(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 983 001**

(51) Int. Cl.:

C11D 11/02 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2019 PCT/EP2019/060638**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2019 WO19211170**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2019 E 19719520 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024 EP 3788128**

(54) Título: **Gránulos o polvos y procedimiento para su fabricación**

(30) Prioridad:

04.05.2018 EP 18170869

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

REINOSO GARCIA, MARTA;
DETERING, JUERGEN;
SUELING, CARSTEN;
SCHMIDT, KATI;
MUELLER, MICHAEL KLEMENS;
TUERKOGLU, GAZI y
SCHMIDT, THOMAS

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Gránulos o polvos y procedimiento para su fabricación

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar gránulos o polvos en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

(a) proporcionar una solución acuosa o suspensión de

(A) al menos un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a)

$$[CH_3\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{3-x}H_x \qquad (I\ a)$$

en la que M se selecciona entre cationes de metales alcalinos y amonio, iguales o diferentes, y x está en el intervalo de 0,01 a 1,0,
o (I b)

$$[OOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{4-x}H_x \qquad (I\ b)$$

en la que M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está comprendida entre 0,01 y 2,0
y

(B) al menos un polímero seleccionado entre

(B1) poliaspartatos con un peso molecular medio M_w comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol, y
(B2) copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(α) al menos un éster de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, y
(β) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contenga N,

y

(b) secado por pulverización o granulación de dicha solución o suspensión,

en los que los gránulos tienen un diámetro medio de partícula (D50) comprendido entre 0,1 mm y 2 mm y los polvos entre 1 µm y menos de 0,1 mm.

Además, la presente invención se refiere a los respectivos polvos y gránulos, y a su uso.

Los agentes quelantes del tipo aminopolicarboxilato tales como el ácido metilglicina diacético (MGDA) y el ácido glutámico diacético (GLDA) y sus respectivas sales de metales alcalinos son secuestrantes útiles para los iones de metales alcalinotérreos tales como el Ca^{2+} y el Mg^{2+}. Diversos aminopolicarboxilatos muestran una buena biodegradabilidad y son, de este modo, respetuosos con el medio ambiente. Por ello, se recomiendan y utilizan para diversos fines, tales como detergentes para ropa y para formulaciones de lavado automático de vajilla (ADW), en particular para los denominados detergentes para ropa sin fosfatos y formulaciones ADW sin fosfatos.

Dependiendo del tipo de producto -productos líquidos para el cuidado del hogar y de los tejidos frente a productos sólidos para el cuidado del hogar y de los tejidos- y del proceso de fabricación de los productos sólidos para el cuidado del hogar y de los tejidos, los fabricantes de productos para el cuidado del hogar y de los tejidos puede ser preferente manejar soluciones de aminopolicarboxilatos o aminopolicarboxilatos sólidos, por ejemplo para el secado por pulverización conjunta o la mezcla sólida. Los polvos y gránulos de aminopolicarboxilatos pueden enviarse de forma económica debido a su alto contenido en ingredientes activos que va acompañado de un bajo contenido en agua. Por lo tanto, los procesos convenientes para proporcionar gránulos siguen siendo de gran interés comercial.

Sin embargo, especialmente en presencia de agentes blanqueadores a base de peróxidos inorgánicos, a veces pueden observarse deficiencias. Especialmente en almacenamiento prolongado, como varios meses en verano, puede observarse amarilleamiento o incluso formación de manchas marrones en las composiciones detergentes. Dicha coloración es comercialmente poco atractiva porque puede sugerir que la calidad de la composición detergente respectiva puede haberse deteriorado.

Un procedimiento para lograr una estabilidad mejorada es una co-granulación con polímeros tales como el ácido poliacrílico, véase, por ejemplo, el documento WO 2015/121170. Los documentos EP3138895 A1 y WO2017/220308 A1 desvelan además gránulos producidos por secado por atomización de una suspensión acuosa que comprende un agente quelante de tipo aminopolicarboxilato, tal como el ácido metilglicina diacético (MGDA) o el diacetato de ácido glutámico (GLDA), y un (co)polímero.

Sin embargo, se ha observado que, en determinados casos, esta granulación o pulverización conjunta puede provocar la coloración de los polvos o gránulos resultantes. En otros casos, esta granulación o pulverización conjunta puede provocar el deterioro de las propiedades del constructor.

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un componente constructor sólido para formulaciones de limpieza que evite las deficiencias anteriores. Otro objeto era proporcionar un proceso para fabricar un componente constructor sólido para formulaciones de limpieza que evitara las deficiencias mencionadas. Otro objeto era proporcionar aplicaciones.

En consecuencia, se han encontrado el proceso y los gránulos y polvos definidos al principio, en adelante en la presente memoria también denominados proceso inventivo y gránulos y polvos inventivos, respectivamente.

El término "gránulo" en el contexto de la presente invención se refiere a materiales en partículas que son sólidos a temperatura ambiente y que preferentemente tienen un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm, preferentemente de 0,4 mm a 1,25 mm, incluso más preferentemente de 400 µm a 1 mm. El diámetro medio de las partículas de los gránulos inventivos puede determinarse, por ejemplo, por procedimientos ópticos o, preferentemente, por procedimientos de tamizado. Los tamices utilizados pueden tener una malla en el intervalo de 60 a 3.000 µm.

El término "polvos" en el contexto de la presente invención se refiere a materiales particulados que preferentemente tienen un diámetro medio de partícula en el intervalo de 1 µm a menos de 0,1 mm. El diámetro medio de las partículas de los polvos inventivos puede determinarse, por ejemplo, por medio de procedimientos de difracción LASER, por ejemplo con el aparato Malvern, y se refiere a la media volumétrica. Los gránulos inventivos son materiales en partículas que son sólidos a temperatura ambiente y que preferentemente tienen un diámetro medio de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm, preferentemente de 0,75 mm a 1,25 mm. El diámetro medio de las partículas de los gránulos inventivos puede determinarse, por ejemplo, por medio de procedimientos ópticos o, preferentemente, de tamizado. Los tamices utilizados pueden tener una malla en el intervalo de 60 a 1.250 µm.

El procedimiento inventivo comprende dos etapas, la etapa (a) y la etapa (b).

La etapa (a) incluye proporcionar una solución acuosa o suspensión acuosa de un agente quelante (A), a saber, al menos un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a)

$$[CH_3\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{3-x}H_x \qquad \text{(I a)}$$

en la que M se selecciona entre cationes de amonio y metales alcalinos, iguales o diferentes, por ejemplo cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y combinaciones de al menos dos de los anteriores. El amonio puede estar sustituido con alquilo, pero es preferente el amonio no sustituido NH_4^+ . Los ejemplos preferentes de cationes de metales alcalinos son sodio y potasio y combinaciones de sodio y potasio y, de forma aún más preferente en el compuesto de acuerdo con la fórmula general (I a) todos los M son iguales y todos son Na;

y x en la fórmula (I a) está en el intervalo de 0,01 a 1,0, preferentemente de 0,015 a 0,2,
o (I b)

$$[OOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{4-x}H_x \qquad \text{(I b)}$$

en la que M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está en el intervalo de 0,01 a 2,0, preferentemente de 0,015 a 1,0.

En una realización de la presente invención, dicha solución acuosa o suspensión contiene una combinación de al menos dos de los anteriores, por ejemplo una combinación de agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a) y un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I b).

Son preferentes los agentes quelantes de acuerdo con la fórmula general (I a).

Aún más preferente en el compuesto de acuerdo con la fórmula general (I b), todos los M son iguales y todos son Na,

En una realización de la presente invención, el compuesto de acuerdo con la fórmula general (I a) se selecciona de al menos una sal de amonio o metal alcalino de MGDA racémico y de sales de amonio y metal alcalino de mezclas de L- y D-enantiómeros según la fórmula (I), conteniendo dicha mezcla predominantemente el L-isómero respectivo con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo de 5 a 99%, preferentemente de 5 a 95%, más preferentemente de 10 a 75% y aún más preferentemente de 10 a 66%.

En una realización de la presente invención, el compuesto de acuerdo con la fórmula general (I b) se selecciona de al menos una sal de metal alcalino de una mezcla de enantiómeros L- y D- de acuerdo con la fórmula (I b), dicha mezcla conteniendo la mezcla racémica o preferentemente predominantemente el isómero L respectivo, por ejemplo con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo de 5 a 99%, preferentemente 15 a 95%.

El exceso enantiomérico del compuesto de acuerdo con la fórmula general (I a) puede determinarse midiendo la polarización (polarimetría) o preferentemente por cromatografía, por ejemplo por HPLC con una columna quiral, por ejemplo con una o más ciclodextrinas como fase inmovilizada o con una fase estacionaria quiral de concepto de intercambio de ligando (Pirkle-brush). Es preferente la determinación del ee por HPLC con una amina ópticamente activa inmovilizada, tal como la D-penicilamina, en presencia de una sal de cobre(II). El exceso enantiomérico del

compuesto de acuerdo con las sales de fórmula general (I b) puede determinarse midiendo la polarización (polarimetría).

En una realización de la presente invención, el compuesto de acuerdo con las fórmulas generales (I a) o (I b) puede contener una o más impurezas que pueden resultar de la síntesis de los respectivos agentes quelantes (A). Dichas impurezas pueden ser ácido propiónico, ácido láctico, glutamato, alanina, ácido nitrilotriacético (NTA) o similares y sus respectivas sales de metales alcalinos. Estas impurezas suelen estar presentes en cantidades pequeñas. "Cantidades menores" en este contexto se refieren a un total de 0,1 a 5% en peso, refiriéndose a la sal de metal alcalino del compuesto de acuerdo con las fórmulas generales (I a) o (I b), respectivamente, preferentemente hasta 2,5% en peso.

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) puede contener en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso de una o más impurezas ópticamente inactivas, seleccionándose al menos una de las impurezas entre ácido iminodiacético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido acético y sus respectivas sales de metal alcalino o mono-, di- o triamonio. En una realización de la presente invención, las mezclas inventivas pueden contener menos del 0,2 % en peso de ácido nitrilotriacético (NTA), preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso. Los porcentajes se refieren al total de agentes quelantes (A).

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) puede contener en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso de una o más impurezas ópticamente activas.1 a 10 % en peso de una o más impurezas ópticamente activas, seleccionándose al menos una de las impurezas entre L-carboximetilalanina y sus respectivas sales mono o dialcali metálicas, ácido L-carboximetilglutámico y sus respectivas sales di o trialcali metálicas, y mono o diamidas ópticamente activas que resultan de una saponificación incompleta durante la síntesis de los agentes quelantes (A). Preferentemente, la cantidad de impurezas ópticamente activas se encuentra en el intervalo del 0,2 al 10 % en peso, referido a la suma de agentes quelantes (A). Aún más preferentemente, la cantidad de impurezas ópticamente activas está en el intervalo del 1 al 7 % en peso.

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) puede contener cantidades menores de cationes distintos del metal alcalino o el amonio. Por tanto, es posible que cantidades menores, tales como del 0,01 al 5 % en moles del agente quelante total, en base al anión, contengan cationes de metales alcalinotérreos tales como Mg^{2+} o Ca^{2+}, o iones de metales de transición tales como cationes Fe^{2+} o Fe^{3+}.

El agente quelante (A) puede suministrarse como solución acuosa o como suspensión acuosa, en conjunto también denominado medio acuoso.

La fabricación de agentes quelantes (A) es conocida *per se.* Los agentes quelantes de acuerdo con la fórmula general (I a) pueden sintetizarse, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 2016/180664.

En una realización de la presente invención, dicha suspensión o solución acuosa proporcionada en la etapa (a) tiene una concentración de agente quelante (A) en el intervalo de 30 a 65% en peso.

En una realización de la presente invención, en la que el polímero (B) se selecciona a partir de poliaspartatos (B1), dicho medio acuoso contiene en el intervalo de 2 a 50 % en peso de agente quelante (A), preferentemente de 5 a 45 % en peso, más preferentemente de 10 a 40 % en peso.

En una realización de la presente invención, en la que el polímero (B) se selecciona a partir de copolímeros (B2), dicho medio acuoso contiene en el intervalo de 30 a 75 % en peso de agente quelante (A), preferentemente de 35 a 70 % en peso, más preferentemente de 40 a 60 % en peso.

Medio acuoso se refiere a los medios en los que el disolvente es esencialmente agua. En una realización, en dicho medio acuoso el agua es el único disolvente. En otras realizaciones, se utilizan como medio acuoso mezclas de agua con uno o más disolventes miscibles en agua. El término disolvente miscible en agua se refiere a disolventes orgánicos que son miscibles con agua a temperatura ambiente sin separación de fases. Algunos ejemplos son el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el isopropanol y el dietilenglicol. Preferentemente, al menos el 50 % en volumen del medio acuoso respectivo es agua, refiriéndose al disolvente.

En una realización de la presente invención, el medio acuoso que contiene el agente quelante (A) contiene al menos una sal básica inorgánica seleccionada entre (hidrógeno)carbonatos de metales alcalinos. Los ejemplos preferentes son el carbonato sódico, el carbonato potásico, el bicarbonato potásico y el bicarbonato sódico, por ejemplo del 0,1 al 1,5 % en peso, especialmente el carbonato sódico.

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) contiene uno o más subproductos resultantes de la saponificación incompleta del intermedio respectivo de la síntesis del agente quelante (A). Esta saponificación incompleta puede dar lugar, por ejemplo, a la formación de grupos amido en lugar de grupos carboxilato en el agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a) o (I b).

La lechada acuosa o solución acuosa proporcionada en la etapa (a) comprende además al menos un polímero (B) Dicho polímero (B) se selecciona entre

(B1) poliaspartatos con un peso molecular medio M_w comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol, y

(B2) copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(α) al menos un éster de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, en lo sucesivo también denominado comonómero (α), y

(β) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contenga N, en lo sucesivo también denominado comonómero (β). Los comonómeros (β) preferidos son monómeros etilénicamente insaturados que contienen N con la denominada carga catiónica permanente, es decir, comonómeros que son catiónicos independientemente del valor de pH.

El polímero (B2) también puede denominarse copolímero (B2).

En una realización de la presente invención, los poliaspartatos (B1) se utilizan como sales, parcial o totalmente neutralizadas, de ácido poliaspártico, preferentemente como sales de metales alcalinos, por ejemplo como sales de sodio o potasio o combinaciones de sales de sodio y potasio, y aún más preferentemente como sales de sodio.

Se han desarrollado tres procedimientos principales para la producción de poliaspartatos (B1) y especialmente de sus sales de metales alcalinos:

(1) Policondensación térmica del ácido aspártico seguida de hidrólisis alcalina de la polisuccinimida intermedia;
(2) Policondensación térmica del ácido aspártico en presencia de un catalizador ácido, tal como el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico o el ácido metanosulfónico, seguida de una hidrólisis alcalina de la polisuccinimida intermedia;
(3) Polimerización de anhídrido de ácido maleico en presencia de amoníaco o sales de amonio seguida de hidrólisis alcalina de la polisuccinimida intermedia.

Independientemente de la ruta de síntesis, la polisuccinimida intermedia se hidroliza por medio de, por ejemplo, hidróxido de metal alcalino, a fin de obtener una solución acuosa de poliaspartato. La acidificación de la solución de poliaspartato con ácidos minerales tales como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico puede producir el ácido poliaspártico libre.

El peso molecular preferente M_w del poliaspartato (B1) utilizado de acuerdo con la presente invención está en el intervalo de 1.000 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 1.500 a 15.000 g/mol y particularmente preferentemente de 2.000 a 10.000 g/mol. El peso molecular de los poliaspartatos (B1) se determina preferentemente como sal sódica, totalmente neutralizada. El peso molecular de los poliaspartatos (B1) se determina preferentemente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en un tampón TRIS 0,08 mol/l a un valor de pH de 7,0, que contiene además 0,15 M NaCl y 0,07 M NaN_3. TRIS significa tris(hidroxilmetil)aminometano.

El poliaspartato (B1) puede basarse en ácido L- o D- o D,L-aspártico o ácido L-aspártico parcialmente racemizado. Se utiliza preferentemente ácido L-aspártico.

El copolímero (B2) se describe con más detalle a continuación. El copolímero (B2) contiene, en forma copolimerizada, al menos un comonómero (α) y al menos un comonómero (β).

Ejemplos de comonómeros (α) son ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo

$$CH_2=C(R^1)\text{-}CO\text{-}O\text{-}R^2$$

en la que R^1 es de hidrógeno y metilo,

y R^2 se selecciona entre

C_1-C_4-alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, y tert.-butilo, y combinaciones de al menos dos de los anteriores, preferentes son metilo y etilo y combinaciones de los mismos, y aún más preferente C_1-C_4-alquilo es metilo,

2-hidroxietilo y 3-hidroxipropilo, y

$(AO)_yH$ or $(AO)_y$-C_1-C_4-alquilo estando y en el intervalo de 1 a 100 y AO se selecciona de entre óxidos deC_2-C_4-alquileno, idénticos o diferentes, preferentemente seleccionados de entre CH_2-CH_2-O, $(CH_2)_3$-O, $(CH_2)_4$-O, $CH_2CH(CH_3)$-O, $CH(CH_3)$-CH_2-O- and $CH_2CH(n\text{-}C_3H_7)$-O. El ejemplo más preferente de AO es AO is CH_2-CH_2-O ("EO").

Una combinación preferente de óxido de etileno y óxido de propileno es PO-$(EO)_{y-1}$.

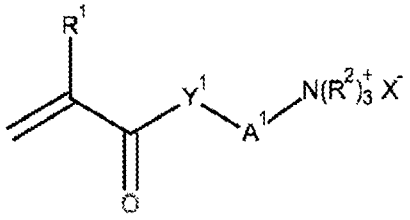
La variable y está en el intervalo de 1 a 100, preferentemente de 3 a 70, más preferentemente de 5 a 50. La variable y debe entenderse como número medio, preferentemente como número medio.

Ejemplos preferentes son el (me)acrilato de metilo, el (me)acrilato de etilo y el (me)acrilato de 2-hidroxietilo.

En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) comprende una combinación de al menos dos de los comonómeros anteriores.

Ejemplos de comonómeros (β) son monómeros que llevan un grupo amida, un grupo dialquilamino, un grupo trialquilamonio, un grupo piridinio, un grupo pirrolidinio, un grupo imidazolinio y compuestos di-C_1-C_4-alquil-dialilo.

Son preferentess los compuestos de las fórmulas (β.1) a (β.5) siguientes



(β.1)

en las que

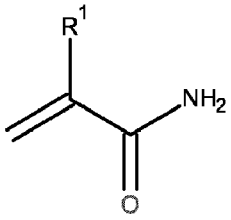
R^1 es hidrógeno o metilo,

Y^1 es oxígeno o N-H,

A^1 se selecciona entre C_2-C_4-alquileno, por ejemplo-CH_2-CH_2-, -$(CH_2)_3$-o -$(CH_2)_4$-. Son preferentes CH_2-CH_2- y -$(CH_2)_3$-.

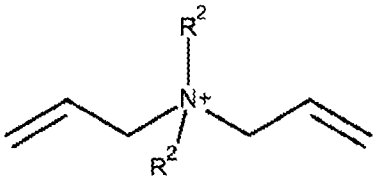
R^2 son diferentes o preferentemente iguales y se seleccionan entre bencilo y n-C_1-C_4-alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, preferentemente son iguales y todos metilo.

X- se selecciona de haluro, por ejemplo yoduro, bromuro y en particular cloruro, también de sulfato y sulfato de mono-C_1-C_4-alquilo. Ejemplos de sulfato de mono-C_1-C_4-alquilo son sulfato de metilo, sulfato de etilo, sulfato de isopropilo y sulfato de n-butilo, preferentemente sulfato de metilo y sulfato de etilo. Si X- se selecciona como sulfato, entonces X- es un medio equivalente de sulfato.



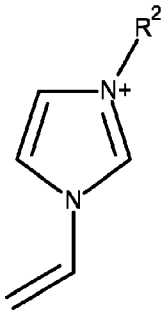
(β.2)

En los comonómeros de acuerdo con la fórmula general (β.2), R^1 se selecciona entre hidrógeno y metilo.

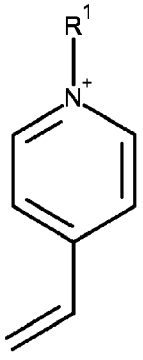


(β.3)

En los comonómeros de acuerdo con la fórmula general (β.3), R^2 son diferentes o preferentemente iguales y seleccionados entre n-C_1-C_4-alquilo, preferentemente son iguales y ambos metilo.



(β.4)



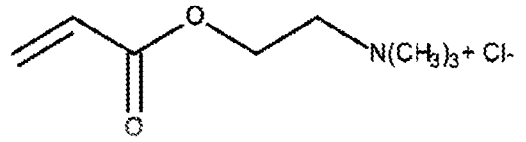
(β.5)

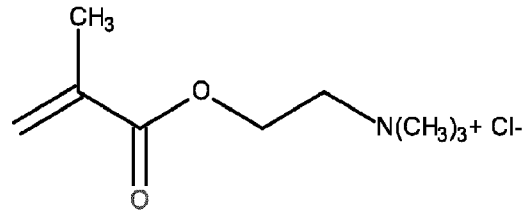
En los comonómeros según las fórmulas generales (β.4) y (β.5), R^1 y R^2 se definen como arriba, o son bencilo. Los posibles contraiones son los haluros, por ejemplo el cloruro, y el metilsulfato.

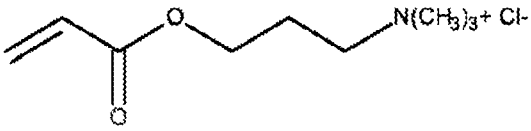
Otro ejemplo preferido de comonómero (β) son las N-vinil-amidas, por ejemplo N-vinil-formamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona ("NVP"), N-vinilcaprolactama y N-vinilpiperidona.

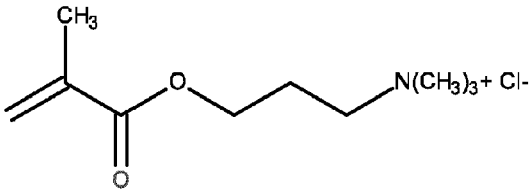
En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) comprende una combinación de al menos dos de los anteriores comonómeros (β) en forma copolimerizada.

Los comonómeros (β) preferentes se seleccionan entre los que tienen una carga catiónica permanente. Son preferentes especialmente los siguientes comonómeros.









El copolímero (B2) puede contener uno o más comonómeros adicionales (γ), por ejemplo ácido (met)acrílico o sus respectivas sales de metales alcalinos, estireno, metilviniléter, etilviniléter, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acetato de alilo, n-butirato de vinilo y 2-etilhexanoato de vinilo.

En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) comprende comonómero(s) (α) y comonómero(s) (β) en una relación en peso en el intervalo de 50:1 a 1:4, preferentemente 10:1 a 1:4. 1:3.5.
En realizaciones del copolímero (B2) en las que uno o más comonómeros (γ) están presentes en forma copolimerizada, la relación en peso de (γ)/[(α) + (β)] está en el intervalo de 1:1000 a 1:10.

Los comonómeros (α) y (β) pueden disponerse en el copolímero (B2) de cualquier manera, por ejemplo estadísticamente, en bloque, o el polímero (B2) puede ser un copolímero de injerto. En una realización preferente, los copolímeros (B2) son copolímeros aleatorios.

En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 2.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 3.000 a 175.000 g/mol y preferentemente de 5.000 a 150.000 g/mol. El peso molecular medio M_w, así como el M_n, pueden determinarse por medio de cromatografía de exclusión por tamaño ("SEC") en ácido trifluoracético al 0,1 % en peso en agua destilada. Para la calibración, puede utilizarse un patrón de poli(2-vinilpiridina), PSS (Alemania).

En una realización de la presente invención, el polímero (B) tiene una polidispersidad M_w/M_n en el intervalo de 1,1 a 6,0, preferentemente de 1,3 a 4,5, incluso más preferentemente de 1,5 a 3,5.

A simple vista, las soluciones proporcionadas en la etapa (a), como las soluciones acuosas, no contienen precipitados. Las soluciones acuosas en el contexto de la presente invención pueden contener algún disolvente orgánico, por ejemplo del 0,1 al 20 % en volumen, referido a toda la fase continua. En una realización preferente, las soluciones acuosas no contienen cantidades significativas de disolvente orgánico. Los lodos proporcionados en la etapa (a) contienen precipitados.

La fase líquida de las soluciones proporcionadas en la etapa (a) también puede comprender una o más sales inorgánicas disueltas en la fase líquida, por ejemplo bicarbonato de metal alcalino, sulfato de metal alcalino o haluro de metal alcalino o una combinación de al menos dos de los anteriores.

En una realización de la presente invención, dicha solución acuosa o lechada acuosa de acuerdo con la etapa (a) tiene un valor de pH en el intervalo de 8 a 11, preferentemente de 9 a 10. El valor del pH se determina a temperatura ambiente.

La lechada acuosa o solución acuosa de acuerdo con la etapa (a) puede tener una temperatura en el intervalo de 15 a 95°C, preferentemente de 20 a 90°C y aún más preferentemente de 50 a 90°C.

En una realización de la presente invención, la relación en peso de agente(s) quelante(s) (A) a polímero (B) está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

Preferentemente, la proporción en peso de agente(s) quelante(s) (A) a poliaspartato (B1) está en el intervalo de 40:1 a 1:10, preferentemente de 20:1 a 1:8, más preferentemente de 10:1 a 1:5 e incluso más preferentemente de 4:1 a 1:4.

Preferentemente, la proporción en peso de agente(s) quelante(s) (A) con respecto al copolímero (B2) está en el intervalo de 100:1 a 10:1, incluso más preferentemente de 75:1 a 20:1.

En la etapa (b) del procedimiento inventivo, la suspensión o -preferentemente- la solución acuosa obtenida en la etapa (a) se granula por pulverización, por ejemplo con una temperatura de entrada del gas de al menos 120°C, o se seca por pulverización.

El secado por pulverización puede realizarse preferentemente en un secador por pulverización, por ejemplo una cámara de pulverización o una torre de pulverización. Una solución o lechada según la etapa (a) con una temperatura preferentemente superior a 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 de gas caliente, por ejemplo nitrógeno o aire, convirtiéndose la solución o lechada en gotas y vaporizándose el agua. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida entre 125 y 350°C.

El segundo secador por pulverización se carga con un lecho fluidizado con sólidos procedentes del primer secador por pulverización y la solución o suspensión obtenida según la etapa anterior se pulveriza sobre o dentro del lecho fluidizado, junto con una corriente de entrada de gas caliente. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida entre 125 y 350°C, preferentemente entre 160 y 220°C.

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

La granulación por pulverización puede realizarse en un lecho fluidizado o en un lecho con surtidor.

En el curso de la etapa (b), dicha suspensión acuosa o solución acuosa se introduce en una torre de pulverización o granulador de pulverización. Un granulador por pulverización suele contener un lecho fluidizado, que en el contexto de la presente invención es un lecho fluidizado de agente quelante (A), preferentemente en su estado cristalino o al menos parcialmente cristalino. En una realización de la presente invención, el lecho fluidizado puede tener una temperatura en el intervalo de 80 a 150°C, preferentemente de 85 a 110°C.

La pulverización se realiza a través de una o más boquillas por torre de pulverización o granulador de pulverización. Las boquillas adecuadas son, por ejemplo, atomizadores de tambor giratorio de alta presión, atomizadores giratorios, boquillas de tres fluidos, boquillas de un solo fluido y boquillas de dos fluidos, siendo preferentes las boquillas de un solo fluido y las boquillas de dos fluidos. El primer fluido es el lodo acuoso o la solución acuosa, respectivamente, el segundo fluido es gas caliente comprimido, también denominado corriente de entrada de gas caliente, por ejemplo con una presión de 1,1 a 7 bar. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida entre al menos 125°C y 250°C, preferentemente entre 150°C y 250°C, y aún más preferentemente entre 160°C y 220°C.

En el curso de la etapa (b), dicha suspensión acuosa o solución acuosa se introduce en forma de gotitas. En una realización de la presente invención, las gotitas formadas durante la granulación por pulverización o el secado por pulverización tienen un diámetro medio en el intervalo de 10 a 500 µm, preferentemente de 20 a 180 µm, incluso más preferentemente de 30 a 100 µm.

En una realización de la presente invención, el gas de salida de la torre de pulverización o del granulador de pulverización, respectivamente, puede tener una temperatura comprendida entre 40 y 140°C, preferentemente entre 80 y 110°C, pero en cualquier caso más fría que la corriente de gas caliente. Preferentemente, la temperatura del gas de salida del recipiente de secado y la temperatura del producto sólido presente en el recipiente de secado son idénticas.

En una realización de la presente invención, la presión en la torre de pulverización o granulador de pulverización en el paso (b) es la presión normal ± 100 mbar, preferentemente la presión normal ± 20 mbar, por ejemplo un mbar menos que la presión normal.

En una realización de la presente invención, especialmente en un proceso para fabricar un gránulo inventivo, el tiempo de residencia medio del agente quelante (A) en la etapa (b) está en el intervalo de 2 minutos a 4 horas, preferentemente de 30 minutos a 2 horas.

En otra realización de la presente invención, la granulación por pulverización se lleva a cabo realizando dos o más procesos 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 lleva a cabo un proceso de secado por pulverización de la siguiente manera.

El secado por pulverización puede realizarse preferentemente en un secador por pulverización, por ejemplo una cámara de pulverización o una torre de pulverización. Una lechada o solución acuosa con una temperatura preferentemente superior a 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 de gas caliente, por ejemplo nitrógeno o aire, convirtiéndose la solución o lechada en gotitas y vaporizándose el agua. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida entre 125 y 350°C. El segundo secador por pulverización se carga con un lecho fluidizado con sólidos procedentes del primer secador por pulverización y la solución o suspensión obtenida de acuerdo con la etapa anterior se pulveriza sobre o dentro del lecho fluidizado, junto con una corriente de entrada de gas caliente. La corriente de entrada de gas caliente puede tener una temperatura comprendida entre 125 y 350°C, preferentemente entre 160 y 220°C.

En las realizaciones en las que se utiliza una suspensión envejecida, dicho envejecimiento puede durar entre 2 y 24 horas a una temperatura preferentemente superior a la temperatura ambiente.

En el curso de la etapa (a), se elimina la mayor parte del agua. La mayor parte del agua significará que queda un contenido de humedad residual de 0,1 a 20% en peso, referido al polvo o gránulo. En las realizaciones que parten de una solución, en la etapa (a) se elimina aproximadamente del 51 al 75% en peso del agua presente en la solución acuosa.

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

En las realizaciones en las que se utiliza una solución envejecida, dicho envejecimiento puede durar entre 2 y 24 horas a una temperatura preferentemente superior a la temperatura ambiente.

En el curso de la etapa (b), se elimina la mayor parte del agua de la solución acuosa o lechada proporcionada en la etapa (a). Por mayoría de agua se entenderá que queda un contenido de humedad residual preferentemente del 5 al 15% en peso, referido al gránulo. Preferentemente, en la etapa (b) se elimina entre el 51 y el 75% en peso del agua presente en la solución acuosa.

En algunas realizaciones de la presente invención, el proceso inventivo puede comprender una o más etapas adicionales. Dicha(s) etapa(s) adicional(es) puede(n) realizarse entre la etapa (a) y la etapa (b) o durante la etapa (b) o después de la etapa (b). Ejemplos de estas etapas adicionales son el tamizado y las etapas posteriores al secado, a veces también denominadas postratamiento térmico, preferentemente después de la etapa b). El postratamiento térmico puede realizarse en una estufa de secado, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C, o con vapor caliente, preferentemente entre 100 y 160°C. Otras etapas -opcionales- son las etapas de preconcentración entre la etapa a) y la etapa b).

Ejemplos de etapas opcionales adicionales durante la etapa (b) son la eliminación de finos, la eliminación de partículas demasiado grandes, los llamados "excesos", el reciclado de finos, y la molienda y reciclado de dichos excesos molidos.

Por ejemplo, los finos pueden definirse como partículas con un diámetro máximo de 150 µm o menos y generadas durante la etapa (b), por ejemplo de 1 a 150 µm. Los llamados grumos pueden tener un diámetro mínimo de 1 mm o más, por ejemplo de 1 mm a 5 mm. Estos grumos pueden retirarse del granulador pulverizador y molerse hasta un diámetro máximo de partícula de 500 µm, preferentemente hasta un diámetro máximo de partícula de 400 µm. La molienda puede realizarse en cualquier tipo de molinos. Ejemplos de molinos especialmente útiles son los molinos de chorro, los molinos de pernos y las máquinas de atornillar (en alemán: Stiftmühlen). Otros ejemplos son los molinos de rodillos y los molinos de bolas. Después, los finos y los grumos molidos se devuelven al granulador de pulverización.

En una realización de la presente invención, una parte del 1 al 15% de los finos y del 1 al 40% de los grumos molidos se devuelven al granulador, porcentajes referidos al gránulo total.

Realizando el proceso inventivo, se obtienen gránulos o polvos que presentan excelentes propiedades de rendimiento, especialmente con respecto al amarilleamiento, por ejemplo a la estabilidad del percarbonato y a la estabilidad de los

comprimidos. En particular, dicho gránulo o polvo muestra una baja tendencia a amarillear o incluso a formar motas parduscas.

Sin querer atarnos a ninguna teoría, suponemos que las soluciones fuertemente básicas de MGDA o GLDA pueden provocar un deterioro del polímero (B).

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

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

El/los aditivo(s) (C) puede(n) representar del 0,1 al 5 % en peso, referido a la suma del agente quelante (A) y del polímero (B).

Preferentemente, no se emplea ningún aditivo (C) en la etapa (b).

Una o más etapas adicionales (c) pueden realizarse en cualquier etapa de las pruebas inventivas, preferentemente después de la etapa (b). De este modo, es posible realizar una etapa de tamizado (c) para eliminar los grumos del polvo o gránulo. También es posible una etapa posterior al secado (c). La clasificación por aire puede realizarse durante o después de la etapa b) para eliminar los finos.

Los finos, especialmente aquellos con un diámetro inferior a 50 µm, pueden deteriorar el comportamiento de fluidez de los polvos o gránulos obtenidos de acuerdo con el procedimiento inventivo. Sin embargo, los finos amorfos o preferentemente cristalinos pueden devolverse al recipiente o recipientes de pulverización como semilla para la cristalización. Los grumos pueden eliminarse y volver a disolverse en agua o molerse y utilizarse como semilla para la cristalización en el recipiente o recipientes de pulverización.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a polvos y gránulos, en lo sucesivo también denominados polvos inventivos y gránulos inventivos, respectivamente. Los gránulos y polvos inventivos contienen

(A) al menos un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a)

$$[CH_3\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{3-x}H_x \qquad \text{(I a)}$$

en la que M se selecciona entre cationes de metales alcalinos y amonio, iguales o diferentes, por ejemplo cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, y combinaciones de al menos dos de los anteriores. El amonio puede estar sustituido con alquilo, pero es preferente el amonio no sustituido NH_4^+ . Los ejemplos preferentes de cationes de metales alcalinos son sodio y potasio y combinaciones de sodio y potasio y, de forma aún más preferente en el compuesto de acuerdo con la fórmula general (I a) y (I b), todos los M son iguales y todos son Na.

La variable x en la fórmula (I a) está en el intervalo de 0,01 a 1,0, preferentemente de 0,015 a 0,2.

En otra realización de la presente invención, los gránulos o polvos inventivos contienen un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I b)

$$[OOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{4-x}H_x \qquad \text{(I b)}$$

en la que M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está en el intervalo de 0,01 a 2,0, preferentemente de 0,015 a 1,0.

En una realización de la presente invención, los gránulos o polvos inventivos contienen una combinación de al menos dos de los anteriores, por ejemplo una combinación de agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a) y un agente quelante según la fórmula general (I b).

Son preferentes los agentes quelantes de acuerdo con la fórmula general (I a).

En una realización de la presente invención, cantidades menores del agente quelante (A) pueden llevar un catión distinto del metal alcalino. De este modo, es posible que cantidades menores, tales como del 0,01 al 5 % en moles del agente quelante total (A), contengan cationes de metales alcalinotérreos tales como Mg^{2+} o Ca^{2+}, o un catión Fe^{2+} o Fe^{3+}.

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, dichas impurezas pueden seleccionarse entre propionato de metales alcalinos, ácido láctico, alanina o similares. Estas impurezas suelen estar presentes en cantidades pequeñas. "Cantidades pequeñas", en este contexto, se refiere a un total del 0,1 al 1 % en peso, con respecto al agente quelante (A). En el contexto de la presente invención, estas cantidades pequeñas se desprecian al determinar la composición del polvo inventivo o del gránulo inventivo, respectivamente.

En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) contiene uno o más subproductos resultantes de la saponificación incompleta del intermedio respectivo de la síntesis del agente quelante (A). Esta saponificación incompleta puede dar lugar, por ejemplo, a la formación de grupos amido en lugar de grupos carboxilato en el agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a) o (I b).

Además, los gránulos o polvos inventivos contienen

(B) al menos un polímero seleccionado entre

(B1) poliaspartatos con un peso molecular medio M_w comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol, y
(B2) copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(α) al menos un éster de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, y
(β) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contenga N.

En una realización de la presente invención, los poliaspartatos (B1) se utilizan como sales, parcial o totalmente neutralizadas, de ácido poliaspártico, preferentemente como sales de metales alcalinos, por ejemplo como sales de sodio o potasio o combinaciones de sales de sodio y potasio, y aún más preferentemente como sales de sodio.

El peso molecular preferente del poliaspartato (B1) utilizado de acuerdo con la presente invención está en el intervalo de 1.000 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 1.500 a 15.000 g/mol y particularmente preferentemente de 2.000 a 10.000 g/mol. El peso molecular del poliaspartato (B1) se determina preferentemente como sal sódica, totalmente neutralizada. El peso molecular del poliaspartato (B1) se determina preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un tampón TRIS 0,08 mol/l a un valor de pH de 7,0, que contiene además 0,15 M NaCl y 0,07 M NaN_3. TRIS significa tris(hidroilmetil)aminometano.

El poliaspartato (B1) puede basarse en ácido L- o D- o D,L-aspártico o ácido L-aspártico parcialmente racemizado. Se utiliza preferentemente ácido L-aspártico.

El copolímero (B2) se describe con más detalle a continuación. El copolímero (B2) contiene, en forma copolimerizada, al menos un comonómero (α) y al menos un comonómero (β).

Ejemplos de comonómeros (α) son ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo

$$CH_2=C(R^1)-CO-O-R^2$$

en la que R^1 es de hidrógeno y metilo,

y R^2 se selecciona entre

C_1-C_4-alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, y tert.-butilo, y combinaciones de al menos dos de los anteriores, preferentes son metilo y etilo y combinaciones de los mismos, y aún más preferente C_1-C_4-alquilo es metilo,

2-hidroxietilo y 3-hidroxipropilo, y

$(AO)_yH$ or $(AO)_y$-C_1-C_4- alquilo estando y en el intervalo de 1 a 100 y AO se selecciona de entre óxidos de C_2-C_4-alquileno, idénticos o diferentes, preferentemente seleccionados de entre CH_2-CH_2-O, $(CH_2)_3$-O, $(CH_2)_4$-O, $CH_2CH(CH_3)$-O, $CH(CH_3)$-CH_2-O- y $CH_2CH(n\text{-}C_3H_7)$-O. El ejemplo más preferente de AO es CH_2-CH_2-O ("EO").

Una combinación preferente de óxido de etileno y óxido de propileno es PO-$(EO)_{y-1}$.

La variable y está en el intervalo de 1 a 100, preferentemente de 3 a 70, más preferentemente de 5 a 50. La variable y debe entenderse como número medio, preferentemente como número medio.

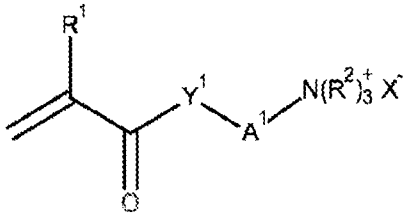
Ejemplos preferidos son el (me)acrilato de metilo, el (me)acrilato de etilo y el(me-th)acrilato de 2-hidroxietilo.

En una realización de la presente invención, el polímero (B) comprende una combinación de al menos dos de los comonómeros anteriores.

Los comonómeros preferentes (β) son monómeros etilénicamente insaturados que contienen N con una denominada carga catiónica permanente, que son comonómeros que son catiónicos independientemente del valor de pH.

Ejemplos de comonómeros (β) son monómeros que llevan un grupo amida, un grupo dialquilamino, un grupo trialquilamonio, un grupo piridinio, un grupo pirrolidinio, un grupo imidazolinio y compuestos di-C_1-C_4-alquil-dialilo.

Son preferentes los compuestos de las fórmulas (β.1) a (β.5) siguientes



(β.1)

en las que

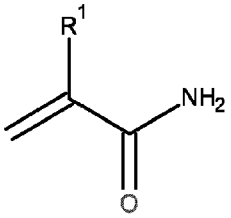
R^1 es hidrógeno o metilo,

Y^1 es oxígeno o N-H,

A^1 se selecciona entre C_2-C_4-alquileno, por ejemplo -CH_2-CH_2-, -$(CH_2)_3$- or -$(CH_2)_4$-. Son preferentes CH_2-CH_2- y -$(CH_2)_3$-.

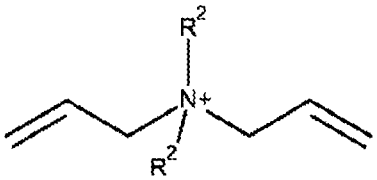
R^2 son diferentes o preferentemente iguales y se seleccionan entre bencilo y n-C_1-C_4-alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, preferentemente son iguales y todos metilo.

X- se selecciona de haluro, por ejemplo yoduro, bromuro y en particular cloruro, también de sulfato y sulfato de mono-C_1-C_4-alquilo. Ejemplos de sulfato de mono-C_1-C_4-alquilo son sulfato de metilo, sulfato de etilo, sulfato de isopropilo y sulfato de n-butilo, preferentemente sulfato de metilo y sulfato de etilo. Si X^- se selecciona como sulfato, entonces X^- es un medio equivalente de sulfato.



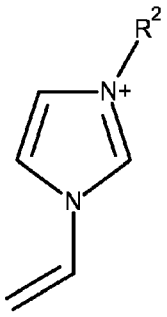
(β.2)

En los comonómeros de acuerdo con la fórmula general (β.2), R^1 se selecciona entre hidrógeno y metilo.

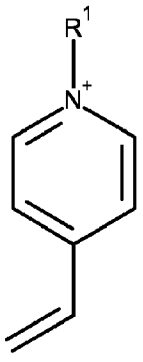


(β.3)

En los comonómeros de acuerdo con la fórmula general (II c), R^2 son diferentes o preferentemente iguales y seleccionados entre n-C_1-C_4-alquilo, preferentemente son iguales y ambos metilo.



(β.4)



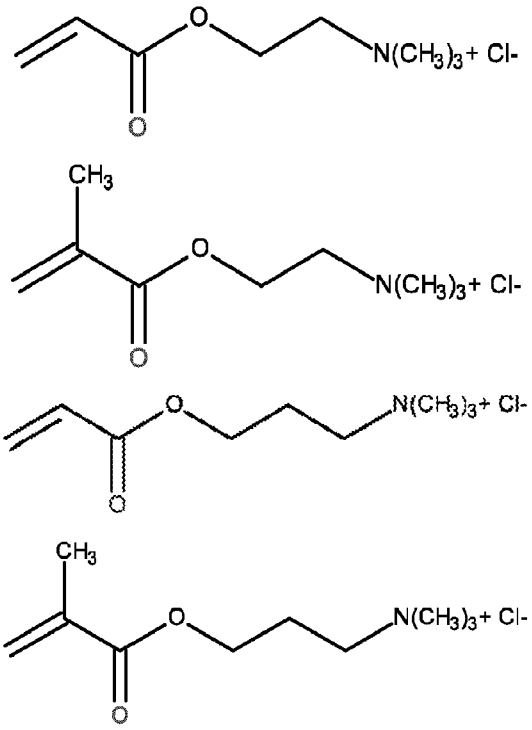
(β.5)

En los comonómeros según las fórmulas generales (β.4) y (β.5), R^1 y R^2 se definen como arriba, o son bencilo. Los posibles contraiones son haluros, por ejemplo cloruro, y metilsulfato

Otros ejemplos preferidos de comonómero (β) son las N-vinil-amidas, por ejemplo la N-vinilform-amida, la N-vinil-N-metilformamida, la N-vinil-N-metilacetamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona ("NVP"), la N-vinilcaprolactama y la N-vinilpiperidona.

En una realización de la presente invención, el polímero (B2) comprende una combinación de al menos dos de los anteriores comonómeros (β) en forma copolimerizada.

Los comonómeros (β) preferentes se seleccionan entre los que tienen una carga catiónica permanente. Son preferentes especialmente los siguientes comonómeros.



El copolímero (B2) puede contener uno o más comonómeros adicionales (γ), por ejemplo ácido (met)acrílico o sus respectivas sales de metales alcalinos, estireno, metilviniléter, etilviniléter, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acetato de alilo, n-butirato de vinilo y 2-etilhexanoato de vinilo.

En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) comprende comonómero(s) (α) y comonómero(s) (β) en una relación en peso en el intervalo de 50:1 a 1:4, preferentemente 10:1 a 1:4. 1:3.5.

En realizaciones del copolímero (B2) en las que uno o más comonómeros (γ) están presentes en forma copolimerizada, la relación en peso de (γ)/[(α) + (β)] está en el intervalo de 1:1000 a 1:10.

Los comonómeros (α) y (β) pueden disponerse en el polímero (B2) de cualquier manera, por ejemplo estadísticamente, en bloque, o el copolímero (B2) puede ser un copolímero de injerto. En una realización preferente, los copolímeros (B2) son copolímeros aleatorios.

En una realización de la presente invención, el copolímero (B2) tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 2.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 3.000 a 175.000 g/mol y preferentemente de 5.000 a 150.000 g/mol. El peso molecular medio M_w puede determinarse por SEC.

En una realización de la presente invención, el polímero (B) tiene una polidispersidad M_w/M_n en el intervalo de 1,1 a 5,0, preferentemente de 1,3 a 4,0, incluso más preferentemente de 1,5 a 3,5.

En una realización de la presente invención, la relación en peso de agente(s) quelante(s) (A) a polímero (B) está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

Preferentemente, la proporción en peso de agente(s) quelante(s) (A) a poliaspartato (B1) está en el intervalo de 40:1 a 1:10, preferentemente de 20:1 a 1:8, más preferentemente de 10:1 a 1:5 e incluso más preferentemente de 4:1 a 1:4.

Preferentemente, la proporción en peso de agente(s) quelante(s) (A) con respecto al copolímero (B2) está en el intervalo de 100:1 a 10:1, incluso más preferentemente de 75:1 a 20:1.

En una realización de la presente invención, los polvos inventivos y los gránulos inventivos comprenden agente quelante (A) y polímero (B) en forma molecular dispersa. 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 del polvo inventivo y de los gránulos inventivos contienen agente quelante (A) y polímero (B). El término también implica que los polvos inventivos y los gránulos inventivos no son simplemente partículas de agente quelante (A) recubiertas con polímero (B).

En una realización de la presente invención, los polvos inventivos se seleccionan entre polvos que tienen un diámetro de partícula promedio (D50) en el intervalo de 5 µm a menos de 0,1 mm.

En una realización de la presente invención, los gránulos inventivos se seleccionan de gránulos con un diámetro de partícula promedio (D50) en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm, preferentemente de 250 µm a 1250 µm, incluso más preferentes son de 350 a 900 µm.

En una realización de la presente invención, el polvo inventivo o el gránulo inventivo contiene en el intervalo de 80 a 99 % en peso de agente quelante (A) y 1 a 20 % en peso de polímero (B), porcentajes referidos al contenido de sólidos de dicho polvo o gránulo.

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

En una realización de la presente invención, el gránulo inventivo o el polvo inventivo comprende humedad residual, por ejemplo del 1 al 20% en peso referido a la suma del agente quelante (A) y el polímero (B), preferentemente del 5 al 16% en peso. El contenido de agente quelante en el gránulo inventivo -o en el polvo inventivo, según el caso- puede determinarse midiendo la capacidad de fijación del Fe. El contenido de humedad residual puede determinarse por titulación Karl-Fischer o por secado a 160°C hasta peso constante con luz infrarroja.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de polvos inventivos y gránulos inventivos, y otro aspecto de la presente invención se refiere a procedimientos de uso de los polvos inventivos y gránulos inventivos. El uso preferente de los polvos inventivos y los gránulos inventivos es para la fabricación de composiciones detergentes sólidas para ropa y de composiciones detergentes sólidas para la limpieza de superficies duras. Las composiciones sólidas de detergente para ropa y las composiciones sólidas de detergente para la limpieza de superficies duras pueden contener algo de humedad residual, por ejemplo del 0,1 al 10 % en peso, pero por lo demás son mezclas sólidas. El contenido de humedad residual puede determinarse, por ejemplo, al vacío a 80°C. Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones detergentes sólidas para ropa y a composiciones detergentes sólidas para la limpieza de superficies duras.

En el contexto de la presente invención, el término "composición detergente para limpiadores" incluye limpiadores para el cuidado del hogar y para aplicaciones industriales o institucionales. La expresión "limpiadores de superficies duras" incluye las composiciones para el lavado de vajillas, en especial el lavado de vajillas a mano y el lavado automático de vajillas y utensilios, y las composiciones para la limpieza de otras superficies duras, tales como, entre otras, las composiciones para la limpieza de baños, la limpieza de cocinas, la limpieza de suelos, la descalcificación de tuberías, la limpieza de ventanas, la limpieza de coches, incluida la limpieza de camiones, también la limpieza de espacios al aire libre, la limpieza *in situ*, la limpieza de metales, la limpieza de desinfectantes, la limpieza de granjas, la limpieza a alta presión, pero no las composiciones de detergentes para la ropa.

En el contexto de la presente invención y a menos que se indique expresamente lo contrario, los porcentajes en el contexto de los ingredientes de las composiciones de detergente para ropa son porcentajes en peso y se refieren al contenido total de sólidos de la respectiva composición de detergente para ropa. En el contexto de la presente invención y a menos que se indique expresamente lo contrario, los porcentajes en el contexto de los ingredientes de la composición detergente para la limpieza de superficies duras son porcentajes en peso y se refieren al contenido total de sólidos de la composición detergente para la limpieza de superficies duras.

En una realización de la presente invención, las composiciones sólidas de detergente para ropa de acuerdo con la presente invención pueden contener del 1 al 30 % en peso de polvo inventivo o gránulo inventivo, respectivamente. Los porcentajes se refieren al contenido total de sólidos de la composición respectiva del detergente para ropa.

En una realización de la presente invención, las composiciones detergentes sólidas inventivas para la limpieza de superficies duras pueden contener del 1 al 50 % en peso de polvo inventivo o gránulo inventivo, respectivamente, preferentemente del 5 al 40 % en peso y aún más preferentemente del 10 al 25 % en peso. Los porcentajes se refieren al contenido total de sólidos de la composición detergente respectiva para la limpieza de superficies duras.

Las composiciones detergentes sólidas inventivas particularmente ventajosas para la limpieza de superficies duras y las composiciones detergentes sólidas inventivas para la colada, especialmente para el cuidado del hogar, pueden contener uno o más agentes complejantes distintos del polvo inventivo y del gránulo inventivo. Las composiciones inventivas de detergente sólido para la limpieza de superficies duras y las composiciones inventivas de detergente

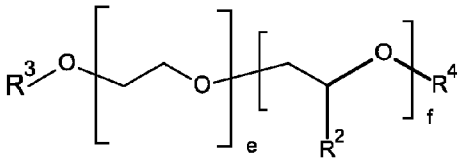
sólido para la colada pueden contener uno o más agentes complejantes (en el contexto de la presente invención también denominados secuestrantes) distintos de un polvo inventivo o un gránulo inventivo. Algunos ejemplos son el citrato, los derivados del ácido fosfónico, por ejemplo la sal disódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ("HEDP"), y los polímeros con grupos complejantes como, por ejemplo, la polietilenimina, en la que entre el 20 y el 90 % molar de los átomos N tienen al menos un grupo CH_2COO^-, y sus respectivas sales de metales alcalinos, especialmente sus sales de sodio, por ejemplo GLDA-Na_4, IDS-Na_4 y citrato trisódico, y fosfatos tales como el STPP (tripolifosfato sódico). Debido al hecho de que los fosfatos suscitan preocupaciones medioambientales, es preferente que las composiciones detergentes ventajosas para limpiadores y las composiciones detergentes ventajosas para ropa no contengan 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 suma en el intervalo de 10 ppm a 0,2% en peso, determinado por procedimientos gravimétricos.

Las composiciones detergentes sólidas inventivas preferentes para la limpieza de superficies duras y las composiciones detergentes sólidas inventivas preferidas para la limpieza de ropa pueden contener uno o más tensioactivos, preferentemente uno o más tensioactivos no iónicos.

Por ejemplo, las composiciones inventivas pueden comprender un tensioactivo distinto del compuesto inventivo, un formador distinto del agente quelante (A), o una combinación de los anteriores. Ejemplos de tales tensioactivos distintos del compuesto inventivo son especialmente los tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos preferentes son los alcoholes alcoxilados, los copolímeros en di- y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y los productos de reacción del sorbitán con el óxido de etileno o el óxido de propileno, los poliglucósidos de alquilo (APG), los éteres mixtos de hidroxialquilo y los óxidos de amina.

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



(III)

en la que las variables se definen como sigue:

R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_{10} lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,

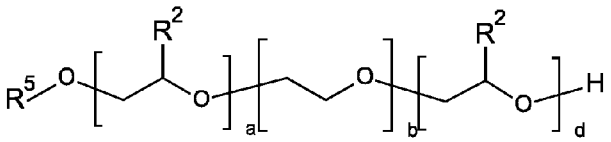
R^3 se selecciona entre alquilo C_8-C_{22}, ramificado o lineal, por ejemplo, n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$ o n-$C_{18}H_{37}$,

R^4 se selecciona entre alquilo C_1-C_{10}, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-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.

Las variables e y f están en el intervalo de cero a 300, siendo la suma de e y f al menos uno, y preferentemente están en el intervalo de 3 a 50. Preferentemente, e está en el intervalo de 1 a 100, y f está en el intervalo de 1 a 30.

En una realización, los compuestos de la fórmula general (III) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados son, por ejemplo, los compuestos de fórmula general (IV):



(IV)

en la que las variables se definen como sigue:

R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_4 lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,

R^5 se selecciona entre alquilo C_6-C_{20}, ramificado o lineal, en concreto n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{13}H_{27}$, n-$C_{15}H_{31}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$, n-$C_{18}H_{37}$,

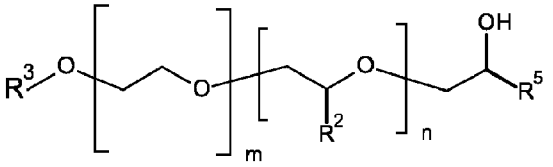
a es un número en el intervalo de cero a 10, preferentemente de 1 a 6,

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

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

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

Los ejemplos preferidos de éteres mixtos de hidroxialquilo son los compuestos de fórmula general (V):



(V)

en la que las variables se definen como sigue:

R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_{10} lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,

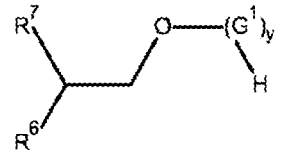
R^3 se selecciona entre alquilo C_8-C_{22}, ramificado o lineal, por ejemplo, iso-$C_{11}H_{23}$, iso-$C_{13}H_{27}$, n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$, n-$C_{14}H_{29}$, n-$C_{16}H_{33}$ o n-$C_{18}H_{37}$,

R^5 se selecciona entre alquilo C_6-C_{20}, por ejemplo, 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.

Las variables m y n están en el intervalo de cero a 300, siendo la suma de n y m al menos uno, y preferentemente están en el intervalo de 5 a 50. Preferentemente, m está en el intervalo de 1 a 100, y n está en el intervalo de 0 a 30.

Los compuestos de fórmula general (IV) y (V) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, siendo preferentes los copolímeros en bloque.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de copolímeros en di- y multibloque, compuestos por óxido de etileno y óxido de propileno. Algunos tensioactivos no iónicos adecuados adicionales se seleccionan de ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son adecuados los óxidos de amina o los poliglucósidos de alquilo, en especial los poliglucósidos de alquilo C_4-C_{16} lineal y los poliglucósidos de alquilo C_8-C_{14}ramificado, tales como los compuestos de fórmula promedio general (VI):



(VI)

en la que:

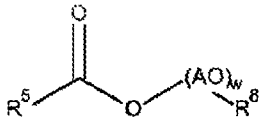
R^6 es alquilo C_1-C_4, en particular etilo, n-propilo o isopropilo,

R^7 es -$(CH_2)_2$-R^6,

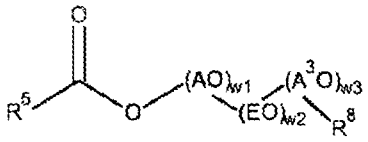
G^1 se selecciona entre los monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, en especial entre la glucosa y la xilosa,

y entre 1,1 y 4, siendo y un número medio,

Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos son los compuestos de fórmula general (VII) y (VIII):



(VII)



(VIII)

AO se selecciona entre el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno,
EO es el óxido de etileno, CH_2CH_2-O,
R^8 se seleccionado de alquilo C_8-C_{18}, ramificado o lineal, y R^5 se define como anteriormente.

A^3O se selecciona entre el óxido de propileno y el óxido de butileno,
w es un número en el intervalo de 15 a 70, preferentemente de 30 a 50,
w1 y w3 son números en el intervalo de 1 a 5, y
w2 es un número en el intervalo de 13 a 35.

En los documentos EP-A 0 851 023 y DE-A 198 19 187 puede encontrarse un resumen de otros tensioactivos no iónicos adecuados.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos diferentes seleccionados de los anteriores.

Otros tensioactivos que pueden estar presentes se seleccionan entre los tensioactivos anfóteros (bipolares) y los tensioactivos aniónicos y sus mezclas.

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

Los ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (IX):

$$R^9R^{10}R^{11}N\rightarrow O \qquad (IX)$$

en la que R^9, R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente entre sí de restos alifáticos, cicloalifáticos o de (alquilen C_2-C_4)(alquil C_{10}-C_{20})amido. Preferentemente, R^9 se selecciona entre alquilo C_8-C_{20} o (alquil C_2-C_4)amido, y R^{10} y R^{11} son ambos metilo.

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

Algunos ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son las sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo C_8-C_{12}, de poliéter sulfatos de alcohol graso C_{12}-C_{18}, de semiésteres del ácido sulfúrico de alquilfenoles C_4-C_{12} etoxilados (etoxilación: 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de sulfoácidos grasos C_{12}-C_{18}, por ejemplo, de ésteres metílicos de sulfoácidos grasos 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, en concreto preferentemente a las sales de sodio.

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

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención pueden contener del 0,1 al 60 % en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.

En una realización preferente, las composiciones de la invención contienen al menos un tensioactivo aniónico.

Las composiciones de la invención pueden contener al menos un agente blanqueador, también conocido como decolorante. Los agentes blanqueadores pueden seleccionarse entre el blanqueador de cloro y el blanqueador de peróxido, y el blanqueador lejía de peróxido puede seleccionarse entre el blanqueador de peróxido inorgánico y el blanqueador de peróxido orgánico. Se prefieren los blanqueadores de peróxido inorgánico, seleccionados entre el percarbonato de metal alcalino, el perborato de metal alcalino y el persulfato de metal alcalino.

Los ejemplos de blanqueadores de peróxido orgánico son los ácidos percarboxílicos orgánicos, en especial los ácidos percarboxílicos orgánicos.

En las composiciones de la invención, los percarbonatos de metales alcalinos, en especial los percarbonatos de sodio, se utilizan preferentemente en forma recubierta. Estos recubrimientos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Algunos ejemplos son el glicerol, el sulfato de sodio, el silicato, el carbonato de sodio y combinaciones de al menos dos de los anteriores, por ejemplo, combinaciones de carbonato de sodio y sulfato de sodio.

Los blanqueadores adecuados que contienen cloro son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, cloramina B, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de magnesio, hipoclorito de potasio, dicloroisocianurato de potasio y dicloroisocianurato de sodio.

Las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, un blanqueador que contiene cloro en el intervalo del 3 al 10% en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más catalizadores del blanqueo. Los catalizadores del blanqueo pueden seleccionarse de sales de metales de transición potenciadoras del blanqueo o complejos de metales de transición, tales como, por ejemplo, complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-salen o complejos de carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno; titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que contienen nitrógeno y, además, los complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina también pueden usarse como catalizadores del blanqueo.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más activadores del blanqueo, por ejemplo, N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonio de acetonitrilo, N-acilimidas, tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o quats de nitrilo (sales de trimetilamonio de acetonitrilo).

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

Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, esto debe entenderse que incluyen aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Algunos ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son los triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, también derivados de fenol, tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención comprenden en total un inhibidor de la corrosión en el intervalo del 0,1 al 1,5 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más coadyuvantes, seleccionados entre coadyuvantes orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos de coadyuvantes inorgánicos adecuados son el sulfato de sodio o el carbonato de sodio o los silicatos, en concreto el disilicato de sodio y el metasilicato de sodio, las zeolitas, los silicatos en láminas, en concreto los que tienen la fórmula α-$Na_2Si_2O_5$, β-$Na_2Si_2O_5$ y δ-$Na_2Si_2O_5$, también los sulfonatos de ácidos grasos, el ácido α-hidroxipropiónico, los malonatos de metales alcalinos, los sulfonatos de ácidos grasos, los disuccinatos de alquilo y de alquenilo, el diacetato de ácido tartárico, el monoacetato de ácido tartárico, el almidón oxidado y los coadyuvantes poliméricos, por ejemplo, los policarboxilatos y el poli(ácido aspártico).

Ejemplos de formadores orgánicos son especialmente polímeros y copolímeros. En una realización de la presente invención, los coadyuvantes orgánicos se seleccionan entre los policarboxilatos, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de homopolímeros del ácido (met)acrílico o copolímeros del ácido (met)acrílico.

Los ejemplos de comonómeros adecuados son los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Un polímero adecuado es, en concreto, el poli(ácido acrílico), que tiene preferentemente un peso molecular promedio P_m en el intervalo de 2000 a 40 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 10 000 g/mol, en concreto de 3000 a 8000 g/mol. También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en concreto los de ácido acrílico con el ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con el ácido maleico y/o el ácido fumárico, y en el mismo intervalo de peso molecular.

También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos C_3-C_{10} o dicarboxílicos C_4-C_{10} monoetilénicamente insaturados os sus anhídridos, tales como el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófilo o hidrófobo como se enumera a continuación.

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

Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileno. A modo de ejemplo, se pueden mencionar: el alcohol alílico, el isoprenol, el (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, el (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, el (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), el (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, el (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y el (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles del presente documento pueden comprender de 3 a 50, en concreto de 5 a 40 y en especial de 10 a 30 unidades de óxido de alquileno por molécula.

Los monómeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos particularmente preferidos en el presente documento son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS), el ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 2-sulfoetilo,

el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida, y las sales de dichos ácidos, como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

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

Otro ejemplo de coadyuvantes orgánicos es la inulina carboximetilada.

Además, también se pueden utilizar polímeros anfóteros como mejoradores de la detergencia.

Las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, en total un coadyuvante en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso. En el contexto de la presente invención, el agente quelante (B) no se cuenta como coadyuvante.

En una realización de la presente invención, las composiciones inventivas pueden comprender uno o más coadyuvantes.

Las composiciones 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, las composiciones de la invención comprenden en total un antiespumante en el intervalo del 0,05 al 0,5 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender una o más enzimas. Los ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, hasta un 5 % en peso de enzimas, dándose preferencia a entre el 0,1 y el 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 un ácido dicarboxílico C_4-C_{10}. Se prefieren los formiatos, los acetatos, los adipatos y los succinatos.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención, en especial cuando se utilizan como detergentes para el lavado automático de vajillas, pueden comprender al menos una sal de cinc. Las sales de zinc pueden seleccionarse entre sales de zinc solubles en agua e insolubles en agua. A este respecto, en el contexto de la presente invención, se utiliza la expresión "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 menor. Las sales de zinc que tienen una mayor solubilidad en agua se denominan, en el contexto de la presente invención, sales de zinc solubles en agua.

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

En otra realización de la presente invención, la sal de cinc se selecciona entre ZnO, ZnO·ac, $Zn(OH)_2$ y ZnCOs. Se da preferencia al ZnO·ac.

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

El catión de la sal de cinc puede estar presente en forma complejada, por ejemplo, complejado con ligandos de amoníaco o ligandos de agua y, en concreto, está presente en forma hidratada. Para simplificar la notación, en el contexto de la presente invención, los ligandos se omiten en general si son ligandos de agua.

Dependiendo de cómo se ajuste el pH de la mezcla de acuerdo con la invención, la sal de cinc puede cambiar. De este modo, es posible, por ejemplo, utilizar acetato de cinc o $ZnCl_2$ para preparar la formulación de acuerdo con la invención, pero estos se convierten en un pH de 8 o 9 en un medio acuoso en ZnO, $Zn(OH)_2$ o ZnO·ac, que puede estar presente en forma no complejada o complejada.

La sal de cinc puede estar presente en las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas que son sólidas a temperatura ambiente, preferentemente en forma de partículas que tienen, por ejemplo, un diámetro promedio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100 µm, preferentemente de 100 nm a 5 µm, determinado, por ejemplo, por dispersión de rayos X.

La sal de cinc puede estar presente en aquellas composiciones detergentes para aplicaciones de cuidado del hogar que son líquidas a temperatura ambiente en forma disuelta o en forma sólida o coloidal.

En una realización de la presente invención, las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas comprenden una sal de cinc en total en el intervalo del 0,05 al 0,4 % en peso, basado en cada caso en el contenido de sólidos de la composición en cuestión.

En el presente documento, la fracción de sal de cinc se ofrece como cinc o iones de cinc. A partir de esto, es posible calcular la fracción de contraión.

En una realización de la presente invención, la formulación de la invención para el lavado automático de vajillas contiene polialquilenimina, por ejemplo, polipropilenimina o polietilenimina. La polialquilenimina puede estar sustituida, por ejemplo, con grupos CH_2COOH o con cadenas de polialquilenóxido, o no sustituida. En una realización de la presente invención, del 60 al 80 % molar de las funciones amina primaria y secundaria de las polialquileniminas están sustituidas con grupos CH_2COOH o con óxido de etileno u óxido de propileno. Se prefiere especialmente la polietilenimina no sustituida con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 500 a 20 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria. En otras realizaciones, se prefieren las polietileniminas polietoxiladas con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 2500 a 50 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria. En otras realizaciones, se prefieren las polipropileniminas polietoxiladas con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 2500 a 50 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria.

Las polietileniminas y las polipropileniminas, no sustituidas o sustituidas como se ha indicado anteriormente, pueden aplicarse en pequeñas cantidades, por ejemplo, del 0,01 al 2 % en peso, en relación con el contenido total de sólidos de la respectiva formulación de la invención para el lavado automático de vajillas.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención no contienen metales pesados, aparte de los compuestos de cinc. En el contexto del presente documento, esto puede entenderse como que las composiciones de la invención no contienen compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores del blanqueo, en particular de compuestos de hierro y de bismuto. En el contexto de la presente invención, "no contienen" en relación con los compuestos de metales pesados debe entenderse en el sentido de que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo es una suma que está en el intervalo de 0 a 100 ppm, determinado por el método de lixiviación y basado en el contenido de sólidos. Preferentemente, las composiciones detergentes según la invención, aparte del zinc, tienen un contenido de metales pesados inferior a 0,05 ppm, basado en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión. Por lo tanto, no se incluye la fracción de zinc.

En el contexto de la presente invención, los "metales pesados" se definen como cualquier metal con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3, con la excepción del cinc. En concreto, los metales pesados son metales como el bismuto, el hierro, el cobre, el plomo, el estaño, el níquel, el cadmio y el cromo.

Preferentemente, las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas no comprenden fracciones mensurables de compuestos de bismuto, es decir, por ejemplo, menos de 1 ppm.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención comprenden uno o más ingredientes adicionales tales como fragancias, colorantes, disolventes orgánicos, tampones, disgregantes para etiquetas y/o ácidos como el ácido metilsulfónico.

Las composiciones inventivas son excelentes en el aclarado, especialmente cuando se utilizan como composiciones para el lavado automático de vajilla.

La invención se ilustra además con ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: Nm^3: metro cúbico norma, metro cúbico en condiciones normales (20°C, 1 atm)

I. Síntesis de los componentes

Se cargó un matraz agitado de 5 litros con 1,170 g de agua desionizada y se calentó a 40°C. Se añadieron 5 g de L-alanina (99,2 en peso-% representando 7,44 mol con > 98% de ee). 668.se añadieron 5 g de L-alanina (99,2 en peso-% representando 7,44 mol con > 98% ee). A la suspensión resultante se añadieron 390,0 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50 % en peso (4,88 mol) durante 30 minutos. Durante la adición, la temperatura se elevó a 60 °C. Tras la adición completa del hidróxido de sodio, la suspensión se agitó a 60 °C durante 30 minutos. Se obtuvo una solución clara.

A 38 a 42 °C, la solución anterior, 14,73 moles de formaldehído como solución acuosa al 30%, y 12,02 moles de HCN (80% de la cantidad total) se añadieron al primer reactor de tanque agitado en una cascada que comprendía tres reactores de tanque agitado. En el segundo reactor agitado se añadieron 3,00 moles adicionales de HCN (20% de la cantidad total) a 38-42 °C. En el tercer reactor agitado a 38-42 °C, se completó la reacción. Se obtuvo una solución acuosa de L-alanina N,N-bis acetonitrilo parcialmente neutralizada. Se utilizó como alimento para la saponificación.

La primera parte de la saponificación se realizó en una cascada de dos reactores de tanque agitado y un reactor tubular. La temperatura era de aproximadamente 55 °C en los tres reactores.

En un primer reactor agitado, se añadieron la solución de alimentación proporcionada anteriormente y NaOH como solución acuosa al 50%. A fin de completar la reacción, la mezcla se volvió a hacer reaccionar en un segundo reactor de tanque agitado y en un reactor tubular. La solución obtenida en condiciones estables se utilizó como alimentación en la saponificación en caliente.

La saponificación en caliente se realizó a 180 °C y 24 bar en un reactor tubular de flujo tapón con un tiempo de retención de 30 a 45 min.

La solución obtenida en condiciones estables se expandió a presión ambiente y se agitó en un reactor de tanque a 970 mbar a 94 a 98 °C para eliminar el amoníaco. A continuación, se decapó en un evaporador de película húmeda a 900 mbar a 100°C para eliminar aún más el amoníaco. A continuación, la concentración de MGDA-$Na_{2.91}$ total (A.1) se ajustó a aproximadamente el 40 % en peso (en función de la capacidad de fijación del hierro).

I.2 Síntesis del copolímero (B2.1):

Alimentación 1: 69.1 g (0,51 mol) de metacrilato de 2-hidroxietilo (α-1)
Alimentación 2: 402 g (0,91 mol) de solución acuosa al 50% en peso de cloruro de (3-metacrilamidopropil) trimetilamonio (β.1-1) ("MAPTAC")
Alimentación 3: 112 g de una solución acuosa al 5% en peso de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina)

Se cargó un matraz 2-l con 300 ml de agua bajo una atmósfera de N_2. El agua se calentó a 80 °C con agitación. Cuando se alcanzó una temperatura de 80°C, se añadieron 4 ml de pienso 1. A continuación, se inició la adición simultánea de la alimentación 1, la alimentación 2 y la alimentación 3. Los piensos 1 y 2 se añadieron en 120 minutos y el pienso 3 en 150 minutos bajo agitación continua a 80°C. La agitación a 80 °C continuó durante otros 30 minutos. A continuación, se añadieron 28 ml de una solución acuosa al 5% en peso de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) en 15 minutos, y se continuó agitando a 80°C durante otros 120 minutos. A continuación, la mezcla resultante se enfrió a 40°C y se filtró con un filtro de malla de 230 µm. Se obtuvo una solución amarillenta ligeramente turbia de copolímero (B2.1), valor pH: 4.4, contenido en sólidos 30,4% y valor K (Fikentscher) 52,8, determinados en una solución acuosa al 1% en peso.

II. Granulación por pulverización

Las granulaciones por pulverización se realizaron en un granulador de laboratorio (Glatt LabSystem con inserto Vario 3 acoplado con un clasificador de aire en zig-zag).

II.1 Granulación por pulverización inventiva

II.1.1 Fabricación de la solución de pulverización SL.1

Se cargó un recipiente con 14,63 kg de una solución acuosa al 40% en peso de (A.1) y 507 g de una solución acuosa de copolímero (B2.1). La solución SL.1 obtenida de este modo se agitó, se calentó a 50°C y se sometió a granulación por pulverización.

II.1.2 Granulación por pulverización de la solución SL.1

El granulador se cargó con 0,9 kg de partículas sólidas de MGDA-Na_3 (humedad residual: 12%) y 600 g de gránulos molidos de MGDA-Na_3. Los gránulos se molieron con un molino de martillos (Kinetatica Polymix PX-MFL 90D) a 4000 rpm (vueltas por minuto), malla de 2 mm. El sólido MGDA-Na_3 se fluidificó introduciendo 200 Nm^3/h de aire a una temperatura de 165 a 170°C en el granulador por la parte inferior. SL.1 se introdujo pulverizando 6,2 kg/h de SL.1 (temperatura de la solución: 50°C) en el lecho fluidizado desde la parte inferior a través de una boquilla de dos fluidos (parámetros: presión absoluta del aire de atomización: 5 bar). Se formaron gránulos y la temperatura del lecho, que corresponde a la temperatura superficial de los sólidos en el lecho fluidizado, fue de 95 a 100°C.

Continuamente, partículas suficientemente grandes (pesadas) caen a través del clasificador de aire en zigzag operado a una presión relativa de 2 bar en una botella de muestras. Los gránulos más pequeños (más ligeros) fueron soplados a través del reciclado de vuelta al lecho fluidizado por el clasificador de aire.

Cuando se recogió aproximadamente 1 litro de gránulos en la botella de muestra, se sustituyó la botella por una nueva botella de muestra. Los gránulos recogidos se sometieron a una etapa de tamizado. El tamaño de malla del tamiz es de 1 mm. Se obtuvieron dos fracciones: partículas gruesas (diámetro > 1mm) y fracción de valor (<1mm). Las partículas gruesas (diámetro > 1 mm), se molieron junto con pequeñas cantidades de fracción de valor utilizando un molino de martillos (Kinetatica Polymix PX-MFL 90D) a 4000 rpm (vueltas por minuto), malla de 2 mm. El polvo obtenido de este modo se devolvía al lecho fluidizado. La mayor parte de la fracción de valor, que no se molió, salió del proceso y se recogió. Después de haber pulverizado 10 kg de SL.1 se alcanzó un estado estacionario. A continuación, la fracción <1 mm se recogió como gránulo inventivo Gr.1.

En el ejemplo anterior, el aire caliente puede sustituirse por nitrógeno caliente que tenga la misma temperatura.

II.2 Ejemplo comparativo: Fabricación de gránulos comparativos

II.2.1 Fabricación de solución de pulverización comparativa C-SL.2

Se cargó un recipiente con 14,63 kg de una solución acuosa al 40% en peso de MGDA-Na_3 y 507 g de una solución acuosa al 30% en peso de copolímero (B2.1). La solución C-SL.2 obtenida de este modo se agitó, se calentó a 50°C y se sometió a granulación por pulverización.

II.2.2 Granulación por pulverización de la solución de pulverización comparativa C-SL.2

El granulador se cargó con 1,5 kg de gránulos sólidos que habían permanecido en el granulador al final de la granulación del ejemplo II.1.2. El sólido MGDA-Na_3 se fluidificó introduciendo 200 Nm^3/h de aire a una temperatura de 165 a 170°C en el granulador por la parte inferior. La mencionada solución SL.2 se introdujo pulverizando 6,3 kg de SL.2 (temperatura de la solución: 50°C) por hora en el lecho fluidizado desde la parte inferior a través de una boquilla de dos fluidos (parámetros: presión absoluta del aire de atomización: 5 bar).

Tras el inicio del proceso de granulación, se siguió esencialmente el protocolo del ejemplo II.1.2 pero mediante el uso de la solución C-SL.2. Se obtuvo el gránulo comparativo Gr.2.

III. Fabricación de fórmulas para lavavajillas

Las formulaciones de ejemplo preferentes para el lavado automático de vajilla pueden seleccionarse de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos de composiciones para el lavado automático de vajilla

Todas las cantidades en g/muestra	ADW.1	ADW.2	ADW.3
gránulo inventivo Gr.1	30	22,5	15
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
Percarbonato de sodio	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
$Na_2Si_2O_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19,5	19,5	19,5
citrato trisódico dihidratado	15	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
n-$C_{18}H_{37}$-O($CH_2CH_2O)_9H$	5	5	5

Se pueden hacer formulaciones comparativas de lavado automático de vajilla sustituyendo el gránulo inventivo Gr.1 por c-Gr.2. Tales formulaciones comparativas para el lavado automático de vajillas tienen un rendimiento inferior al de las composiciones inventivas para el lavado automático de vajillas.

IV. Otros experimentos:

Se hicieron dos soluciones de 100 g que contenían 40% de ingrediente activo de MGDA y 2.5% (B2.1) de polímero de ingrediente activo.

La solución de prueba 1 se fabricó mezclando Gr,1 g (84,4 % de principio activo), 8,31 g de copolímero (B2.1), (30 % de principio activo) y 44,3 g de agua. El valor de pH del filtrado fue 1 de 10.

La solución de prueba 2 se fabricó mezclando 49,63 g de c-Gr.2 (80,6% de ingrediente activo), 16,61 g de copolímero (B2.1), 30% de ingrediente activo, y 35,48 ml de agua. El valor de pH del filtrado fue 2 de 13.

Ambas soluciones de prueba se agitaron durante 3 horas a 50°C seguidas de agitación durante 1 hora a 80°C y 36 horas a 22°C. El análisis IR de las soluciones de prueba mostró diferencias en la zona de huella dactilar que pueden asignarse a la hidrólisis del enlace éster en (B2.1).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de gránulos o polvos, que comprende las etapas siguientes

(a) proporcionar una solución acuosa o suspensión de

(A) al menos un agente quelante de acuerdo con la fórmula general (I a)

$[CH_3\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{3-x}H_x$ (I a)

en la que M se selecciona entre cationes de metales alcalinos y amonio, iguales o diferentes, y x está en el intervalo de 0,01 a 1,0,
o (I b)

$[OOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{4-x}H_x$ (I b)

en la que M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está comprendida entre 0,01 y 2,0 y

(B) al menos un polímero seleccionado entre

(B1) poliaspartatos con un peso molecular medio M_w comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol, y
(B2) copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(α) al menos un éster de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, y
(β) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contenga N,
y

(b) secado por pulverización o granulación de dicha solución o suspensión,

en los que los gránulos tienen un diámetro medio de partícula (D50) comprendido entre 0,1 mm y 2 mm y los polvos tienen un diámetro medio de partícula comprendido entre 1 µm y menos de 0,1 mm.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha suspensión o solución acuosa proporcionada en la etapa (a) tiene una concentración de agente quelante (A) en el intervalo de 30 a 65% en peso.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa (b) se realiza en un lecho fluidizado o en un lecho con chorro de agua.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (b) la temperatura de entrada del gas es al menos 120°C.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la suspensión o solución acuosa proporcionada en la etapa (a) tiene una relación en peso de agente quelante (A) a polímero (B) en el intervalo de 100:1 a 1:10.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que las partículas del lecho fluidizado tienen un diámetro medio (D50) comprendido entre 100 y 800 µm.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión acuosa sometida a granulación por pulverización en la etapa (b) contiene además al menos un aditivo seleccionado entre sílice, silicatos y (co)polímeros orgánicos distintos del polímero (B).

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (B2) tiene un peso molecular medio M_w comprendido entre 2.000 y 200.000 g/ mol.

9. Granulado o polvo, que contiene

(A) al menos un agente quelante según la fórmula general (I a)

$[CH_3\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{3-x}H_x$ (I a)

en la que M se selecciona entre cationes de metales alcalinos y amonio, iguales o diferentes, y x está comprendido entre 0,01 y 1,0
o (I b)

$[OOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(COO)\text{-}N(CH_2\text{-}COO)_2]M_{4-x}H_x$ (I b)

en la que M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está en el intervalo de 0,01 a 2,0, y
(B) al menos un polímero seleccionado entre

(B1) poliaspartatos con un peso molecular medio M_w comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol, y
(B2) copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(α) al menos un éster de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, y
(β) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contenga N,

en los que los gránulos tienen un diámetro medio de partícula (D50) comprendido entre 0,1 mm y 2 mm y los polvos un diámetro medio de partícula (D50) comprendido entre 5 µm y menos de 0,1 mm.

10. Gránulo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho gránulo tiene un diámetro medio (D50) comprendido entre 250 y 1.250 µm.

11. Polvo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho polvo tiene un diámetro medio (D50) comprendido entre 5 y 100 µm.

12. Polvo o gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el polímero (B2) tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 2.000 a 200.000 g/ mol.

13. Uso de un gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 o 12 o de un polvo de acuerdo con la reivindicación 9 u 11 a 12 para la fabricación de un limpiador de superficies duras o un detergente para ropa.

14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 en el que dicho limpiador de superficies duras es un detergente lavavajillas automático.