali. Comonómeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido st-2-propileno-1-sulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales de dichos ácidos, tales como sales de sodio, sales de potasio o sales de amonio de las mismas.

Los copolímeros (B) pueden seleccionarse entre copolímeros aleatorios, copolímeros alternos, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto, siendo preferidos los copolímeros alternos y especialmente los copolímeros aleatorios.

Los copolímeros útiles (B) son, por ejemplo, copolímeros aleatorios de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros aleatorios de ácido acrílico y anhídrido maleico, copolímeros aleatorios ternarios de ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico, copolímeros aleatorios o de bloques de ácido acrílico y estireno, copolímeros aleatorios de ácido

acrílico y acrilato de metilo. Más preferidos son los homopolímeros de ácido metacrílico. Aún más preferidos son los homopolímeros de ácido acrílico.

5 El polímero (B) puede constituir moléculas de cadena lineal o ramificada. La ramificación en este contexto será cuando al menos una unidad repetitiva de dicho polímero (B) no sea parte de la cadena principal, sino que forme una rama o parte de una rama. Preferiblemente, el polímero (B) no está reticulado.

En una realización de la presente invención, el polímero (B) tiene un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2.500 a 15.000 g/mol e incluso más preferiblemente de 3.000 a 10.000 g/mol determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC) y en referencia al respectivo ácido libre.

10 En una realización de la presente invención, el polímero (B) se neutraliza al menos parcialmente con álcali, por ejemplo con litio o potasio o sodio o combinaciones de al menos dos de los anteriores, especialmente con sodio. Por ejemplo, en el intervalo de 10 a 100 % en moles de los grupos carboxilo del polímero (B) se pueden neutralizar con álcali, especialmente con sodio.

En una realización de la presente invención, el polímero (B) se selecciona de sales persódicas de ácido poliacrílico, por lo tanto, ácido poliacrílico, completamente neutralizado con sodio.

15 En una realización de la presente invención, el polímero (B) se selecciona de una combinación de al menos un ácido poliacrílico y al menos un copolímero de ácido (met)acrílico y un comonomero que lleva al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula, siendo ambos polímeros Totalmente neutralizado con álcali.

20 En una realización de la presente invención, el polímero (B) se selecciona de sales de sodio de poli(ácido acrílico) con un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 2.500 a 15.000 g/mol e incluso más preferiblemente de 3.000 a 10.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC) y en referencia al respectivo ácido libre.

El procedimiento de la invención comprende dos etapas,

(a) mezclar al menos un agente quelante (A) y al menos un homo- o copolímero (B) en presencia de agua,

(b) eliminar la mayor parte de dicha agua mediante secado por pulverización o granulación por pulverización,

25 en lo sucesivo, en lo sucesivo, denominada etapa (a) y etapa (b). Normalmente, la etapa (b) se realiza después de la etapa (a).

La etapa (a) y la etapa (b) se describirán con más detalle a continuación.

30 La mezcla del agente quelante (A) y el polímero (B) se realiza generalmente en presencia de agua. Dicha mezcla puede realizarse de manera que una solución acuosa de polímero (B) y una solución acuosa de agente quelante (A) se combinen en un recipiente, preferiblemente con agitación. También es posible combinar una solución acuosa de polímero (B) y un agente quelante sólido (A), o combinar una solución acuosa de agente quelante (A) con un polímero sólido (B), o combinar suspensiones acuosas de agente quelante (A) y polímero (B). En una realización alternativa, se proporciona agua y, posteriormente, se agregan el polímero (B) y luego el agente quelante (A). En una realización preferida, se proporciona una solución de agente quelante (A) que tiene una temperatura de 35 a 50 °C, y se agrega polímero (B), ya sea en volumen o como solución.

La etapa (a) se puede realizar a temperatura ambiente. En otras realizaciones, la etapa (a) se realiza a 20 °C o a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 25 a 90 °C, preferiblemente de 60 a 75 °C.

40 El agua utilizada en la etapa (a) puede estar presente en una cantidad en la que tanto el agente quelante (A) como el polímero (B) se disuelven. Sin embargo, también es posible usar menos cantidades de agua y mezclar el agente quelante (A) y el polímero (B) de manera que se está formando una suspensión. Se prefieren las soluciones.

En una realización de la presente invención, el contenido total de sólidos de dicha solución o suspensión formada como resultado de la etapa (a) está en el intervalo de 20 a 75 %, preferiblemente de 35 a 50 %.

En una realización de la presente invención, dicha solución o suspensión tiene un valor de pH en el intervalo de 2,5 a 13, preferiblemente de 7 a 13 e incluso más preferiblemente al menos 8.

45 La mezcla se puede realizar con soporte mecánico, por ejemplo, sacudir o agitar.

50 En la etapa (b), se realiza un secado por pulverización o granulación por pulverización, utilizando un gas con una temperatura de entrada de al menos 125 °C. Dicho gas, también denominado en adelante "gas caliente", puede ser nitrógeno, gas algo raro o preferentemente aire. En el curso de la etapa (b), la mayor parte del agua utilizada en la etapa (a) se eliminará, por ejemplo, al menos el 55 %, preferiblemente al menos el 65 % del agua. En una realización de la presente invención, se eliminará como máximo el 99 % del agua.

El secado por pulverización y la granulación por pulverización se describirán con más detalle a continuación.

En una realización de la presente invención, se está utilizando un recipiente de secado, por ejemplo, una cámara de pulverización o una torre de pulverización, en la que se está llevando a cabo un procedimiento de granulación por pulverización utilizando un lecho fluidizado. Dicho recipiente de secado se carga con un lecho fluidizado de una mezcla sólida de agente quelante (A) y polímero (B), obtenida por cualquier procedimiento de secado tal como secado por pulverización o cristalización por evaporación, y una solución o suspensión de mezcla sólida del agente quelante (A) y el polímero (B) se rocían sobre o en dicho lecho fluidizado junto con una corriente de gas caliente. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura en el intervalo de 125 a 350 °C, preferiblemente de 160 a 220 °C.

En una realización de la presente invención, el lecho fluidizado puede tener una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C, preferiblemente de 100 a 120 °C.

La pulverización se realiza a través de una o más boquillas por recipiente de secado. Las boquillas adecuadas son, por ejemplo, atomizadores de tambor rotativo de alta presión, atomizadores rotativos, boquillas de un solo fluido y boquillas de dos fluidos, siendo preferidas las boquillas de dos fluidos y los atomizadores rotativos. El primer fluido es la solución o suspensión obtenida de acuerdo con la etapa (a), el segundo fluido es gas comprimido, por ejemplo, con una presión de 1,1 a 7 bar.

En una realización de la presente invención, las gotitas formadas durante la granulación por pulverización tienen un diámetro promedio en el intervalo de 10 a 500 µm, preferiblemente de 20 a 180 µm, incluso más preferiblemente de 30 a 100 µm.

En una realización de la presente invención, el gas residual que sale del recipiente de secado puede tener una temperatura en el intervalo de 40 a 140 °C, preferiblemente de 80 a 110 °C, pero de alguna manera más fría que la corriente de gas caliente. Preferiblemente, la temperatura del gas de escape que sale del recipiente de secado y la temperatura del producto sólido presente en el recipiente de secado son idénticas.

En otra realización de la presente invención, la granulación por pulverización se realiza realizando dos o más procedimientos consecutivos de secado por pulverización, por ejemplo, en una cascada de al menos dos secadores por pulverización, por ejemplo en una cascada de al menos dos torres de pulverización consecutivas o una combinación de una torre de pulverización y una cámara de pulverización, conteniendo dicha cámara de pulverización un lecho fluidizado. En el primer secador, se realiza un procedimiento de secado por pulverización de la siguiente manera.

El secado por pulverización puede preferirse en un secador por pulverización, por ejemplo, una cámara de pulverización o una torre de pulverización. Una solución o suspensión obtenida de acuerdo con la etapa (a) con una temperatura preferiblemente más alta que la temperatura ambiente, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 95 °C, se introduce en el secador por pulverización a través de una o más boquillas de pulverización en una corriente de entrada gas caliente. Por ejemplo, nitrógeno o aire, la solución o suspensión se convierte en gotitas y el agua se vaporiza. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura en el intervalo de 125 a 350 °C.

El segundo secador por pulverización se carga con un lecho fluidizado con un sólido del primer secador por atomización y la solución o suspensión obtenida de acuerdo con la etapa anterior se pulveriza sobre o en el lecho fluidizado, junto con una corriente de entrada de gas caliente. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura en el intervalo de 125 a 350 °C, preferiblemente de 160 a 220 °C.

En una realización de la presente invención, especialmente en un procedimiento para hacer un gránulo de la invención, el tiempo de residencia promedio del agente quelante (A) y el polímero (B), respectivamente, en la etapa (b) está en el intervalo de 2 minutos a 4 horas, preferiblemente de 30 minutos a 2 horas.

En otra realización, especialmente en un procedimiento para hacer un polvo inventivo, el tiempo de residencia promedio del agente quelante (A) y el polímero (B), en la etapa (b) está en el intervalo de 1 segundo a 1 minuto, especialmente 2 a 20 segundos.

En una realización de la presente invención, la presión en el recipiente de secado en la etapa (b) es una presión normal $\pm$ 100 mbar, preferiblemente una presión normal $\pm$ 20 mbar, por ejemplo, un mbar menos que la presión normal.

En una realización de la presente invención, se pueden agregar uno o más aditivos (C) a la solución obtenida de acuerdo con la etapa (a) antes de realizar la etapa (b), o uno o más de dichos aditivos (C) se pueden agregar a cualquier etapa durante la etapa (a). Ejemplos de aditivos útiles (C) son, por ejemplo, dióxido de titanio, azúcar, gel de sílice y alcohol polivinílico. El alcohol de polivinilo en el contexto de la presente invención se refiere a poli (acetato de vinilo) total o parcialmente hidrolizado. En poli (acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, al menos 95 % en moles, preferiblemente al menos 96 % en moles de los grupos acetato se han hidrolizado.

En una realización de la presente invención, el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 22.500 a 115.000 g/mol, por ejemplo, hasta 40.000 g/mol.

En una realización de la presente invención, el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 2.000 a 40.000 g/mol.

- 5 El (los) aditivo(s) (C) puede ser de 0,1 a 5 % en peso, en referencia a la suma del agente quelante (A) y el polímero (B).

Preferiblemente, no se está empleando ningún aditivo (C) en la etapa (b).

- 10 Una o más etapas adicionales (c) se pueden realizar en cualquier etapa de las pruebas de la invención, preferiblemente después de la etapa (b). Por lo tanto, es posible realizar una etapa de cribado (c) para eliminar los grumos del polvo o gránulo. Además, es posible una etapa de secado posterior (c). La clasificación del aire se puede realizar durante o después de la etapa (b) para eliminar las partículas finas.

- 15 Las partículas finas, especialmente aquellas con un diámetro inferior a 50 μm , pueden deteriorar el comportamiento de fluidez de los polvos o gránulos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención. Sin embargo, los finos amorfos o preferiblemente cristalinos pueden devolverse al (los) recipiente(s) de rociado como semilla para la cristalización. Los bultos se pueden retirar y volver a disolver en agua o moler y usar como semilla para la cristalización en el (los) recipiente(s) de rociado.

El procedimiento de la invención proporciona polvos o gránulos que contienen agente quelante (A) y polímero (B) y, opcionalmente, uno o más aditivos (C). Dichos polvos y gránulos exhiben propiedades ventajosas en general que incluyen, pero no se limitan a, un excelente comportamiento amarillento.

- 20 Otro aspecto de la presente invención son los polvos y gránulos, denominados en lo sucesivo polvos de la invención o gránulos de la invención, respectivamente, que contienen

(A) en el intervalo de 80 a 99 % en peso de al menos un agente quelante seleccionado de metilglicina de ácido diacético (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus respectivas sales de metales alcalinos,

- 25 (B) en el intervalo de 1 a 20 % en peso de al menos un homo o copolímero de ácido (met)acrílico, parcialmente o totalmente neutralizado con álcali, dicho homopolímero o copolímero (B) tiene un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel y en referencia al ácido libre respectivo

en forma molecularmente dispersa, porcentajes referidos al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo.

El agente quelante (A) y el polímero (B) se han definido anteriormente.

- 30 En el contexto de la presente invención, el término "en forma molecularmente dispersa" implica que todas o una gran mayoría, por ejemplo, al menos el 80 % de las partículas de polvo de la invención y de gránulos de la invención contienen agente quelante (A) y polímero (B).

En una realización de la presente invención, los polvos de la invención se seleccionan de polvos que tienen un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 1 μm a menos de 0,1 mm.

- 35 En una realización de la presente invención, los gránulos de la invención se seleccionan de gránulos con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm, preferiblemente de 0,75 mm a 1,25 mm.

En una realización de la presente invención, el polvo de la invención o el gránulo de la invención contiene en el intervalo de 80 a 99 % en peso de agente quelante (A) y 1 a 20 % en peso de homo- o copolímero (B), porcentajes se refieren a los sólidos contenido de dicho polvo o gránulo.

- 40 En una realización preferida de la presente invención, el término "en forma molecularmente dispersa" también implica que esencialmente todas las partículas de polvo o gránulos de la invención contienen en el intervalo de 80 a 99 % en peso del agente quelante (A) y 1 a 20 % en peso de homo- o copolímero (B), porcentajes referidos al contenido de sólidos del polvo o gránulo respectivo.

- 45 En una realización de la presente invención, los polvos de la invención y los gránulos de la invención se seleccionan de aquellos en los que el polímero (B) tiene un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación de gel y con referencia a los ácidos libres respectivos.

En una realización de la presente invención, los polvos de la invención y los gránulos de la invención se seleccionan de aquellos en los que el agente quelante (A) se selecciona de la sal trisódica de MGDA y la sal tetrasódica de GLDA.

En una realización de la presente invención, los polvos de la invención y los gránulos de la invención se seleccionan de aquellos en los que dicho homo- y copolímero (B) se seleccionan de las sales persódicas del ácido poliacrílico.

En una realización de la presente invención, los polvos de la invención y los gránulos de la invención se seleccionan de aquellos en los que dicho polímero (B) se selecciona de copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonomero que lleva al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula. Los comonomeros que llevan al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula pueden incorporarse en el polímero (B) como ácido libre o al menos parcialmente neutralizado con álcali. Comonomeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo) propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales de dichos ácidos, tales como sales de sodio, sales de potasio o sales de amonio de las mismas.

En una realización de la presente invención, los polvos y gránulos de la invención se seleccionan de aquellos en los que dicho polímero (B) se selecciona de una combinación de al menos un ácido poliacrílico y al menos un copolímero de ácido (met)acrílico y un comonomero que lleva a al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula, ambos polímeros están completamente neutralizados con álcali. Los polvos de la invención y los gránulos de la invención exhiben propiedades ventajosas globales que incluyen, pero no se limitan a, un excelente comportamiento amarillento, especialmente en presencia de agentes blanqueadores. Por lo tanto, son excelentemente adecuados para la fabricación de agentes de limpieza que contienen al menos un agente de blanqueo, de aquí en adelante dicho agente de limpieza también se denomina blanqueador. En particular, los polvos de la invención y los gránulos de la invención son adecuados para el agente de limpieza de fabricación para fibras o superficies duras en el que dicho agente de limpieza contiene al menos un compuesto de peroxi.

Los gránulos de la invención y especialmente los polvos de la invención se pueden convertir fácilmente en compactados y en aglomerados.

Otro aspecto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polvo de la invención o un gránulo de la invención de acuerdo con la fabricación de un agente de limpieza que contiene al menos un agente de blanqueo, y en particular para la fabricación de agentes de limpieza para fibras o superficies duras, en el que dicho agente de limpieza contiene al menos un compuesto peroxi. Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de un agente de limpieza combinando al menos un polvo de la invención o al menos un gránulo de la invención con al menos un agente blanqueador, preferiblemente al menos un compuesto peroxi. Otro aspecto de la presente invención es un agente de limpieza, en lo sucesivo también denominado agente de limpieza de la invención. Los agentes de limpieza de la invención contienen al menos un agente blanqueador y al menos un polvo de la invención o al menos un gránulo de la invención. Los productos de limpieza inventivos muestran una tendencia reducida al amarilleo y, por lo tanto, tienen una vida útil más larga.

Ejemplos de compuestos peroxi adecuados son perborato de sodio, anhidro o, por ejemplo, monohidrato o tetrahidrato o dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o, por ejemplo, monohidrato, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos tales como el ácido peroxilaurico, ácido peroxiestárico, ácido peroxi- α -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxilaurico, ácido 1,9-diperoxazelaico, ácido diperoxisoftálico, en cada caso como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio, también ácidos sulfonilperoxi y peroxi ácidos catiónicos.

En una realización preferida, el compuesto peroxi se selecciona de percarbonatos inorgánicos, persulfatos y perboratos. Ejemplos de percarbonatos de sodio son $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Ejemplos de perborato de sodio son $(\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2)$, algunas veces escrito como $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en su lugar. El compuesto peroxi más preferido es el percarbonato de sodio.

El término "agentes de limpieza" incluye composiciones para el lavado de vajillas, especialmente para el lavado de vajillas a mano y para el lavado automático de vajillas, y composiciones para limpieza de superficies duras como, por ejemplo, composiciones de limpieza de baños, limpieza de cocinas, limpieza de pisos, descalcificación de tuberías, etc. limpieza de ventanas, limpieza de automóviles, incluida la limpieza de camiones, además, limpieza de plantas abiertas, limpieza en el lugar, limpieza de metales, limpieza de desinfectantes, limpieza de granjas, limpieza a alta presión y, además, composiciones de detergente para lavandería.

Dichos agentes de limpieza pueden ser líquidos, geles o preferiblemente sólidos a temperatura ambiente, siendo preferidos los agentes de limpieza de sólidos. Pueden estar en forma de polvo o en forma de dosis unitaria, por ejemplo, en forma de comprimido.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención pueden contener en el intervalo de 2 a 50 % en peso de polvo o gránulo de la invención, en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso de blanqueador. Los porcentajes se basan en el contenido de sólidos del agente de limpieza de la invención respectiva.

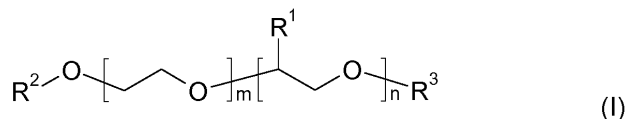
Los agentes de limpieza de la invención pueden contener ingredientes adicionales tales como uno o más tensioactivos que pueden seleccionarse entre tensioactivos no iónicos, zwitteriónicos, catiónicos y aniónicos. Otros ingredientes que pueden estar contenidos en los agentes de limpieza de la invención pueden seleccionarse entre activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de corrosión, agentes secuestrantes, fragancias, colorantes, antiespumantes y coadyuvantes.

Los agentes de limpieza de la invención particularmente ventajosos pueden contener uno o más agentes complejantes distintos de MGDA o GLDA. Las composiciones detergentes ventajosas para limpiadores y las composiciones detergentes ventajosas para la ropa pueden contener uno o más secuestrantes (agentes quelantes) distintos de una mezcla de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de secuestrantes distintos de una mezcla de acuerdo con la presente invención son IDS (iminodisuccinato), citrato, derivados del ácido fosfónico, por ejemplo, la sal disódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ("HEDP") y polímeros con grupos complejantes como, por ejemplo, polietilenimina en la cual 20 a 90 % en moles de los átomos de N llevan al menos un grupo CH_2COO^- y sus respectivas sales de metales alcalinos, especialmente sus sales de sodio, por ejemplo IDS- Na_4 , y citrato trisódico, y fosfatos tales como STPP (tripolifosfato de sodio). Debido al hecho de que los fosfatos aumentan las preocupaciones medioambientales, se prefiere que los agentes de limpieza inventivos ventajosos estén libres de fosfato. "Libre de fosfato" debe entenderse en el contexto de la presente invención, en el sentido de que el contenido de fosfato y polifosfato está en el intervalo de 10 ppm a 0,2 % en peso, determinado por gravimetría y con referencia a la limpieza respectiva de la invención. agente.

Los agentes de limpieza de la invención pueden contener uno o más tensioactivos, preferiblemente uno o más tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados, copolímeros di- y multibloques de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilpoliglicosidos (APG), éteres mixtos de hidroxialquilo y óxidos de amina.

Los ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (I)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R^1 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal, preferiblemente en cada caso idéntico y etílico, y particularmente preferiblemente hidrógeno o metilo,

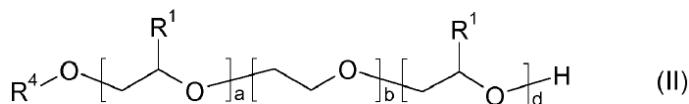
R^2 se selecciona de alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, ramificado o lineal, por ejemplo, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ o $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

R^3 se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o isodecilo,

m y n están en el intervalo de cero a 300, donde la suma de n y m es al menos uno, preferiblemente en el intervalo de 3 a 50. Preferiblemente, m está en el intervalo de 1 a 100 y n está en el intervalo de 0 a 30.

En una realización, los compuestos de fórmula general (I) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, dando preferencia a los copolímeros de bloque.

Otros ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (II)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R^1 es idéntico o diferente y se selecciona de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal, preferiblemente idéntico en cada caso y etilo y particularmente preferiblemente hidrógeno o metilo,

R^4 se selecciona de alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, ramificado o lineal, en particular $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

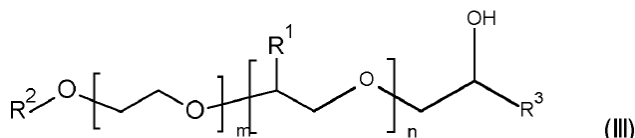
a es un número en el intervalo de cero a 10, preferiblemente de 1 a 6,

b es un número en el intervalo de 1 a 80, preferiblemente de 4 a 20,

d es un número en el intervalo de cero a 50, preferiblemente de 4 a 25.

La suma a + b + d está preferiblemente en el intervalo de 5 a 100, incluso más preferiblemente en el intervalo de 9 a 50.

- 5 Los ejemplos preferidos para los éteres mixtos de hidroxialquilo son compuestos de fórmula general (III)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R¹ es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ lineal, preferiblemente en cada caso idéntico y etílico, y particularmente preferiblemente hidrógeno o metilo,

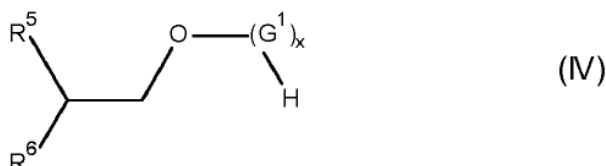
- 10 R² se selecciona de C₈-C₂₂-alquilo, ramificado o lineal, por ejemplo, iso-C₁₁H₂₃, iso-C₁₃H₂₇, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ o n-C₁₈H₃₇,

R³ está seleccionado de alquilo C₁-C₁₈, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo.

- 15 Las variables m y n están en el intervalo de cero a 300, donde la suma de n y m es al menos uno, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50. Preferiblemente, m está en el intervalo de 1 a 100 y n está en el intervalo de 0 a 30.

Los compuestos de fórmula general (II) y (III) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, dando preferencia a los copolímeros de bloque.

- 20 Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan entre copolímeros di- y multibloques, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan entre ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son adecuados los óxidos de amina o los alquilpoliglicósidos, especialmente los alquilpoliglucósidos C₄-C₁₆ lineales y los alquilpoliglicósidos C₈-C₁₄ ramificados, tales como los compuestos de fórmula general promedio (IV).



- 25 en la que las variables se definen como sigue:

R⁵ es alquilo C₁-C₄, en particular etilo, n-propilo o isopropilo,

R⁶ es -(CH₂)₂-R⁵,

G¹ es seleccionado de monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, especialmente de glucosa y xilosa,

x en el intervalo de 1,1 a 4, siendo x un número promedio.

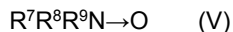
- 30 Se puede encontrar una descripción general de otros tensioactivos no iónicos adecuados en el documento EP-A 0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más surfactantes no iónicos diferentes.

Otros tensioactivos que pueden estar presentes se seleccionan entre tensioactivos anfóteros (zwitteriónicos) y tensioactivos aniónicos y mezclas de los mismos.

- 35 Ejemplos de tensioactivos anfóteros son aquellos que llevan una carga positiva y una carga negativa en la misma molécula en condiciones de uso. Los ejemplos preferidos de tensioactivos anfóteros son los denominados tensioactivos betaína. Muchos ejemplos de surfactantes de betaína tienen un átomo de nitrógeno cuaternizado y un grupo de ácido carboxílico por molécula. Un ejemplo particularmente preferido de tensioactivos anfóteros es la cocamidopropil betaína (lauramidopropil betaína).

Ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (V)



en la que R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan independientemente entre sí a partir de fracciones alifáticas, cicloalifáticas o alquilenos C_2-C_4 , alquilamido $C_{10}-C_{20}$. Preferiblemente, R^7 se selecciona entre alquilo C_8-C_{20} o alquilenos C_2-C_4 , alquilamido $C_{10}-C_{20}$ y R^8 y R^9 son ambos metilo.

Un ejemplo particularmente preferido es el lauril dimetil aminoóxido, a veces también llamado óxido de lauramina. Otro ejemplo particularmente preferido es el dimetilaminoóxido de cocamidilpropilo, a veces también llamado óxido de cocamidopropilamina.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos de C_8-C_{18} , de alcohol de poliéter sulfatos de C_8-C_{18} , de semiésteres de ácido sulfúrico de alquifenoles C_4-C_{12} etoxilados (etoxilación: 1 a 50 moles de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de ácido graso sulfo $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo, de ésteres metílicos de ácido graso sulfo $C_{12}-C_{18}$, además de ácidos alquilsulfónicos $C_{12}-C_{18}$ y de ácidos alquilarilsulfónicos $C_{10}-C_{18}$. Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos mencionados anteriormente, particularmente preferiblemente las sales de sodio.

Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son los jabones, por ejemplo, las sales de sodio o potasio de ácido estearico, ácido oleico, ácido palmítico, carboxilatos de éter y fosfatos de alquiléter.

Preferiblemente, las composiciones detergentes de lavandería contienen al menos un tensioactivo aniónico.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención que se determinan que se usan como composiciones detergentes para el lavado de ropa pueden contener 0,1 a 60 % en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención que se determinan que se usan para la limpieza de superficies duras pueden contener de un 0,1 a un 60 % en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.

En una realización preferida, los agentes de limpieza de la invención no contienen ningún detergente aniónico.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse a partir de sales de metales de transición que aumentan el blanqueo o complejos de metales de transición tales como, por ejemplo, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno-salen o complejos carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de tripode que contienen nitrógeno y complejos de amina de cobalto, hierro, cobre y rutenio también se pueden usar como catalizadores de lejía.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más activadores de blanqueo, por ejemplo, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonio-acetonitrilo, N-acilimidazoles como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitratos quats (sales de acetonitrilo de trimetilamonio).

Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son tetraacetiletilendiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, debe entenderse que incluye aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, también derivados de fenol como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, fluoroglucinol o pirogalol. En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención comprenden en total en el intervalo de 0,1 a 1,5 % en peso de inhibidor de corrosión.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más coadyuvantes, seleccionados de coadyuvantes orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de coadyuvantes inorgánicos adecuados son sulfato de sodio o carbonato o silicatos de sodio, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos en láminas, en particular aquellos de fórmula $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, también sulfonatos de ácidos grasos, ácido α -hidroxipropiónico, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, disuccinatos de alquilo y alquenilo, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidón oxidado y coadyuvantes poliméricos, por ejemplo policarboxilatos y ácido poliaspártico.

Ejemplos de coadyuvantes orgánicos son especialmente polímeros y copolímeros distintos del copolímero (B), o un copolímero adicional (B). En una realización de la presente invención, los coadyuvantes orgánicos se seleccionan de policarboxilatos, por ejemplo, sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico, parcial o completamente neutralizados con álcali.

Comonómeros adecuados para (met) son ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular el ácido poliacrílico, que preferiblemente tiene un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2.000 a 40.000 g/mol, preferiblemente 3.000 a 10.000 g/mol.

- 5 También es posible usar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en mono- ácidos C_3 - C_{10} -mono o C_4 - C_{10} -dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófilo o hidrófobo como se indica a continuación.

- 10 Monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, C_{22} - α -olefina, una mezcla de C_{20} - C_{24} - α -olefinas y poliisobuteno con un promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

- 15 Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos de óxido de alquileo. A modo de ejemplo, se pueden mencionar: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(butilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli (óxido de propileno-co-etileno), (met)acrilato de etoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de etoxipoliblicol y (met)acrilato de etoxipoli (óxido de propileno-co-etileno) acrilato. Los polialquilenglicoles aquí pueden comprender de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

- 20 Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos aquí son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, tales como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferidos son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, los polímeros anfóteros también pueden usarse como coadyuvantes.

- 30 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender, por ejemplo, en el intervalo de en total de 10 a 50 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, de adyuvante.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención según la invención pueden comprender uno o más adyuvantes conjuntos.

- 35 Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender uno o más antiespumantes, seleccionados, por ejemplo, entre aceites de silicona y aceites de parafina.

En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención comprenden en total en el intervalo de 0,05 a 0,5 % en peso de antiespumante.

Los agentes de limpieza de la invención pueden comprender una o más enzimas. Ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

- 40 En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención pueden comprender, por ejemplo, hasta 5 % en peso de enzima, dándose preferencia de 0,1 a 3 % en peso. Dicha enzima puede estabilizarse, por ejemplo, con la sal de sodio de al menos un ácido carboxílico C_1 - C_3 o ácido dicarboxílico C_4 - C_{10} . Se prefieren los formiatos, acetatos, adipatos y succinatos.

- 45 En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención pueden comprender al menos una sal de zinc. Las sales de zinc se pueden seleccionar entre sales de zinc solubles en agua e insolubles en agua. A este respecto, dentro del contexto de la presente invención, se utiliza insoluble en agua para referirse a aquellas sales de zinc que, en agua destilada a 25 °C, tienen una solubilidad de 0,1 g/l o menos. Las sales de zinc que tienen una mayor solubilidad en agua se denominan, en consecuencia, dentro del contexto de la presente invención como sales de zinc solubles en agua.

- 50 En una realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona de benzoato de zinc, gluconato de zinc, lactato de zinc, formiato de zinc, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de zinc, citrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y galato de zinc preferiblemente $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de zinc, citrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y galato de zinc.

En otra realización de la presente invención, la sal de cinc se selecciona de ZnO , $\text{ZnO}\cdot\text{ac.}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnCO_3 . Se da preferencia a $\text{ZnO}\cdot\text{ac.}$

En una realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona de óxidos de zinc con un diámetro de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 10 nm a 100 μm .

- 5 El catión en la sal de zinc puede estar presente en forma complejada, por ejemplo, en complejo con ligandos de amoníaco o ligandos de agua, y en particular estar presente en forma hidratada. Para simplificar la notación, dentro del contexto de la presente invención, los ligandos generalmente se omiten si son ligandos de agua.

- Dependiendo de cómo se ajuste el pH de la mezcla de acuerdo con la invención, la sal de zinc puede cambiar. Así, por ejemplo, es posible usar acetato de zinc o ZnCl_2 para preparar la formulación de acuerdo con la invención, pero
10 esto se convierte a un pH de 8 o 9 en un ambiente acuoso a ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o ZnOac. , que puede estar presente en forma no complejada o en forma compleja.

- La sal de zinc puede estar presente en los agentes de limpieza de la invención que son sólidos a temperatura ambiente. En tales agentes de limpieza de la invención, las sales de zinc están presentes preferiblemente en forma de partículas que tienen, por ejemplo, un diámetro promedio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100
15 μm , preferiblemente de 100 nm a 5 μm , determinado por ejemplo por dispersión de rayos X.

La sal de zinc puede estar presente en los agentes de limpieza de la invención que son líquidos a temperatura ambiente. En tales agentes de limpieza de la invención, las sales de zinc están presentes preferiblemente en forma disuelta o sólida o en forma coloidal.

- En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención comprenden en total en el
20 intervalo de 0,05 a 0,4 % en peso de sal de zinc, basándose en cada caso en el contenido de sólidos del agente de limpieza en cuestión.

Aquí, la fracción de sal de zinc se da como zinc o iones de zinc. A partir de esto, es posible calcular la fracción de contraiones.

- En una realización de la presente invención, los agentes de limpieza de la invención están libres de metales pesados
25 aparte de compuestos de zinc. En el contexto de la presente invención, esto puede entenderse en el sentido de que los agentes de limpieza de la invención están libres de aquellos compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo, en particular de compuestos de hierro y bismuto. En el contexto de la presente invención, debe entenderse que "libre de" en relación con compuestos de metales pesados significa que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo se encuentra en el intervalo de
30 0 a 100 ppm, determinado por el procedimiento de lixiviación y basado en el contenido de sólidos. Preferiblemente, los agentes de limpieza de la invención tienen, aparte de zinc, un contenido de metales pesados por debajo de 0,05 ppm, basado en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión. La fracción de zinc por lo tanto no está incluida.

- En el contexto de la presente invención, se considera que los "metales pesados" son todos los metales con una
35 densidad específica de al menos 6 g/cm^3 con la excepción del zinc. En particular, los metales pesados son metales tales como bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

Preferiblemente, los agentes de limpieza de la invención no comprenden fracciones medibles de compuestos de bismuto, es decir, por ejemplo, menos de 1 ppm.

Los productos de limpieza inventivos son excelentes para limpiar superficies y fibras duras.

- 40 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: NI: litros estándar, litros en condiciones normales; Nm^3 : metro cúbico normal, metro cúbico en condiciones normales

- El peso molecular de los polímeros (B.1) y (B.2) se determinaron GPC. Dichas mediciones se realizaron a un valor de pH de 7,4 (tampón fosfato), fase estacionaria: poliacrilato reticulado, fase móvil: agua, valor de pH 7,4, tampón
45 fosfato con NaN_3 0,01 M.

Materiales de partida:

(A.1): sal trisódica del ácido diacético metilglicina ($\text{MGDA}\cdot\text{Na}_3$)

Polímero (B.1): ácido poliacrílico, completamente neutralizado con hidróxido de sodio, M_w : 4.000 g/mol, determinado por GPC y en referencia al ácido libre.

- 50 Polímero (B.2): ácido poliacrílico, 25 % en moles neutralizado con hidróxido de sodio, M_w : 4.000 g/mol, determinado por GPC y en referencia al ácido libre.

Ejemplo I: Fabricación de gránulos de la invención1.1 Fabricación de Spray Solution SL.1

Un recipiente se cargó con 6,37 kg de una solución acuosa de (A.1) (40 % en peso) y 630 g de una solución acuosa de polímero al 45 % en peso (B.1). La solución SL.1 así obtenida se agitó y luego se sometió a granulación por pulverización.

1.2 Granulación de pulverización de Spray Solution SL.1

Un recipiente cilíndrico con una placa perforada en la parte inferior, diámetro del cilindro: 148 mm, área lateral superior 0,017 m², altura: 40 cm, con un cartucho en forma de cono, área lateral interior de 0,00785 m², se cargó con 1 kg de partículas esféricas sólidas de MGDA-Na₃, con un diámetro de 350 a 1.250 µm. Se soplo una cantidad de 42 Nm³/h de nitrógeno con una temperatura de 150 °C desde el fondo. Se obtuvo un lecho fluidizado de partículas de MGDA-Na₃. La solución anterior SL.1 se introdujo pulverizando 1,9 kg de SL.1 (20 °C) por hora en el fluidizado desde la parte inferior a través de una boquilla de dos fluidos, parámetros: 4,5 Nm³/h nitrógeno, presión absoluta En la boquilla: 3,4 bar. Se formaron gránulos y la temperatura del lecho, que corresponde a la temperatura de la superficie de los sólidos en el lecho fluidizado, fue de 100 °C.

Después de cada 30 minutos, se eliminaron porciones de sólidos con un tornillo de descarga en línea unido al recipiente cilíndrico directamente sobre la placa perforada. Después de tal remoción, una cantidad de 1 kg de gránulo permaneció en el lecho fluidizado. Los sólidos eliminados se sometieron a dos etapas de cribado. Se obtuvieron tres fracciones: partículas gruesas (diámetro > 1,25 mm), partículas finas (diámetro < 0,355 mm), fracción media (0,355 mm < diámetro < 1,25 mm). Las partículas gruesas se molieron utilizando un molino de martillos (Kinetatica Polymix PX-MFL 90D) a 4000 rpm (rondas por minuto), malla de 2 mm. El polvo así obtenido se mezcló con los finos y luego se devolvió por completo al lecho fluidizado.

Después de 2 horas de granulación por pulverización se alcanzó un estado estacionario. La fracción media se recogió como gránulo de la invención Gr.1. Se determinó que la humedad residual de Gr.1 era del 10,5 al 11,0 %, en referencia al contenido total de sólidos del gránulo.

En el ejemplo anterior, el nitrógeno caliente de 150 °C se puede reemplazar por aire caliente que tiene una temperatura de 150 °C.

II. Fabricación de otras soluciones de pulverización y granulación por pulverización de las mismas11.1 Fabricación de Spray Solution SL.2 y granulación por pulverización

Se cargó un recipiente con 6,685 kg de una solución acuosa de (A.1) (40 % en peso) y 315 g de una solución acuosa de polímero al 45 % en peso (B.1). La solución SL.2 así obtenida se agitó y luego se sometió a granulación por pulverización.

Para la granulación por pulverización, se siguió el protocolo de acuerdo con 1,2, pero con la pulverización de SL.2 en lugar de SL.1. Se obtuvo gránulo de la invención Gr.2.

11.2 Fabricación de Spray Solution SL.3 y granulación por pulverización

Un recipiente se cargó con 6,055 kg de una solución acuosa de (A.1) (40 % en peso) y 945 g de una solución acuosa de polímero al 45 % en peso (B.1). La solución SL.3 así obtenida se agitó y luego se sometió a granulación por pulverización.

Para la granulación por pulverización, se siguió el protocolo de acuerdo con 1.2 pero con la pulverización de SL.3 en lugar de SL.1. Se obtuvo gránulo de la invención Gr.3.

Todos los gránulos de la invención Gr.1, Gr.2 y Gr.3 contienen (A.1) y polímero (B.1) en forma molecular dispersa.

II.3: Ejemplo comparativo: Fabricación de una solución de pulverización comparativa y granulación por pulverización de la misma

Un recipiente se cargó con 7 kg de una solución acuosa de (A.1) (40 % en peso) pero sin polímero (B.1). La solución C-SL.4 así obtenida se sometió entonces a granulación por pulverización.

Para la granulación por pulverización, se siguió el protocolo de acuerdo con 1,2, pero con pulverización de C-SL.4 en lugar de SL.1. Se obtuvo gránulo de la invención C-Gr.4.

III. Pruebas de almacenamiento

Una cantidad de 10 g del gránulo Gr.1 o Gr.2 o Gr.3 de la invención o del gránulo comparativo C-Gr.4 se mezcló con 5 g de percarbonato de sodio 2Na₂CO₃·3H₂O₂ disponible comercialmente de Reckitt Benckiser. La mezcla así

- 5 obtenida se llenó en un recipiente de vidrio y se almacenó al aire a 35 °C y 70 % de humedad. 5 minutos después de comenzar la prueba de almacenamiento, y después de cada 11 días, después de 18 días y después de 25, se determinó la reflexión difusa como remisión y se midió con un espectrofotómetro para determinar la blancura, fabricante: Elrepho de Data Color SF450 apertura LAV 30, midiendo el valor b en una longitud de onda de 360-700 nm. Otros parámetros: luz diurna media D65/10°, geometría óptica DO. Una alta reflexión difusa se corresponde con un alto amarilleo de la muestra. Los valores de reflexión difusa obtenidos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1 Comportamiento de coloración amarillenta de gránulos de la invención y de gránulo comparativo

Después de reflexión difusa	Gr.1	Gr.2	Gr.3	C-Gr.4
5 minutos	7,5	8,54	8,82	6,44
11 días	n. d.	n. d.	n. d.	10,42
18 días	9,65	11,06	9,77	17,75
25 días	15,72	n. d.	19,31	25,06
n. d.: no determinado				

La reflexión amarillenta/difusa se determina como valor de B.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un polvo o gránulo que contiene
 - (A) en el intervalo de 80 a 99 % en peso de al menos un agente quelante seleccionado de ácido diacético metilglucina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y ácido iminodisuccínico (IDS) y sus respectivas sales de metales alcalinos,
 - (B) en el intervalo de 1 a 20 % en peso de al menos un homo o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali, dicho homo o copolímero (B) con un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación de gel y refiriéndose al ácido libre respectivo,
- porcentajes que se refieren al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo, dicho procedimiento comprende las etapas de
 - (a) mezclar el al menos un agente quelante (A) y el al menos un homo- o copolímero (B) en presencia de agua,
 - (b) eliminar la mayor parte de dicha agua mediante secado por aspersión o granulación por aspersión usando un gas con una temperatura de entrada de al menos 125 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente quelante (A) se selecciona de la sal trisódica de MGDA y la sal tetrasódica de GLDA.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho homo- y copolímero (B) se selecciona de las sales persódicas del ácido poliacrílico.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos homopolímeros y copolímeros (B) se seleccionan de copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonómero que lleva al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula.
5. Polvo o gránulo que contiene
 - (A) en el intervalo de 80 a 99 % en peso de al menos un agente quelante seleccionado de ácido diacético metilglucina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y ácido iminodisuccínico (IDS) y sus respectivas sales de metales alcalinos,
 - (B) en el intervalo de 1 a 20 % en peso de al menos un homo o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali, teniendo dicho homo o copolímero (B) un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación de gel y en referencia al respectivo ácido libre,
- en forma molecularmente dispersa, porcentajes que se refieren al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo.
6. Polvo o gránulo de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene un contenido de humedad residual en el intervalo de 1 a 20 % en peso.
7. Polvo o gránulo de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, que tiene un diámetro promedio en el intervalo de polvos con un diámetro promedio de partículas en el intervalo de 1 μm a menos de 0,1 mm y de gránulos con un diámetro promedio de partículas en el intervalo desde 0,1 mm hasta 2 mm.
8. Polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el agente quelante (A) se selecciona de la sal trisódica de MGDA y la sal tetrasódica de GLDA.
9. Polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que dicho homopolímero y copolímero (B) se selecciona de las sales persódicas del ácido poliacrílico.
10. Polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que dichos homopolímeros y copolímeros (B) se seleccionan entre copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonómero que lleva al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula.
11. Uso de un polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10 para la fabricación de un agente de limpieza para fibras o superficies duras en el que dicho agente de limpieza contiene al menos un compuesto peroxi.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que al menos un compuesto peroxi se selecciona de percarbonatos, persulfatos y perboratos.

13. Agente de limpieza, que contiene al menos un compuesto peroxi y al menos un polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.