



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016018461-0 B1



(22) Data do Depósito: 06/02/2015

(45) Data de Concessão: 26/04/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UM PÓ OU UM GRÂNULO, PÓ OU GRÂNULO, USO DE UM PÓ OU UM GRÂNULO, E, AGENTE DE LIMPEZA

(51) Int.Cl.: C11D 3/33; C11D 3/37; C11D 3/39; C11D 7/32; C11D 11/02.

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2014 EP 14154957.6; 20/10/2014 EP 14189501.1.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): MARKUS HARTMANN; MARTA REINOSO GARCIA; MICHAEL KLEMENS MÜLLER; ROLAND BÖHN; MARKUS CHRISTIAN BIEL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015052533 de 06/02/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/121170 de 20/08/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/08/2016

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UM PÓ OU UM GRÂNULO, PÓ OU GRÂNULO, USO DE UM PÓ OU UM GRÂNULO, E, AGENTE DE LIMPEZA. A presente invenção se refere a um processo para preparar um pó ou grânulo contendo (A) pelo menos um agente quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e ácido iminodisuccínico (IDS) e seus respectivos sais de metal alcalino, (B) pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met) acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali, o dito processo compreendendo as etapas de (A) misturar o pelo menos um agente quelante (A) e o pelo menos um homo- ou copolímero (B) na presença de água, (b) remover a maioria da dita água por secagem por pulverização ou granulação por pulverização, usando um gás com uma temperatura de entrada de pelo menos 125°C.

“PROCESSO PARA PREPARAR UM PÓ OU UM GRÂNULO, PÓ OU GRÂNULO, USO DE UM PÓ OU UM GRÂNULO, E, AGENTE DE LIMPEZA”

[001] A presente invenção se refere a um processo para preparar um pó ou grânulo contendo

(A) na faixa de 80 a 99 % em peso de pelo menos um agente quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e ácido iminodisuccínico (IDS) e seus respectivos sais de metal alcalino,

(B) na faixa de 1 a 20 % em peso de pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali,

porcentagens se referindo ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo,

o dito processo compreendendo as etapas de

(a) misturar o pelo menos um agente quelante (A) e o pelo menos um homo- ou copolímero (B) na presença de água,

(b) remover a maioria da dita água por secagem por pulverização ou granulação por pulverização usando um gás com uma temperatura de entrada de pelo menos 125°C.

[002] Agentes complexantes, tais como ácido metil glicina diacético (MGDA) e ácido glutâmico diacético (GLDA) e seus respectivos sais de metal alcalino são sequestrantes úteis para íons de metal alcalinoterroso, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Por esta razão, eles são recomendados e usados para vários propósitos, tais como detergentes para roupa e para formulações de lavadora de louças automática (ADW), em particular para os então chamados detergentes para roupa livres de fosfato e formulações ADW livres de fosfato. Para transporte de tais agentes complexantes, na maioria dos casos todos sólidos, tais como grânulos ou pós são aplicados ou soluções aquosas.

[003] Grânulos e pós têm a vantagem de ser essencialmente livres de água. Isto significa que, no caso de transporte, nenhuma água deve ser transportada e custos para peso extra podem ser evitados. Entretanto, ainda muitos pós e grânulos apresentam o problema de amarelamento, em particular quando em contato com agentes de branqueamento livres de cloro, tais como, mas sem se limitar a, peróxidos inorgânicos. Exemplos de peróxidos inorgânicos são perborato de sódio, persulfato de sódio e, em particular, percarbonato de sódio.

[004] Um lote de aditivos foi testado de maneira a limitar tal amarelamento. A maioria deles, entretanto, tanto deteriora a atividade do agente de branqueamento ou consideravelmente deixam mais lenta a dissolução do agente de complexação, ambos os efeitos sendo indesejáveis.

[005] O WO 2009/103822 descreve um processo para preparar grânulos de MGDA aquecendo uma lama de MGDA com um alto teor de sólidos e secando por pulverização a lama altamente concentrada com uma temperatura de entrada de ar na faixa de 50 a 120°C.

[006] A partir do WO 2009/003979 sabe-se que a adição de polietileno glicol a MGDA tem um efeito benéfico para a fabricação de comprimidos para lavagem de louças automática. Entretanto, o problema de amarelamento não foi endereçado.

[007] Foi, portanto, um objetivo da presente invenção prover um agente quelante preferivelmente na forma de um pó ou de um grânulo, tal pó ou grânulo apresentando um menor comportamento de amarelamento, especialmente depois do contato com um ou mais agentes de branqueamento livres de cloro. Foi um objetivo adicional prover um processo para preparar um agente quelante preferivelmente na forma de um pó ou de um grânulo, tal pó ou grânulo apresentando um menor comportamento de amarelamento, especialmente depois do contato com um ou mais agentes de branqueamento livres de cloro.

[008] Desta maneira, o processo definido no início foi observado, daqui em diante também sendo referido como “processo inventivo” ou como “processo de acordo com a (presente) invenção”.

[009] O processo inventivo provê grânulos ou pós, daqui em diante também referidos como “grânulos inventivos” ou “pós inventivos”, respectivamente. Pós inventivos e grânulos inventivos podem ser fabricados de acordo com o processo inventivo.

[0010] Ao longo da presente invenção, pós inventivos são materiais particulados que são sólidos a temperatura ambiente e que preferivelmente têm um diâmetro de partícula médio na faixa de 1 μm a menos que 0,1 mm, preferivelmente 100 μm até 750 μm . O diâmetro de partícula médio dos pós inventivos pode ser determinado, por exemplo, por métodos de difração a LASER, por exemplo, com aparato de Malvern e se refere ao volume médio. Grânulos inventivos são materiais particulados que são sólidos a temperatura ambiente e que preferivelmente têm um diâmetro de partícula médio na faixa de 0,1 mm a 2 mm, preferivelmente 0,75 mm a 1,25 mm. O diâmetro de partícula médio dos grânulos inventivos pode ser determinado, por exemplo, por métodos ópticos ou, preferivelmente, por peneiramento. Peneiras empregadas podem ter uma malha na faixa de 60 a 1,250 μm .

[0011] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos ou grânulos inventivos têm uma distribuição de diâmetro de partícula ampla. Em uma outra modalidade da presente invenção, pós inventivos ou grânulos inventivos têm uma distribuição de diâmetro de partícula estreita. A distribuição de diâmetro de partícula pode ser ajustada, se desejado, por múltiplas etapas de peneiramento.

[0012] Grânulos e pós podem conter umidade residual, umidade se referindo à água incluindo água de cristalização e água adsorvida. A quantidade de água pode ser na faixa de 0,1 a 20% em peso, preferivelmente 1 a 15% em peso, se referindo ao teor de sólidos totais dos respectivos pós ou

grânulos e pode ser determinada por titulação de Karl-Fischer ou por secagem a 160°C até peso constante com luz infravermelho.

[0013] Partículas de pós inventivos podem ter forma regular ou irregular. Formas preferidas de partículas de pós inventivos são formas esferoidais.

[0014] Partículas de grânulos inventivos podem ter formas regular ou irregular. Formas preferidas de partículas de grânulos inventivos são formas esferoidais.

[0015] Pós e grânulos feitos de acordo com o processo inventivo contêm

(A) na faixa de 80 a 99 % em peso de pelo menos um agente quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e ácido iminodisuccínico (IDS) e seus respectivos sais de metal alcalino, MGDA e GLDA e IDS e seus respectivos sais de metal alcalino todos juntos também sendo referidos como “agente quelante (A)”,

(B) na faixa de 1 a 20 % em peso de pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali, daqui em diante também referido como “polímero (B)”. Polímeros (B) que são homopolímeros também são referidos como “homopolímeros (B)” e polímeros (B) que são copolímeros também são referidos como “copolímeros (B)”.

[0016] A porcentagem se refere ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo.

[0017] No contexto da presente invenção, sais de metal alcalino de ácido metilglicina diacético são selecionados de sais de lítio, sais de potássio e preferivelmente sais de sódio de ácido metilglicina diacético. Ácido metilglicina diacético pode ser parcial ou, preferivelmente, completamente neutralizado com o respectivo álcali. Em uma modalidade preferida, uma média de 2,7 a 3 grupos COOH de MGDA é neutralizada com metal alcalino,

preferivelmente com sódio. Em uma modalidade particularmente preferida, agente quelante (A) é o sal de tri-sódio de MGDA.

[0018] Desta maneira, sais de metal alcalino de ácido glutâmico diacético são selecionados de sais de lítio, sais de potássio e preferivelmente sais de sódio de ácido glutâmico diacético. Ácido glutâmico diacético pode ser parcial ou, preferivelmente, completamente neutralizado com o respectivo álcali. Em uma modalidade preferida, uma média de 3,5 a 4 grupos COOH de MGDA é neutralizada com metal alcalino, preferivelmente com sódio. Em uma modalidade particularmente preferida, agente quelante (A) é o sal de tetra-sódio de GLDA.

[0019] Desta maneira, sais de metal alcalino de ácido iminodisuccínico são selecionados de sais de lítio, sais de potássio e preferivelmente sais de sódio de ácido iminodisuccínico. Ácido iminodisuccínico pode ser parcial ou, preferivelmente, completamente neutralizado com o respectivo álcali. Em uma modalidade preferida, uma média de 3,5 a 4 grupos COOH de IDS é neutralizada com metal alcalino, preferivelmente com sódio. Em uma modalidade particularmente preferida, agente quelante (A) é o sal de tetra-sódio de IDS.

[0020] MGDA e GLDA e seus respectivos sais de metal alcalino são preferidos.

[0021] MGDA e seus respectivos sais de metal alcalino podem ser selecionados das misturas racêmicas, os D-isômeros e os L-isômeros e das misturas dos D- e L-isômeros a não ser as misturas racêmicas. Preferivelmente, MGDA e seus respectivos sais de metal alcalino são selecionados da mistura racêmica e das misturas contendo na faixa de 55 a 85 % em mol do L-isômero, o equilíbrio sendo D-isômero. Particularmente preferidas são misturas contendo na faixa de 60 a 80 % em mol do L-isômero, o equilíbrio sendo D-isômero.

[0022] A distribuição de L- e D-enantiômero pode ser determinada

medindo a polarização (polarimetria) ou preferivelmente por cromatografia, por exemplo, por HPLC com uma coluna quiral, por exemplo, com uma ou mais ciclodextrinas como fase imobilizada. É preferida a determinação do ee por HPLC com um sal de amônio opticamente ativo imobilizado, tal como D-penicilamina.

[0023] GLDA e seus respectivos sais de metal alcalino podem ser selecionados das misturas racêmicas, os D-isômeros e os L-isômeros e das misturas dos D- e L-isômeros a não ser as misturas racêmicas. Preferivelmente, GLDA e seus respectivos sais de metal alcalino são selecionados de misturas contendo na faixa de 75 a 99 % em mol do L-isômero, o equilíbrio sendo D-isômero. Particularmente preferidas são misturas contendo na faixa de 80 a 97, % em mol do L-isômero, o equilíbrio sendo D-isômero.

[0024] Desta maneira, IDS e seus respectivos sais de metal alcalino podem ser na forma de isômeros puros ou preferivelmente misturas de isômeros incluindo a forma *meso*.

[0025] De qualquer maneira, quantidades menores de agente quelante (A) podem suportar um cátion a não ser metal alcalino. Assim, é possível que quantidades menores, tais como 0,01 a 5 % em mol do agente quelante total (A) suportem cátions de metal alcalinoterroso, tais como Mg^{2+} ou Ca^{2+} , ou um cátion de Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

[0026] Em uma modalidade da presente invenção, o agente quelante (A) pode conter uma ou mais impurezas que podem resultar da produção do respectivo agente quelante. No caso de MGDA e seus sais de metal alcalino, tais impurezas podem ser selecionadas de propionato de metal alcalino, ácido láctico, alanina ou similares. Tais impurezas normalmente estão presentes em quantidades menores. "Quantidades menores" neste contexto se referem a um total de 0,1 a 1 % em peso, se referindo ao agente quelante (A). No contexto da presente invenção, tais quantidades menores são ignoradas na

determinação da composição do pó inventivo ou grânulo inventivo, respectivamente.

[0027] Em uma modalidade da presente invenção, agente quelante que é material de partida para o processo inventivo é de aparência branca ou amarelo claro.

[0028] O polímero (B) é selecionado de homopolímeros (B) de ácido (met)acrílico e de copolímeros (B) de ácido (met)acrílico, preferivelmente de ácido acrílico, parcial ou completamente neutralizados com álcali. No contexto da presente invenção, copolímeros (B) são aqueles em que pelo menos 50 % em mol dos cromômeros são ácido (met)acrílico, preferivelmente pelo menos 75 % em mol, ainda mais preferivelmente 80 a 99 % em mol.

[0029] Comonômeros adequados para copolímeros (B) são compostos etilenicamente insaturados, tais como estireno, isobuteno, etileno, α -olefinas, tais como propileno, 1-butileno, 1-hexeno e ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados e seus sais e anidridos de metal alcalino, tais como, mas sem se limitar a, ácido maleico, ácido fumárico, maleato de di-sódio de ácido itacônico, fumarato de di-sódio, anidrido itacônico e especialmente anidrido maleico. Exemplos adicionais de comonômeros adequados são ésteres de alquila C1-C4 de ácido (met)acrílico, por exemplo, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de n-butila.

[0030] Em uma modalidade da presente invenção, o polímero (B) é selecionado de copolímeros de ácido (met)acrílico e um comonômero que suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula. Comonômeros que suportam pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula podem ser incorporados no polímero (B) como ácido livre ou pelo menos parcialmente neutralizado com álcali. Comonômeros contendo grupo de ácido sulfônico particularmente preferidos são ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-

acrilamido-2-metilpropanossulfônico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, aliloxibenzenossulfônico ácido, metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, 3-sulfopropil acrilato, 2-sulfoetil metacrilato, 3-sulfopropil metacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida e sais dos ditos ácidos, tais como os sais de sódio, sais de potássio ou sais de amônio dos mesmos.

[0031] Copolímeros (B) podem ser selecionados de copolímero aleatórios, copolímero alternados, copolímero em bloco e copolímeros de enxerto, copolímero alternados e especialmente copolímeros aleatórios sendo preferidos.

[0032] Copolímeros úteis (B) são, por exemplo, copolímeros aleatórios de ácido acrílico e ácido metacrílico, copolímeros aleatórios de ácido acrílico e anidrido maleico, copolímeros aleatórios ternários de ácido acrílico, ácido metacrílico e anidrido maleico, copolímero aleatório ou em bloco de ácido acrílico e estireno, copolímeros aleatórios de ácido acrílico e acrilato de metila. Mais preferidos são homopolímeros de ácido metacrílico. Ainda mais preferidos são homopolímeros de ácido acrílico.

[0033] Polímero (B) pode constituir moléculas de cadeia reta ou ramificada. Ramificação, neste contexto, será quando pelo menos uma unidade de repetição de tal polímero (B) não seja parte da cadeia principal, mas forma uma ramificação ou parte de uma ramificação. Preferivelmente, polímero (B) não é reticulado.

[0034] Em uma modalidade da presente invenção, polímero (B) tem um peso molecular médio M_w na faixa de 1.200 a 30.000 g/mol, preferivelmente de 2.500 a 15.000 g/mol e ainda mais preferivelmente de 3.000 a 10.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel

(GPC) e referindo-se ao respectivo ácido livre.

[0035] Em uma modalidade da presente invenção, polímero (B) é pelo menos parcialmente neutralizado com álcali, por exemplo, com lítio ou potássio ou sódio ou combinações de pelo menos dois dos anteriores, especialmente com sódio. Por exemplo, na faixa de 10 a 100 % em mol dos grupos carboxila de polímero (B) pode ser neutralizado com álcali, especialmente com sódio.

[0036] Em uma modalidade da presente invenção, o polímero (B) é selecionado de sais de per-sódio de ácido poliacrílico, assim, ácido poliacrílico, completamente neutralizado com sódio.

[0037] Em uma modalidade da presente invenção, o polímero (B) é selecionado de uma combinação de pelo menos um ácido poliacrílico e pelo menos um copolímero de ácido (met)acrílico e um comonômero que suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula, ambos os polímeros sendo completamente neutralizados com álcali.

[0038] Em uma modalidade da presente invenção, o polímero (B) é selecionado de sais de per-sódio de ácido poliacrílico com um peso molecular médio M_w na faixa de 1.200 a 30.000 g/mol, preferivelmente de 2.500 a 15.000 g/mol e ainda mais preferivelmente de 3.000 a 10.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) e se referindo ao respectivo ácido livre.

[0039] O processo inventivo compreende duas etapas,

(a) misturar pelo menos um agente quelante (A) e pelo menos um homo- ou copolímero (B) na presença de água,

(b) remover a maioria da dita água por secagem por pulverização ou granulação por pulverização, daqui em diante também referido como etapa (A) e etapa (b). Normalmente, etapa (b) é realizada depois da etapa (A).

[0040] A etapa (A) e a etapa (b) serão descritas em mais detalhes a

seguir.

[0041] A mistura do agente quelante (A) e do polímero (B) é normalmente realizada na presença de água. A dita mistura pode ser conduzida de uma maneira tal que uma solução aquosa de polímero (B) e uma solução aquosa de agente quelante (A) sejam combinadas em um vaso, preferivelmente mediante agitação. Também é possível combinar uma solução aquosa de polímero (B) e agente quelante sólido (A) ou combinar uma solução aquosa de agente quelante (A) com polímero sólido (B) ou combinar lamas aquosas de agente quelante (A) e polímero (B). Em uma modalidade alternativa, água é provida e, subsequentemente, polímero (B) e então agente quelante (A) são adicionados. Em uma modalidade preferida, uma solução de agente quelante (A) é provida que tem uma temperatura de 35 a 50°C e polímero (B) é adicionado, tanto em massa quanto como solução.

[0042] A etapa (A) pode ser realizada a temperatura ambiente. Em outras modalidades, etapa (A) é realizada a 20° C ou a temperatura elevada, por exemplo, a uma temperatura na faixa de 25 a 90°C, preferivelmente 60 a 75°C.

[0043] A água usada na etapa (A) pode estar presente em uma quantidade que tanto o agente quelante (A) quanto o polímero (B) são dissolvidos. Entretanto, também é possível usar menos quantidades de água e misturar agente quelante (A) e polímero (B) de uma maneira que uma lama seja formada. Soluções são preferidas.

[0044] Em uma modalidade da presente invenção, o teor de sólidos totais de tal solução ou lama formada como resultado da etapa (A) está na faixa de 20 a 75%, preferivelmente 35 a 50%.

[0045] Em uma modalidade da presente invenção, tal solução ou lama tem um valor de pH na faixa de 2,5 a 13, preferivelmente de 7 a 13 e ainda mais preferivelmente pelo menos 8.

[0046] A mistura pode ser realizada com suporte mecânico, por

exemplo, vibração ou agitação.

[0047] Na etapa (b), uma secagem por pulverização ou granulação por pulverização é realizada, usando um gás com uma temperatura de entrada de pelo menos 125°C. O dito gás, daqui em diante também referido como “gás quente”, pode ser nitrogênio, um gás raro ou preferivelmente ar. No curso da etapa (b), a maioria da água usada na etapa (A) será removida, por exemplo, pelo menos 55%, preferivelmente pelo menos 65% da água. Em uma modalidade da presente invenção, 99% da água no máximo serão removidos.

[0048] Secagem por pulverização e granulação por pulverização serão descritas em mais detalhes a seguir.

[0049] Em uma modalidade da presente invenção, um vaso de secagem, por exemplo, uma câmara de pulverização ou uma torre de pulverização, é usada na qual um processo de granulação por pulverização é realizado usando um leito fluidizado. Um vaso de secagem como este é carregado com um leito fluidizado de uma mistura sólida do agente quelante (A) e polímero (B), obtido por qualquer método de secagem, tais como secagem por pulverização ou cristalização por evaporação e uma solução ou lama de mistura sólida de agente quelante (A) e polímero (B) é pulverizada sobre tal leito fluidizado ou nele junto com uma corrente de gás quente. A corrente de entrada de gás quente pode ter uma temperatura na faixa de 125 a 350°C, preferivelmente 160 a 220°C.

[0050] Em uma modalidade da presente invenção, o leito fluidizado pode ter uma temperatura na faixa de 80 a 150°C, preferivelmente 100 a 120°C.

[0051] Pulverização é realizada por meio de um ou mais bicos por vaso de secagem. Bicos adequados são, por exemplo, atomizadores de tambor rotatório de alta pressão, atomizadores rotatórios, bicos de fluido simples e bicos de dois fluidos, bicos de dois fluidos e atomizadores rotatórios sendo preferidos. O primeiro fluido é a solução ou lama obtida de acordo com etapa

(A), o segundo fluido é gás comprimido, por exemplo, com uma pressão de 0,11 a 0,7 MPa (1,1 a 7 bar).

[0052] Em uma modalidade da presente invenção, as gotículas formadas durante a granulação por pulverização têm um diâmetro médio na faixa de 10 a 500 μm , preferivelmente de 20 a 180 μm , ainda mais preferivelmente de 30 a 100 μm .

[0053] Em uma modalidade da presente invenção, o gás residual que sai do vaso de secagem pode ter uma temperatura na faixa de 40 a 140°C, preferivelmente 80 a 110°C, mas, de qualquer maneira, mais frio que a corrente de gás quente. Preferivelmente, a temperatura do gás residual que sai do vaso de secagem e a temperatura do produto sólido presente no vaso de secagem são idênticas.

[0054] Em uma outra modalidade da presente invenção, granulação por pulverização é realizada realizando dois ou mais consecutivos processos de secagem por pulverização, por exemplo, em uma cascata de pelo menos dois secadores por pulverização, por exemplo, em uma cascata de pelo menos duas torres de pulverização consecutivas ou uma combinação de uma torre de pulverização e uma câmara de pulverização, a dita câmara de pulverização contendo um leito fluidizado. No primeiro secador, um processo de secagem por pulverização é realizado como se segue.

[0055] Secagem por pulverização pode ser preferida em um secador por pulverização, por exemplo, uma câmara de pulverização ou uma torre de pulverização. Uma solução ou lama obtida de acordo com etapa (A) com uma temperatura preferivelmente maior que a temperatura ambiente, por exemplo, na faixa de 50 a 95°C, é introduzida no secador por pulverização por meio de um ou mais bicos de pulverização em uma corrente de entrada de gás quente, por exemplo, nitrogênio ou ar, a solução ou lama sendo convertida em gotículas e a água sendo vaporizada. A corrente de entrada de gás quente pode ter uma temperatura na faixa de 125 a 350°C.

[0056] O segundo secador por pulverização é carregado com um leito fluidizado com sólido do primeiro secador por pulverização e solução ou lama obtida de acordo com a etapa anterior é pulverizada sobre o leito fluidizado ou nele, junto com uma corrente de entrada de gás quente. A corrente de entrada de gás quente pode ter uma temperatura na faixa de 125 a 350°C, preferivelmente 160 a 220°C.

[0057] Em uma modalidade da presente invenção, especialmente em um processo para preparar um grânulo inventivo, o tempo de residência médio de agente quelante (A) e polímero (B), respectivamente, em etapa (b) está na faixa de 2 minutos a 4 horas, preferivelmente de 30 minutos a 2 horas.

[0058] Em uma outra modalidade, especialmente em um processo para preparar um pó inventivo, o tempo de residência médio do agente quelante (A) e polímero (B), em etapa (b) está na faixa de 1 segundo a 1 minuto, especialmente 2 a 20 segundos.

[0059] Em uma modalidade da presente invenção, a pressão no vaso de secagem em etapa (b) é pressão normal $\pm 0,01$ MPa (100 mbar), preferivelmente pressão normal $\pm 0,002$ MPa (20 mbar), por exemplo, um mbar menor que a pressão normal.

[0060] Em uma modalidade da presente invenção, um ou mais aditivos (C) podem ser adicionados à solução obtida de acordo com etapa (A) antes de realizar a etapa (b) ou um ou mais de tais aditivos (C) podem ser adicionados em qualquer estágio durante a etapa (A). Exemplos dos aditivos úteis (C) são, por exemplo, dióxido de titânio, açúcar, gel de sílica e álcool polivinílico. Álcool polivinílico, no contexto da presente invenção, se refere a acetato de polivinilo completa ou parcialmente hidrolisado. Em acetato de polivinilo parcialmente hidrolisado, pelo menos 95 % em mol, preferivelmente pelo menos 96 % em mol dos grupos acetato foram hidrolisados.

[0061] Em uma modalidade da presente invenção, álcool polivinílico

tem um peso molecular médio M_w na faixa de 22.500 a 115.000 g/mol, por exemplo, até 40.000 g/mol.

[0062] Em uma modalidade da presente invenção álcool polivinílico tem um peso molecular médio M_n na faixa de 2.000 a 40.000 g/mol.

[0063] Aditivo(s) (C) pode(m) quantificar 0,1 a 5 % em peso, se referindo à soma de agente quelante (A) e polímero (B).

[0064] Preferivelmente, nenhum aditivo (C) é empregado na etapa (b).

[0065] Uma ou mais etapas adicionais (c) podem ser realizadas em qualquer estágio do processo inventivo, preferivelmente depois da etapa (b). Assim, é possível realizar uma etapa de peneiramento (c) para remover caroços do pó ou grânulo. Também, uma etapa pós-secagem (c) é possível. Classificação de ar pode ser realizada durante ou depois da etapa (b) para remover produtos finos.

[0066] Produtos finos, especialmente os com um diâmetro de menos que 50 μm , podem deteriorar o comportamento de escoamento dos pós ou grânulos obtidos de acordo com o processo inventivo. Entretanto, produtos finos amorfos ou preferivelmente cristalinos podem ser retornados para o vaso(s) de pulverização como semente para cristalização. Caroços podem ser removidos e tanto redissolvidos em água ou triturados e usados como sementes para cristalização no vaso(s) de pulverização.

[0067] O processo inventivo fornece pós ou grânulos contendo agente quelante (A) e polímero (B) e, opcionalmente, um ou mais aditivos (C). Tais pós e grânulos apresentam propriedades vantajosas gerais incluindo, mas sem se limitar a, um excelente comportamento de amarelamento.

[0068] Um outro aspecto da presente invenção são pós e grânulos, daqui em diante também referidos como pós inventivos ou grânulos inventivos, respectivamente, contendo

(A) na faixa de 80 a 99 % em peso de pelo menos um agente

quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e seus respectivos sais de metal alcalino,

(B) na faixa de 1 a 20 % em peso de pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali, na forma molecularmente dispersa, porcentagens se referindo ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo.

[0069] Agente quelante (A) e polímero (B) foram definidos anteriormente.

[0070] No contexto da presente invenção, o termo “na forma molecularmente dispersa” implica que toda ou uma vasta maioria, por exemplo, pelo menos 80% as partículas de pó inventivo e de grânulos inventivos contêm agente quelante (A) e polímero (B).

[0071] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos são selecionados de pós tendo um diâmetro de partícula médio na faixa de 1 μm a menos que 0,1 mm.

[0072] Em uma modalidade da presente invenção, grânulos inventivos são selecionados de grânulos com um diâmetro de partícula médio na faixa de 0,1 mm a 2 mm, preferivelmente 0,75 mm a 1,25 mm.

[0073] Em uma modalidade da presente invenção, pó inventivo ou grânulo inventivo contém na faixa de 80 a 99 % em peso agente quelante (A) e 1 a 20 % em peso homo- ou copolímero (B), porcentagens se referindo ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo.

[0074] Em uma modalidade preferida da presente invenção, o termo “na forma molecularmente dispersa” também implica que essencialmente todas as partículas do pó inventivo ou grânulo inventivo contém na faixa de 80 a 99 % em peso agente quelante (A) e 1 a 20 % em peso homo- ou copolímero (B), porcentagens se referindo ao teor de sólidos do respectivo pó ou grânulo.

[0075] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos e

grânulos inventivos são selecionados dos em que polímero (B) tem um peso molecular médio M_w na faixa de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel e se referindo ao respectivo ácido livre.

[0076] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos e grânulos inventivos são selecionados dos em que agente quelante (A) é selecionado do sal de tri-sódio de MGDA e do sal de tetra-sódio de GLDA.

[0077] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos e grânulos inventivos são selecionados dos em que os dítos homo- e copolímero (B) são selecionados dos sais de per-sódio de ácido poliacrílico.

[0078] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos e grânulos inventivos são selecionados daqueles em que o dito polímero (B) é selecionado de copolímeros de ácido (met)acrílico e um comonômero que suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula. Comonômeros que suportam pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula pode ser incorporado no polímero (B) como ácido livre ou pelo menos parcialmente neutralizado com álcali. Comonômeros contendo grupo de ácido sulfônico particularmente preferidos são ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)-propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, 3-sulfopropil acrilato, 2-sulfoetil metacrilato, 3-sulfopropil metacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida e sais dos dítos ácidos, tais como os sais de sódio, sais de potássio ou sais de amônio dos mesmos.

[0079] Em uma modalidade da presente invenção, pós inventivos e grânulos inventivos são selecionados dos em que o dito polímero (B) é

selecionado de uma combinação de pelo menos um ácido poliacrílico e pelo menos um copolímero de ácido (met)acrílico e um comonômero que suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula, ambos os polímeros sendo completamente neutralizados com álcali.

[0080] Pós inventivos e grânulos inventivos apresentam propriedades vantajosas gerais incluindo, mas sem se limitar a, um excelente comportamento de amarelamento, especialmente na presença de agente de branqueamentos. Eles são, desta forma, excelentemente adequados para a fabricação de agentes de limpeza que contêm pelo menos um agente de branqueamento, tal agente de limpeza daqui em diante também sendo referido como alvejante. Em particular, pós inventivos e grânulos inventivos são adequados para a fabricação de agente de limpeza para fibras ou superfícies duras em que o dito agente de limpeza contém pelo menos um composto peróxi.

[0081] Grânulos inventivos e especialmente pós inventivos podem facilmente ser convertidos em compactados e em aglomerados.

[0082] Um outro aspecto da presente invenção é, desta forma, o uso de um pó inventivo ou um grânulo inventivo de acordo para a fabricação de um agente de limpeza que contém pelo menos um agente de branqueamento e, em particular, para a fabricação de agente de limpeza para fibras ou superfícies duras, em que o dito agente de limpeza contém pelo menos um composto peróxi. Um outro aspecto da presente invenção é um processo para preparar um agente de limpeza combinando pelo menos um pó inventivo ou pelo menos um grânulo inventivo com pelo menos um agente de branqueamento, preferivelmente pelo menos um composto peróxi. Um outro aspecto da presente invenção é um agente de limpeza, daqui em diante também sendo referido como agente de limpeza inventivo. Agentes de limpeza inventivos contêm pelo menos um agente de branqueamento e pelo menos um pó inventivo ou pelo menos um grânulo inventivo. Agentes de

limpeza inventivos apresentam uma menor tendência de amarelamento e, desta forma, têm uma vida em prateleira prolongada.

[0083] Exemplos de compostos peróxi adequados são perborato de sódio, anidro ou, por exemplo, como mono-hidratado ou como tetraidratado ou assim chamado di-hidratado, percarbonato de sódio, anidro, por exemplo, como mono-hidratado, peróxido de hidrogênio, perssulfatos, perácidos orgânicos, tais como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peróxi- α -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxi-isoftálico, em cada caso como ácido livre ou como sal de metal alcalino, em particular como sal de sódio, também ácidos sulfonilperóxi e peróxi ácidos catiônicos.

[0084] Em uma modalidade preferida, composto peróxi é selecionado de percarbonatos, perssulfatos e perboratos inorgânicos. Exemplos de percarbonato de sódios são $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Exemplos de perborato de sódio são $(\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2)$, algumas vezes, escritos como $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em vez disto. Composto peróxi mais preferido é percarbonato de sódio.

[0085] O termo “agentes de limpeza” inclui composições para lavagem de louças, especialmente lavagem de louças manual e lavagem de louças automática e lavagem de louças e composições para limpeza de superfície dura, tais como, mas sem se limitar a, composições para limpeza de banheiro, limpeza de cozinha, limpeza de chão, desencrustração de tubulações, limpeza de janela, limpeza de carro incluindo limpeza de caminhão, além do mais, limpeza de usina aberta, limpeza no-local, limpeza de metal, limpeza desinfetante, limpeza de fazenda, limpeza de alta pressão e, além do mais, composições de detergente para roupa.

[0086] Tais agentes de limpeza podem ser líquidos, géis ou, preferivelmente, sólidos a temperatura ambiente, agentes de limpeza sólidos sendo preferidos. Eles podem ser na forma de um pó ou na forma de uma dosagem unitária, por exemplo, como um comprimido.

[0087] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos podem conter na faixa de 2 a 50 % em peso de pó inventivo ou grânulo inventivo, na faixa de 0,5 a 15 % em peso de alvejante.

[0088] Porcentagens são baseadas no teor de sólidos do respectivo agente de limpeza inventivo.

[0089] Agentes de limpeza inventivos podem conter ingredientes adicionais, tais como um ou mais tensoativos que podem ser selecionados de tensoativos não iônicos, zwitteriônicos, catiônicos e aniônicos. Outros ingredientes que podem estar contidos nos agentes de limpeza inventivos podem ser selecionados de ativadores alvejantes, catalisadores alvejantes, inibidores de corrosão, agentes sequestrantes, fragrâncias, corantes, antiespumantes e adjuvantes.

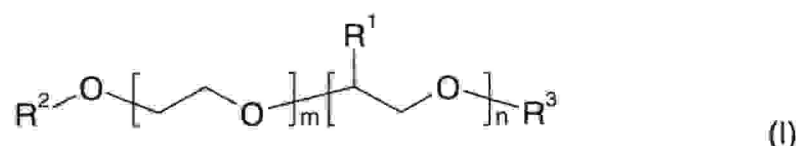
[0090] Agentes de limpeza inventivos particularmente vantajosos podem conter um ou mais agentes complexantes a não ser MGDA ou GLDA. Composições detergentes vantajosas para limpadores e composições detergentes para roupa vantajosas podem conter um ou mais sequestrante (agente quelante) a não ser uma mistura de acordo com a presente invenção. Exemplos para sequestrantes, a não ser uma mistura de acordo com a presente invenção, são IDS (iminodisuccinato), citrato, derivados de ácido fosfônico, por exemplo, o sal de di-sódio de ácido hidroxietano-1,1-difosfônico ("HEDP") e polímeros com grupos de complexação como, por exemplo, polietilenoimina no qual 20 a 90 % em mol dos átomos de N suportam pelo menos um grupo CH_2COO^- e seus respectivos sais de metal alcalino, especialmente seus sais de sódio, por exemplo, IDS- Na_4 e citrato de tri-sódio e fosfatos, tal como STPP (tripolifosfato de sódio). Devido ao fato de que fosfatos aumentam as preocupações ambientais, é preferido que agentes de limpeza inventivos vantajosos sejam livres de fosfato. "Sem fosfato" deveria ser entendido, no contexto da presente invenção, como significando que o teor de fosfato e polifosfato é, em soma, na faixa de 10 ppm a 0,2% em peso,

determinado por gravimetria e se referindo ao respectivo agente de limpeza inventivo.

[0091] Agentes de limpeza inventivos podem conter um ou mais tensoativos, preferivelmente um ou mais tensoativos não iônicos.

[0092] Tensoativos não iônicos preferidos são álcoois alcóxilados, di- e copolímeros multibloco de óxido de etileno e óxido de propileno e produtos de reação de sorbitano com óxido de etileno ou óxido de propileno, alquil poliglicosídeos (APG), éteres mistos de hidroxialquila e óxidos de amina.

[0093] Exemplos preferidos de álcoois alcóxilados e álcoois graxos alcóxilados são, por exemplo, compostos da fórmula geral (I)



nos quais as variáveis são definidas como se segue:

R^1 é idêntico ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ reto, preferivelmente em cada caso idêntico e etila e particularmente preferivelmente hidrogênio ou metila,

R^2 é selecionado de alquila $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, reto ou ramificado, por exemplo, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ou $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$,

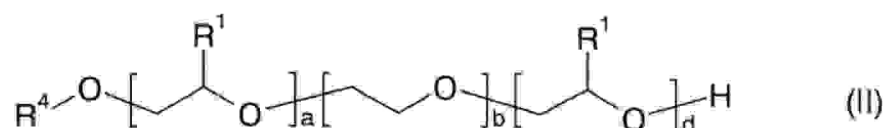
R^3 é selecionado de alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, metila, etila, *n*-propila, isopropila, *n*-butila, isobutila, *sec*-butila, *terc*-butila, *n*-pentila, isopentila, *sec*-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, *n*-hexila, *isso*-hexila, *sec*-hexila, *n*-heptila, *n*-octila, 2-etil-hexila, *n*-nonila, *n*-decila ou isodecila,

m e *n* estão na faixa de zero a 300, onde a soma de *n* e *m* é pelo menos um, preferivelmente na faixa de 3 a 50. Preferivelmente, *m* está na faixa de 1 a 100 e *n* está na faixa de 0 a 30.

[0094] Em uma modalidade, compostos da fórmula geral (I) podem ser copolímero em bloco ou copolímeros aleatórios, preferência sendo dada aos copolímeros em bloco.

[0095] Outros exemplos preferidos de álcoois alcóxilados são, por

exemplo, compostos da fórmula geral (II)



nos quais as variáveis são definidas como se segue:

R^1 é idêntico ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_0$ reto, preferivelmente idêntico em cada caso e etila e particularmente preferivelmente hidrogênio ou metila,

R^4 é selecionado de alquila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, reto ou ramificado, em particular $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

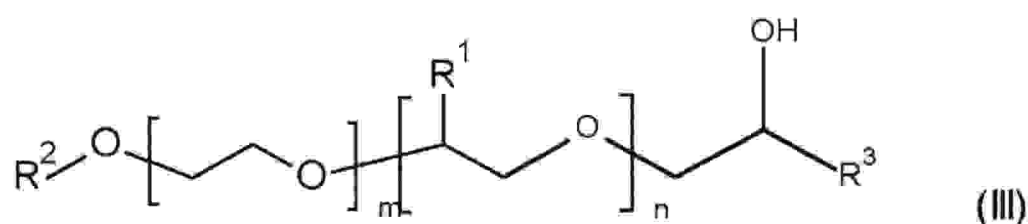
a é um número na faixa de zero a 10, preferivelmente de 1 a 6,

b é um número na faixa de 1 a 80, preferivelmente de 4 a 20,

d é um número na faixa de zero a 50, preferivelmente 4 a 25.

A soma de $a + b + d$ é preferivelmente na faixa de 5 a 100, ainda mais preferivelmente na faixa de 9 a 50.

[0096] Exemplos preferidos de éteres mistos de hidroxialquila são compostos da fórmula geral (III)



nos quais as variáveis são definidas como se segue:

R^1 é idêntico ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ reto, preferivelmente em cada caso idêntico e etila e particularmente preferivelmente hidrogênio ou metila,

R^2 é selecionado de alquila $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, reto ou ramificado, por exemplo, $\text{iso-C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ ou $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

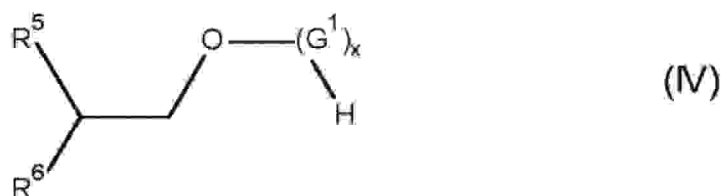
R^3 é selecionado de alquila $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, metila, etila, n -propila, isopropila, n -butila, isobutila, sec -butila, terc -butila, n -pentila, isopentila, sec -

pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isso-hexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etil-hexila, n-nonila, n-decila, isodecila, n-dodecila, n-tetradecila, n-hexadecila e n-octadecila.

[0097] As variáveis m e n estão na faixa de zero a 300, onde a soma de n e m é pelo menos um, preferivelmente na faixa de 5 a 50. Preferivelmente, m está na faixa de 1 a 100 e n está na faixa de 0 a 30.

[0098] Compostos da fórmula geral (II) e (III) podem ser copolímero em bloco ou copolímeros aleatórios, preferência sendo dada a copolímero em bloco.

[0099] Tensoativos não iônicos adequados adicionais são selecionados de di- e copolímeros multibloco, composto de óxido de etileno e óxido de propileno. Tensoativos não iônicos adequados adicionais são selecionados de ésteres de sorbitano etoxilados ou propoxilados. Óxidos de amina ou alquil poliglicosídeos, especialmente alquil C_4 - C_{16} - poliglicosídeos retos e alquil C_8 - C_{14} - poliglicosídeos ramificados, tais como compostos da fórmula média geral (IV) são, desta maneira, adequados.



em que as variáveis são definidas como se segue:

R^5 é alquila C_1 - C_4 , em particular etila, n-propila ou isopropila,

R^6 é $-(CH_2)_2-R^5$,

G^1 é selecionado de monossacarídeos com 4 a 6 átomos de carbono, especialmente de glicose e xilose,

x na faixa de 1,1 a 4, x sendo um número médio.

[00100] Uma revisão de tensoativos não iônicos adequados adicionais pode ser encontrada em EP-A 0 851 023 e em DE-A 198 19 187.

[00101] Misturas de dois ou mais diferentes tensoativos não iônicos

também pode estar presente.

[00102] Outros tensoativos que podem estar presentes são selecionados de tensoativos anfóteros (zwiteriônicos) e aniônicos e misturas dos mesmos.

[00103] Exemplos de tensoativos anfóteros são aqueles que suportam uma carga positiva e uma negativa na mesma molécula mediante condições de uso. Exemplos preferidos de tensoativos anfóteros são aqueles então chamados tensoativos de betaína. Muitos exemplos de tensoativos de betaína suportam um átomo de nitrogênio quaternizado e um grupo de ácido carboxílico por molécula. Um exemplo particularmente preferido de tensoativos anfóteros é cocamidopropil betaína (lauramidopropil betaína).

[00104] Exemplos de tensoativos de óxido de amina são compostos da fórmula geral (V)



em que R^7 , R^8 e R^9 são selecionados independentemente um do outro de frações alifáticas, cicloalifáticas ou alquilenos C_2 - C_4 alquilamido C_{10} - C_{20} . Preferivelmente, R^7 é selecionado de alquila C_8 - C_{20} ou alquilenos C_2 - C_4 -alquilamido C_{10} - C_{20} e R^8 e R^9 são ambos metila.

[00105] Um exemplo particularmente preferido é lauril dimetil aminóxido, algumas vezes também chamado lauróxido de amina. Um exemplo particularmente preferido adicional é cocamidilpropil dimetilaminóxido, algumas vezes também chamado cocamidopropilóxido de amina.

[00106] Exemplos de tensoativos aniônicos adequados são sais de metal alcalino e amônio de alquil C_8 - C_{18} - sulfatos, de poliéter sulfatos de álcool graxo C_8 - C_{18} , de meio-ésteres de ácido sulfúrico de alquilfenóis C_4 - C_{12} etoxilados (etoxilação: 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), alquil ésteres de ácido graxo sulfo C_{12} - C_{18} , por exemplo, de metil ésteres de ácido graxo sulfo C_{12} - C_{18} , além do mais de ácidos alquil C_{12} - C_{18} -sulfônico e de ácidos alquil C_{10} - C_{18} -arilsulfônico. É dada preferência aos sais de metal alcalino dos compostos

mencionados anteriormente, particularmente preferivelmente os sais de sódio.

[00107] Exemplos adicionais de tensoativos aniônicos adequados são sabões, por exemplo, os sais de sódio ou potássio de ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, carboxilatos de éteres e fosfatos alquiléter.

[00108] Preferivelmente, composições detergentes para roupa contêm pelo menos um tensoativo aniônico.

[00109] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos que são determinados para ser usados como composições detergentes para roupa podem conter 0,1 a 60 % em peso de pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativo aniônicos, tensoativos anfóteros e tensoativos de óxido de amina.

[00110] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos que são determinados para ser usados para limpeza de superfície dura podem conter 0,1 a 60 % em peso de pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos aniônicos, tensoativos anfóteros e tensoativos de óxido de amina.

[00111] Em uma modalidade preferida, agentes de limpeza inventivos não contêm nenhum detergente aniônico.

[00112] Agentes de limpeza inventivos podem compreender um ou mais catalisadores alvejantes. Catalisadores alvejantes podem ser selecionados de complexos de sais de metal de transição ou metal de transição que aumenta o alvejante, tais como, por exemplo, complexos de manganês-, ferro-, cobalto-, rutênio- ou molibdênio-salen ou complexos de carbonila. Complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio e cobre com ligantes de tripé contendo nitrogênio e também complexos de cobalto, ferro, cobre e rutênio-amina também podem ser usados como catalisadores alvejantes.

[00113] Agentes de limpeza inventivos podem compreender um ou mais ativadores alvejantes, por exemplo, sais de N-metilmorfolínio-

acetonitrila (“saís de MMA”), saís de trimetilamônio acetonitrila, N-acilimidaz, tais como, por exemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (“DADHT”) ou nitrila quats (saís de trimetilamônio acetonitrila).

[00114] Exemplos adicionais de ativadores alvejantes adequados são tetraacetiletilenodiamina (TAED) e tetraacetil-hexilenediamina.

[00115] Agentes de limpeza inventivos podem compreender um ou mais inibidores de corrosão. No presente caso, devem ser entendidos como incluindo os compostos que inibem a corrosão de metal. Exemplos de inibidores de corrosão adequados são triazóis, em particular benzotriazóis, bisbenzotriazóis, aminotriazóis, alquilaminotriazóis, também derivados de fenol, tais como, por exemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidróxi-hidroquinona, ácido gálico, floroglucinol ou pirogalol.

[00116] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos compreendem, no total, na faixa de 0,1 a 1,5% em peso de inibidor de corrosão.

[00117] Agentes de limpeza inventivos podem compreender um ou mais adjuvantes, selecionados de adjuvantes orgânicos e inorgânicos. Exemplos de adjuvantes inorgânicos adequados são sulfato de sódio ou carbonato ou silicatos de sódio, em particular dissilicato de sódio e metasilicato de sódio, zeólitos, silicatos de lâmina, em particular os da fórmula $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, também sulfonatos de ácido graxo, ácido α -hidroxipropiônico, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graxo, di-succinatos de alquila e alquenila, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, amido oxidado e adjuvantes poliméricos, por exemplo, policarboxilatos e ácido poliaspártico.

[00118] Exemplos de adjuvantes orgânicos são especialmente polímeros e copolímeros a não ser copolímero (B) ou um copolímero (B) adicional. Em uma modalidade da presente invenção, adjuvantes orgânicos

são selecionados de policarboxilatos, por exemplo, homopolímeros de sais de metal alcalino de ácido (met)acrílico ou copolímeros de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizados com álcali.

[00119] Comonômeros adequados para (met) monoácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido maleico, ácido fumárico, anidrido maleico, ácido itacônico e ácido citracônico. Um polímero adequado é, em particular, ácido poliacrílico, que preferivelmente tem um peso molecular médio M_w na faixa de 2.000 a 40.000 g/mol, preferivelmente 3.000 a 10.000 g/mol.

[00120] Também é possível usar copolímeros de pelo menos um monômero do grupo que consiste em ácidos mono- C_3 - C_{10} ou di- C_4 - C_{10} -carboxílicos monoetilenicamente insaturados ou anidridos dos mesmos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico, com pelo menos um monômero hidrofílico ou hidrofóbico listado a seguir.

[00121] Monômeros hidrofóbicos adequados são, por exemplo, isobuteno, di-isobuteno, buteno, penteno, hexeno e estireno, olefinas com 10 ou mais átomos de carbono ou misturas dos mesmos, tais como, por exemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno e 1-hexacoseno, C_{22} - α -olefina, uma mistura de C_{20} - C_{24} - α -olefinas e poli-isobuteno tendo, em média, 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

[00122] Monômeros hidrofílicos adequados são monômeros com grupos sulfonato ou fosfonato e também monômeros não iônicos com função hidroxila ou grupos de óxido de alquíleno. A título de exemplo, pode-se mencionar: alil álcool, isoprenol, metoxipoli(etileno glicol (met)acrilato, metoxipoli(propileno glicol (met)acrilato, metoxipoli(butileno glicol (met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (met)acrilato, etoxipoli(etileno glicol (met)acrilato, etoxipoli(propileno glicol

(met)acrilato, etoxipolibutileno glicol (met)acrilato e etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (met)acrilato. Polialquileno glicóis aqui podem compreender 3 a 50, em particular 5 a 40 e especialmente 10 a 30 unidades de óxido de alquileno por molécula.

[00123] Monômeros de grupo de ácido sulfônico particularmente preferidos aqui são ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, 3-sulfopropil acrilato, 2-sulfoetil metacrilato, 3-sulfopropil metacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida e sais dos ditos ácidos, tais como sais de sódio, potássio ou amônio dos mesmos.

[00124] Monômeros contendo grupo fosfonato particularmente preferidos são ácido vinilfosfônico e seus sais.

[00125] Além do mais, polímeros anfóteros também podem ser usados como adjuvantes.

[00126] Agentes de limpeza inventivos podem compreender, por exemplo, no total, na faixa de 10 a 50% em peso, preferivelmente até 20% em peso, de adjuvante.

[00127] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos de acordo com a invenção podem compreender um ou mais coadjuvantes.

[00128] Agentes de limpeza inventivos podem compreender um ou mais antiespumantes selecionados, por exemplo, de óleos de silicone e óleos de parafina.

[00129] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos compreendem, no total, na faixa de 0,05 a 0,5% em peso de antiespumante.

[00130] Agentes de limpeza inventivos podem compreender uma ou mais enzimas. Exemplos de enzimas são lipases, hidrolases, amilases, proteases, celulasas, esterases, pectinases, lactases e peroxidases.

[00131] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos podem compreender, por exemplo, até 5% em peso de enzima, preferência sendo dada a 0,1 a 3% em peso. A dita enzima pode ser estabilizada, por exemplo, com o sal de sódio de pelo menos um ácido C₁-C₃-carboxílico ou ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico. Preferidos são formatos, acetatos, adipatos e succinatos.

[00132] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos podem compreender pelo menos um sal de zinco. Sais de zinco podem ser selecionados de sais de zinco solúveis em água e insolúveis em água. Nesse contexto, no contexto da presente invenção, insolúvel em água é usado para se referir aos sais de zinco que, em água destilada a 25°C, têm uma solubilidade de 0,1 g/L ou menos. Sais de zinco que têm uma solubilidade superior em água são, desta maneira, referidos no contexto da presente invenção como sais de zinco solúveis em água.

[00133] Em uma modalidade da presente invenção, sal de zinco é selecionado de benzoato de zinco, gluconato de zinco, lactato de zinco, formato de zinco, ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de zinco, citrato de zinco, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ e galato de zinco, preferivelmente ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de zinco, citrato de zinco, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ e galato de zinco.

[00134] Em uma outra modalidade da presente invenção, sal de zinco é selecionado de ZnO, ZnO·aq, Zn(OH)₂ e ZnCO₃. É dada preferência a ZnO·aq.

[00135] Em uma modalidade da presente invenção, sal de zinco é

selecionado de óxidos de zinco com um diâmetro de partícula médio (peso médio) na faixa de 10 nm a 100 μm .

[00136] O cátion no sal de zinco pode estar presente na forma complexada, por exemplo, complexado com ligantes de amônia ou ligantes de água e, em particular, estar presentes na forma hidratada. Para simplificar a notação, no contexto da presente invenção, ligantes são geralmente omitidos se eles forem ligantes de água.

[00137] Dependendo de como o pH da mistura de acordo com a invenção é ajustado, sal de zinco pode alterar. Assim, por exemplo, é possível usar acetato de zinco ou ZnCl_2 para preparar a formulação de acordo com a invenção, mas isto converte a um pH de 8 ou 9 em um ambiente aquoso a ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$, que pode estar presente na forma não complexada ou complexada.

[00138] Sal de zinco pode estar presente nos agentes de limpeza inventivos que são sólidos a temperatura ambiente. Em tais agentes de limpeza inventivos sais de zinco preferivelmente estão presentes na forma de partículas que têm, por exemplo, um diâmetro médio (número médio) na faixa de 10 nm a 100 μm , preferivelmente 100 nm a 5 μm , determinado, por exemplo, por espalhamento de raios-X.

[00139] Sal de zinco pode estar presente nos agentes de limpeza inventivos que são líquidos a temperatura ambiente. Em tais agentes de limpeza inventivos sais de zinco preferivelmente estão presentes na forma dissolvida ou sólida ou coloidal.

[00140] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos compreendem, no total, na faixa de 0,05 a 0,4% em peso de sal de zinco, com base, em cada caso, no teor de sólidos do agente de limpeza em questão.

[00141] Aqui, a fração de sal de zinco é dada como zinco ou íons de zinco. A partir disto, é possível calcular a fração do contra íon.

[00142] Em uma modalidade da presente invenção, agentes de limpeza inventivos são livres de metais pesados separado dos compostos de zinco. No presente contexto, isto pode ser entendido como significando que agentes de limpeza inventivos são livres de compostos de metal pesado que não agem como catalisadores alvejantes, em particular dos compostos de ferro e de bismuto. No contexto da presente invenção, “livre de” em conjunto com compostos de metal pesado é entendido como significando que o teor de compostos de metal pesado que não agem como catalisadores alvejantes é, em soma, na faixa de 0 a 100 ppm, determinado pelo método de lixiviação e com base no teor de sólidos. Preferivelmente, agentes de limpeza inventivos tem, separado do zinco, um teor de metal pesado abaixo de 0,05 ppm, com base no teor de sólidos da formulação em questão. A fração de zinco, assim, não é incluída.

[00143] No contexto da presente invenção, “metais pesados” são considerados como todos metais com uma densidade específica de pelo menos 6 g/cm³ com a exceção de zinco. Em particular, os metais pesados são metais, tais como bismuto, ferro, cobre, chumbo, estanho, níquel, cádmio e cromo.

[00144] Preferivelmente, agentes de limpeza inventivos não compreendem frações mensuráveis de compostos de bismuto, isto é, por exemplo, menos que 1 ppm.

[00145] Agentes de limpeza inventivos são excelentes para limpeza de superfícies duras e fibras.

[00146] A presente invenção é adicionalmente ilustrada por exemplos de trabalho.

[00147] Considerações gerais: NI: litro normal, litros mediante condições normais; Nm³: metro cúbico normal, metro cúbico mediante condições normais.

[00148] O peso molecular dos polímeros (B.1) e (B.2) foi determinado

GPC. As ditas medições foram realizadas em um valor de pH de 7,4 (tampão fosfato), fase estacionária: poliacrilato reticulado, fase móvel: água, valor de pH 7,4, tampão de fosfato com 0,01 M NaN_3 .

[00149] Materiais de partida:

(A.1): sal de tri-sódio de ácido metilglicina diacético (MGDA- Na_3)

[00150] Polímero (B.1): ácido poliacrílico, completamente neutralizado com hidróxido de sódio, M_w : 4.000 g/mol, determinado por GPC e se referindo ao ácido livre.

Polímero (B.2): ácido poliacrílico, 25 % em mol neutralizado com hidróxido de sódio, M_w : 4.000 g/mol, determinado por GPC e se referindo ao ácido livre.

[00151] Exemplo I: Fabricação de grânulos inventivos

I.1 Fabricação de solução de pulverização SL.1

[00152] Um vaso foi carregado com 6,37 kg de uma solução aquosa de (A.1) (40 % em peso) e 630 g de um 45% em peso de solução aquosa de polímero (B.1). A solução SL.1 assim obtida foi agitada e então submetida a granulação por pulverização.

I.2 Granulação por pulverização da solução de pulverização SL.1

[00153] Um vaso cilíndrico com uma placa perfurada na base, diâmetro do cilindro: 148 mm, área da lateral do topo 0,017 m², altura: 40 cm, com um cartucho em forma de cone, área da lateral interna de 0,00785 m², foi carregado com 1 kg de partículas esféricas de MGDA- Na_3 sólidas, diâmetro 350 a 1,250 μm . Uma quantidade de 42 Nm³/h de nitrogênio com uma temperatura de 150°C foi soprada da base. Um leito fluidizado de partículas de MGDA- Na_3 foi obtido. A solução SL.1 anterior foi introduzida por pulverização de 1,9 kg de SL.1 (20°C) por hora no fluidizado da base através de um bico de dois fluidos, parâmetros: 4,5 Nm³/h de nitrogênio,

pressão absoluta no bico: 0,34 MPa (3,4 bar). Grânulos foram formados e a temperatura do leito, que corresponde à temperatura da superfície dos sólidos no leito fluidizado, foi 100°C.

[00154] Depois de cada 30 minutos, porções de sólidos foram removidas com um sem-fim de descarga em linha anexado ao vaso cilíndrico diretamente acima da placa perfurada. Depois de tal remoção, uma quantidade de 1 kg de grânulo permaneceu no leito fluidizado. Os sólidos removidos foram submetidos a duas etapas de peneiramento. Três frações foram obtidas: partículas grosseiras (diâmetro > 1,25 mm), finas (diâmetro < 0,355 mm), fração média (0,355 mm < diâmetro < 1,25 mm). As partículas grosseiras foram trituradas usando um moinho de martelos (Kinetatica Polimix PX-MFL 90D) a 4.000 rpm (voltas por minuto), malha de 2 mm. O pó assim obtido foi misturado com os produtos finos e então todos juntos retornaram no leito fluidizado.

[00155] Depois de 2 horas de granulação por pulverização, um estado estável foi atingido. A fração média foi coletada como grânulo inventivo Gr.1, A umidade residual de Gr.1 foi determinada como 10,5 a 11,0 %, se referindo ao teor de sólidos totais do grânulo.

[00156] No exemplo acima, nitrogênio quente de 150°C pode ser substituído por ar quente tendo uma temperatura de 150°C.

II. Fabricação de soluções de pulverização adicionais e granulação por pulverização das mesmas

II.1 Fabricação de solução de pulverização SL.2 e granulação por pulverização

[00157] Um vaso foi carregado com 6,685 kg de uma solução aquosa de (A.1) (40 % em peso) e 315 g de um 45% em peso de solução aquosa de polímero (B.1). A solução SL.2 assim obtida foi agitada e então submetida a granulação por pulverização.

[00158] Para granulação por pulverização, o protocolo de acordo com

I.2 foi seguido, mas com pulverização de SL.2 em vez de SL.1. Grânulo inventivo Gr.2 foi obtido.

II.2 Fabricação de solução de pulverização SL.3 e granulação por pulverização

[00159] Um vaso foi carregado com 6,055 kg de uma solução aquosa de (A.1) (40 % em peso) e 945 g de um 45% em peso de solução aquosa de polímero (B.1). A solução SL.3 assim obtida foi agitada e então submetida a granulação por pulverização.

[00160] Para granulação por pulverização, o protocolo de acordo com I.2 foi seguido, mas com pulverização de SL.3 em vez de SL.1. Grânulo inventivo Gr.3 foi obtido.

[00161] Todos os grânulos inventivos Gr.1, Gr.2 e Gr.3 contêm (A.1) e polímero (B.1) na forma molecularmente dispersa.

II.3: Exemplo comparativo: Fabricação de uma solução de pulverização comparativa e granulação por pulverização da mesma

[00162] Um vaso foi carregado com 7 kg de uma solução aquosa de (A.1) (40 % em peso), mas nenhum polímero (B.1). A solução C-SL.4 assim obtida foi então submetida a granulação por pulverização.

[00163] Para granulação por pulverização, o protocolo de acordo com I.2 foi seguido, mas com pulverização de C-SL.4 em vez de SL.1. Grânulo inventivo C-Gr.4 foi obtido.

III. Testes de armazenamento

[00164] Uma quantidade de 10 g de grânulo inventivo Gr.1 ou Gr.2 ou Gr.3 ou de grânulo comparativo C-Gr.4 foi misturada com 5 g de percarbonato de sódio $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ comercialmente disponível da Reckitt Benckiser. A mistura assim obtida foi preenchida em um recipiente de vidro e armazenada em ar a 35°C e 70% de umidade. 5 minutos depois do início do teste de armazenamento e depois de cada 11 dias, depois de 18 dias e depois de 25, a reflexão difusa foi determinada como remissão e medida com um

espectrofotômetro para determinar a brancura, fabricante: Elrepho da Data Color SF450 abertura LAV 30, que mede o valor b em um comprimento de ondas de 360 a 700nm. Parâmetros adicionais: luz do dia média D65/10°, geometria óptica D0. Uma alta reflexão difusa corresponde a um alto amarelamento da amostra. Os valores de reflexão difusa obtidos são sumarizados na tabela 1.

Tabela 1: Comportamento de amarelamento dos grânulos inventivos e do grânulo comparativo

Depois da reflexão difusa	Gr.1	Gr.2	Gr.3	C-Gr.4
5 minutos	7,5	8,54	8,82	6,44
11 dias	n. d.	n. d.	n. d.	10,42
18 dias	9,65	11,06	9,77	17,75
25 dias	15,72	n.d.	19,31	25,06

n. d.: não determinado

[00165] A reflexão amarelada/difusa é determinada como valor B.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um pó ou um grânulo contendo

(A) na faixa de 80 a 99 % em peso de pelo menos um agente quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e seus respectivos sais de metal alcalino,

(B) na faixa de 1 a 20 % em peso de pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali, o dito homo- ou copolímero (B) tendo um peso molecular médio M_w na faixa de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel e se referindo ao respectivo ácido livre,

porcentagens se referindo ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo,

o dito processo caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de

(a) misturar o pelo menos um agente quelante (A) e o pelo menos um homo- ou copolímero (B) na presença de água, formando uma solução ou lama,

(b) remover a maioria da dita água por secagem por pulverização ou granulação por pulverização usando um gás com uma temperatura de entrada de pelo menos 125°C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que agente quelante (A) é selecionado do sal de tri-sódio de MGDA e do sal de tetra-sódio de GLDA.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito homo- e copolímero (B) é selecionado dos sais de per-sódio de ácido poliacrílico.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o dito homo- e copolímeros (B) são selecionados de copolímeros de ácido (met)acrílico e um comonômero que

suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por molécula.

5. Pó ou grânulo, caracterizado pelo fato de que contém

(A) na faixa de 80 a 99 % em peso de pelo menos um agente quelante selecionado de ácido metil glicina diacético (MGDA) e diacetato de ácido glutâmico (GLDA) e seus respectivos sais de metal alcalino,

(B) na faixa de 1 a 20 % em peso de pelo menos um homo- ou copolímero de ácido (met)acrílico, parcial ou completamente neutralizado com álcali, o dito homo- ou copolímero (B) tendo um peso molecular médio M_w na faixa de 1.200 a 30.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel e se referindo ao respectivo ácido livre,

na forma molecularmente dispersa, porcentagens se referindo ao teor de sólidos do dito pó ou grânulo.

6. Pó ou grânulo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que tem um teor de umidade residual na faixa de 1 a 20 % em peso.

7. Pó ou grânulo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que tem um diâmetro médio na faixa de pós com um diâmetro de partícula médio na faixa de 1 μm a menos que 0,1 mm e de grânulos com um diâmetro de partícula médio na faixa de 0,1 mm a 2 mm.

8. Pó ou grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizado pelo fato de que o agente quelante (A) é selecionado do sal de tri-sódio de MGDA e do sal de tetra-sódio de GLDA.

9. Pó ou grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, caracterizado pelo fato de que o dito homo- e copolímero (B) é selecionado dos sais de per-sódio de ácido poliacrílico.

10. Pó ou grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, caracterizado pelo fato de que os ditos homo- e copolímeros (B) são selecionados de copolímeros de ácido (met)acrílico e um comonômero que suporta pelo menos um grupo de ácido sulfônico por

molécula.

11. Uso de um pó ou um grânulo como definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 10, caracterizado pelo fato de que é para a fabricação de um agente de limpeza para fibras ou superfícies duras em que o dito agente de limpeza contém pelo menos um composto peróxi.

12. Uso de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto peróxi é selecionado de percarbonatos, persulfatos e perboratos.

13. Agente de limpeza, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos um composto peróxi e pelo menos um pó ou grânulo como definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 10.