

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 019**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2020 PCT/EP2020/084150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2021 WO21115851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2020 E 20815819 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 4073217**

54 Título: **Gránulos de homopolímero o copolímero de MGDA y ácido (met)acrílico; procedimiento de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

11.12.2019 EP 19215218

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

19.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHOENHERR, MICHAEL;
SCHMIDT, KATI;
HAUS, JOHANNES, FELIX;
MUELLER, MICHAEL, KLEMENS;
JAEKEL, FRANK;
REINOSO GARCIA, MARTA y
KLOCK, VOLKER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 988 019 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Gránulos de homopolímero o copolímero de MGDA y ácido (met)acrílico; procedimiento de fabricación de los mismos

La presente invención está dirigida a un procedimiento para fabricar un gránulo que contiene

5 (A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglucindiacético (MGDA) y del ácido iminodisuccínico (IDS), y opcionalmente,

(B) al menos un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali,

dicho procedimiento comprende al menos las etapas de:

(a) proporcionar una solución acuosa o suspensión que contenga agente quelante (A) y, si procede, (co)polímero (B),

10 (b) eliminar la mayor parte de dicha agua por medio de granulación por pulverización en un lecho fluidizado,

(c) tratar el gránulo resultante de la etapa b) con aire o un gas inerte en un recipiente en el que al menos una parte gire alrededor de un eje horizontal y en el que dicho recipiente se seleccione entre mezcladores de paletas, mezcladores de caída libre y mezcladores de reja.

15 Los agentes quelantes tales como el ácido metilglucindiacético (MGDA) 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+} . 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. Para el envío de estos agentes quelantes, en la mayoría de los casos se aplican sólidos, tales como polvos o gránulos, o soluciones acuosas. 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
20
25 acompañado de un bajo contenido en agua. Por lo tanto, los procesos convenientes para proporcionar gránulos siguen siendo de gran interés comercial.

En el documento WO 2009/103822, se desvela un proceso en el que se granulan lodos que tienen un cierto contenido de sólidos, con una temperatura de entrada del gas de 120°C o menos.

30 En el documento WO 2012/168739, se desvela un proceso en el que lechadas de agentes complejantes se secan por pulverización en condiciones no aglomerantes.

En el documento WO 2012/041741, se desvela un proceso en el que las soluciones de agentes complejantes se secan utilizando un lecho vertido. Sin embargo, la ampliación de los reactores de lecho fluidizado es difícil.

En el documento WO 2015/121170, se desvela un proceso de secado por pulverización o granulación por pulverización para fabricar polvos o gránulos de agentes complejantes.

35 Comúnmente, las formulaciones ADW contienen hasta un 40% de MGDA constructor y se envasan en dosis unitarias únicas, en breve también "DUU". El espacio en estos DUU es limitado, por lo que se desea una mayor densidad aparente, ya que una mayor densidad aparente permite más producto activo por unidad de volumen en estos DUU.

40 Por lo tanto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un proceso que produzca gránulos de agentes quelantes con una densidad aparente mayor y una higroscopicidad reducida. También era un objetivo de la presente invención proporcionar gránulos de agentes quelantes con una densidad aparente aumentada y una higroscopicidad reducida.

En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado proceso inventivo o proceso de acuerdo con la presente invención. El procedimiento inventivo comprende varias etapas que pueden denominarse etapa (a), etapa (b) o etapa (c) y que se explicarán con más detalle a continuación.

45 El procedimiento inventivo es un procedimiento para fabricar un gránulo. 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 (D_{50}) 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 medio de procedimientos de tamizado. Los tamices utilizados pueden tener una malla en el intervalo de 60 a 3.000 μm .

En una realización de la presente invención, los gránulos fabricados de acuerdo con la presente invención tienen una amplia distribución del diámetro de las partículas. En otra realización de la presente invención, los gránulos fabricados de acuerdo con la presente invención tienen una distribución de diámetro de partícula estrecha. La distribución del diámetro de las partículas puede ajustarse, si se desea, por medio de múltiples etapas de tamizado.

- 5 Los gránulos fabricados por el proceso inventivo pueden contener humedad residual, humedad referida al agua incluyendo agua de cristalización y agua adsorbida. La cantidad de agua puede estar comprendida entre el 0,1 y el 20% en peso, preferentemente entre el 1 y el 15% en peso, referida al contenido total de sólidos del gránulo respectivo, y puede determinarse por titulación de Karl-Fischer o por secado a 160-200°C hasta peso constante con luz infrarroja.

Las partículas de gránulos fabricadas por el procedimiento inventivo tienen una forma regular: son esferoidales.

- 10 Las partículas de gránulos fabricadas por el procedimiento inventivo contienen al menos un agente quelante, en lo sucesivo también denominado agente quelante (A). (A) el agente quelante (A) es seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido iminodisuccínico (IDS),

Las sales de metales alcalinos de MGDA se seleccionan a partir de compuestos de acuerdo con la fórmula general (I a)

- 15 $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]\text{M}_{3-x}\text{H}_x$ (I a)

en la que

M se selecciona entre cationes de metales alcalinos, iguales o diferentes, por ejemplo cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y combinaciones de al menos dos de los anteriores. Ejemplos preferentes de cationes de metales alcalinos son el sodio y el potasio y combinaciones de sodio y potasio.

- 20 x en la fórmula (I a) está en el intervalo de cero a 1,0, preferentemente de cero a 0,5. En una realización particularmente preferente, x es cero.

Las sales de metales alcalinos IDS se seleccionan a partir de compuestos de acuerdo con la fórmula general (I b)



- 25 en la que M se selecciona entre cationes de metales alcalinos, iguales o diferentes, tal como se han definido anteriormente,

x en la fórmula (I b) está en el intervalo de cero a 2,0, preferentemente de cero a 0,5. En una realización particularmente preferente, x es cero.

- 30 En una realización de la presente invención, las sales de metales alcalinos de MGDA se seleccionan entre sales de litio, sales de potasio y preferentemente sales de sodio de MGDA. El MGDA puede neutralizarse parcial o preferentemente totalmente con el álcali respectivo. En una realización preferente, una media de 2,7 a tres grupos COOH de MGDA se neutraliza con metal alcalino, preferentemente con sodio. En una realización particularmente preferente, el agente quelante (A) es la sal trisódica de MGDA.

- 35 El MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de entre las mezclas racémicas, los isómeros D y los isómeros L, y de entre las mezclas de los isómeros D y L distintas de las mezclas racémicas. Preferentemente, el MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de la mezcla racémica y de las mezclas que contienen un intervalo del 55 al 85 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Se prefieren especialmente las mezclas que contienen un intervalo entre el 60 y el 80 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Otras realizaciones particularmente preferidas son las mezclas racémicas.

- 40 La IDS y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan entre varias mezclas de estereoisómeros, por ejemplo D,D-IDS, L,L-IDS y D,L-IDS y combinaciones de las mismas. Son preferentes las mezclas ópticamente inactivas, ya que son más baratas de fabricar.

En cualquier caso, cantidades pequeñas del agente quelante (A) pueden portar un catión distinto del metal alcalino. Por lo tanto, es posible que cantidades pequeñas, como del 0,01 al 5 % molar del total de MGDA, IDS, respectivamente, porten cationes de metales alcalinotérreos, tal como un catión Mg^{2+} o Ca^{2+} , o Fe^{2+} o Fe^{3+} .

- 45 En una realización de la presente invención, la sal de metal alcalino del agente quelante (A) puede contener una o más impurezas que pueden ser el resultado de la síntesis del respectivo agente quelante (A). En los casos del MGDA y sus sales de metales alcalinos, tales impurezas pueden seleccionarse entre el ácido propiónico, el ácido láctico, la alanina, el ácido nitrilotriacético (NTA) o similares y sus respectivas sales de metales alcalinos. En el caso de la IDS, dichas impurezas pueden seleccionarse entre el ácido maleico, las monoamidas del ácido maleico/fumárico y la asparagina racémica. Estas impurezas suelen estar presentes en cantidades pequeñas. "Cantidades pequeñas", en este contexto, se refiere a un total del 0,1 al 5 % en peso, con referencia a la sal de metal alcalino del agente quelante
- 50

(A), preferentemente hasta el 2,5 % en peso. En el contexto de la presente invención, tales cantidades pequeñas se desprecian al determinar la composición del gránulo realizada de acuerdo con el proceso inventivo.

En una realización especial de la presente invención, se utiliza una combinación de sales de metales alcalinos de al menos dos agentes quelantes diferentes, por ejemplo sales de sodio de MGDA e ISD en una proporción en peso de 1:1 a 5:1. En otras realizaciones, se utilizan sales de metales alcalinos de un solo agente quelante, en particular sales de metales sódicos de MGDA.

Las partículas de gránulos fabricadas por el procedimiento inventivo pueden contener además (B) al menos un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali, en lo sucesivo también denominado "polímero (B)". Los polímeros (B) que son homopolímeros también se denominan "homopolímeros (B)", y los polímeros (B) que son copolímeros también se denominan "copolímeros (B)".

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

Comonómeros adecuados para copolímeros (B) son compuestos etilénicamente insaturados, como estireno, isobuteno, etileno, α -olefinas como propileno, 1-butileno, 1-hexeno, y los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales y anhídridos de metales alcalinos, como el ácido maleico, el ácido fumárico, el maleato disódico del ácido itacónico, el fumarato disódico, el anhídrido itacónico y, especialmente, el anhídrido maleico. Otros ejemplos de comonómeros adecuados son los ésteres C₁-C₄-alquílicos del ácido (met)acrílico, por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo.

En una realización de la presente invención, el (co)polímero (B) se selecciona entre copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonómero que contenga al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula. Los comonómeros que lleven al menos un grupo ácido sulfónico por molécula pueden incorporarse al (co)polímero (B) como ácido libre o neutralizarse al menos parcialmente con álcali. Los comonómeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos particularmente preferentes 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-propenilo)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, tales como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Los copolímeros (B) pueden seleccionarse entre copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes, copolímeros en bloque y copolímeros de injerto, siendo preferentes los copolímeros alternantes y especialmente los copolímeros aleatorios.

Los copolímeros útiles (B) son, por ejemplo, copolímeros aleatorios de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros aleatorios de ácido acrílico y anhídrido maleico, copolímeros aleatorios ternarios de ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico, copolímeros aleatorios o en bloque de ácido acrílico y estireno, copolímeros aleatorios de ácido acrílico y acrilato de metilo. Más preferentes son los homopolímeros de ácido metacrílico. Aún más preferentes son los homopolímeros de ácido acrílico.

El (Co)polímero (B) puede constituir moléculas de cadena recta o ramificada. En este contexto, se hablará de ramificación cuando al menos una unidad repetitiva de dicho (co)polímero (B) no forme parte de la cadena principal, sino que constituya una rama o parte de una rama. Preferentemente, el (co)polímero (B) no está reticulado.

En una realización de la presente invención, el (co)polímero (B) tiene un peso molecular medio P_m en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, preferentemente de 2.500 a 20.000 g/mol e incluso más preferentemente de 5.000 a 18.500 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) y referido al ácido libre respectivo.

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

En una realización de la presente invención, el (co)polímero (B) se selecciona a partir de sales per-sódicas de ácido poliacrílico, es decir, ácido poliacrílico totalmente neutralizado con sodio.

En una realización de la presente invención, el (co)polímero (B) se selecciona de una combinación de al menos un ácido poliacrílico y al menos un copolímero de ácido (met)acrílico y un comonómero que contenga al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula, estando ambos polímeros totalmente neutralizados con álcali.

En una realización de la presente invención, el (co)polímero (B) se selecciona a partir de sales per-sódicas de ácido poliacrílico con un peso molecular medio P_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, preferentemente de 2.500 a 20.000 g/mol e incluso más preferentemente de 5.000 a 18.500 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) y referido al ácido libre respectivo.

- 5 En las realizaciones en las que está presente un (co)polímero (B), la relación en peso de (A):(B) está comprendida entre 2:1 y 1.000 a 1, preferentemente 7,5 : 1 a 1000:1, y más preferentemente 40:1 a 100:1. En esta relación ponderal se desprecian las impurezas del agente quelante (A) derivadas de la síntesis, véase más arriba.

- Las partículas de gránulos fabricadas por medio del procedimiento inventivo pueden contener al menos un 75% en peso de agente quelante (A). El contenido de agente quelante (A) puede determinarse, por ejemplo, por valoración potenciométrica con $FeCl_3$. El porcentaje se refiere al contenido sólido de dicho gránulo y puede determinarse por titulación Karl-Fischer o por secado a 160 a 200°C hasta peso constante con luz infrarroja. Excluye el agua cristalina.
- 10

- Los gránulos fabricados por el proceso inventivo pueden contener humedad residual, humedad referida al agua incluyendo agua de cristalización y agua adsorbida. La cantidad de agua puede estar comprendida entre el 0,1 y el 20% en peso, preferentemente entre el 1 y el 15% en peso, referida al contenido total de sólidos del gránulo respectivo, y puede determinarse por titulación de Karl-Fischer o por secado a 160-200°C hasta peso constante con luz infrarroja.
- 15

- En una realización de la presente invención, en los gránulos que contienen (co)polímero (B) fabricados por medio del proceso inventivo, el agente quelante (A) y el (co)polímero (B) se dispersan homogéneamente. Esto significa que esencialmente todas las partículas de dicho gránulo contienen agente quelante (A) y (co)polímero (B), y significa que no son partículas núcleo-carcasa sino que el agente quelante (A) y el (co)polímero (B) están distribuidos sobre dichas partículas. Dicha dispersión homogénea se consigue mejor cuando la etapa (a) del proceso inventivo parte de una solución de agente quelante (A) y (co)polímero (B).
- 20

- En otra realización de la presente invención, en los gránulos que contienen (co)polímero (B) fabricados por medio del proceso inventivo, el agente quelante (A) y el (co)polímero (B) están dispersos de forma no homogénea. Esta dispersión no homogénea se consigue mejor cuando la etapa (a) del proceso inventivo se inicia a partir de una suspensión de agente quelante (A) y (co)polímero (B).
- 25

A continuación, el proceso de la invención se describe con más detalle.

- En la etapa (a), se proporciona una solución acuosa o suspensión acuosa de agente quelante (A) y, si procede, (co)polímero (B). Dicha solución acuosa o suspensión puede fabricarse por medio de procesos conocidos *per se*. Por ejemplo, puede obtenerse una solución acuosa de sales de metales alcalinos del agente quelante (A) a partir de su síntesis. Dicha solución puede concentrarse aún más por adición de agente quelante sólido (A) o por evaporación del agua. el (co)polímero (B) puede añadirse, si se desea, como sólido o como solución acuosa.
- 30

La etapa (a) puede realizarse a temperatura ambiente. En otras realizaciones, la etapa (a) se lleva a cabo a 20° C o a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 25 y 90°C, preferentemente entre 60 y 75°C.

- El agua utilizada en la etapa (a) puede estar presente en una cantidad tal que se disuelvan tanto el agente quelante (A) como el (co)polímero (B). Sin embargo, también es posible utilizar menos cantidad de agua y mezclar el agente quelante (A) y el (co)polímero (B) de manera que se forme una lechada. Son preferentes las soluciones.
- 35

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

- En la etapa (b), la mayor parte del agua se elimina de la solución acuosa o lechada proporcionada en la etapa (a) por medio de granulación por pulverización en un lecho fluidizado.
- 40

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 la etapa (b), dicha suspensión acuosa espesa o solución acuosa se introduce en un granulador de pulverización. En el contexto de la presente invención, un granulador de pulverización suele contener un lecho fluidizado, que en el contexto de la presente invención es un lecho fluidizado de agente quelante (A), o de gránulo fabricado de acuerdo con la presente invención. Dicho lecho fluidizado de agente quelante (A) está preferentemente en forma de agente quelante en forma cristalina, por ejemplo al menos 66% en forma cristalina, determinada por difracción de rayos X. En una realización de la presente invención, el lecho fluidizado puede tener una temperatura en el intervalo de 75 a 150°C, preferentemente de 80 a 110°C.
- 45

- La pulverización se realiza a través de una o más boquillas por 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 dos fluidos y las boquillas de tres fluidos. El primer fluido es la suspensión acuosa espesa 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
- 50

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.

5 En la etapa (b), la suspensión acuosa espesa o solución acuosa de agente complejante (A) y, opcionalmente, (co)polímero (B) se introduce en forma de gotas en dicho lecho fluidizado. En una realización de la presente invención, las gotitas formadas durante la granulación 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.

10 En una realización de la presente invención, el gas de salida del granulador de pulverización 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 la etapa (b) es la presión normal \pm 100 mbar, preferentemente la presión normal \pm 20 mbar, por ejemplo un mbar menos que la presión normal.

15 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 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.

20 En la etapa (b), se elimina la mayor parte del agua en un lecho fluidizado. Por mayoría de agua se entenderá que queda un contenido de humedad residual preferentemente del 0,1 al 20% en peso, referido al gránulo. En realizaciones que parten de una solución, en la etapa (b) se elimina entre el 51 y el 75% en peso del agua presente en la solución acuosa.

25 Se obtiene un gránulo, en lo sucesivo también denominado "residuo particulado resultante" o "gránulo de la etapa (b)". Dicho gránulo de la etapa b) tiene el aspecto de un gránulo que puede tener una densidad aparente comprendida entre 700 y 950 g/l. Las partículas del gránulo de la etapa (b) pueden mostrar cierto grado de irregularidad en la forma.

30 Al final de la etapa (b), el gránulo de la etapa (b) se retira del granulador de pulverización. Dicho gránulo se ha formado, al menos parcialmente, en el transcurso de la etapa (b) del procedimiento inventivo. Dicha remoción se realiza a través de una o más aberturas por torre de pulverización o granulador de pulverización. Preferentemente, dichas aberturas se encuentran en la parte inferior de la torre de pulverización o del granulador de pulverización. Se eliminan los gránulos, incluidos los finos y los grumos.

35 En la etapa (c), el gránulo de la etapa (b) se trata con aire o un gas inerte o una combinación de los anteriores en un recipiente del que al menos una parte gira alrededor de un eje horizontal. Ejemplos de gases inertes son el nitrógeno y los gases raros como el argón, entre otros. Las mezclas de aire y gases inertes también son viables. Preferentemente, dicho aire o gas inerte es "seco". En este contexto, por seco se entiende menos de 5 g de H₂O por kg de gas.

Como ya se ha mencionado, la etapa (c) se lleva a cabo en un recipiente en el que al menos una parte gira alrededor de un eje horizontal, por ejemplo un elemento mezclador o un mezclador. Preferentemente, el elemento mezclador gira alrededor de un eje horizontal mientras que el resto del reactor no lo hace.

40 Son posibles varias formas de realización del diseño del reactor para llevar a cabo la etapa (c) del proceso inventivo. La etapa (c) del proceso inventivo se lleva a cabo en una mezcladora obligatoria. Ejemplos de mezcladoras obligatorias son las mezcladoras de paletas y las mezcladoras de reja de arado.

Aún más preferente, la etapa (c) se realiza en un así llamado mezclador de caída libre.

45 Mientras que los mezcladores de caída libre utilizan las fuerzas gravitatorias para mover las partículas, los mezcladores obligatorios funcionan con elementos mezcladores móviles y, en particular, con elementos mezcladores giratorios que se instalan en la sala de mezclas. En el contexto de la presente invención, la sala de mezcla es el interior del reactor. Ejemplos de mezcladoras obligatorias son las mezcladoras de reja de arado, las mezcladoras de paletas y las mezcladoras de pala. Son preferentes las mezcladoras de reja de arado. Los mezcladores de reja de arado preferentes se instalan horizontalmente, refiriéndose el término horizontal al eje alrededor del cual gira el elemento mezclador. preferentemente, el proceso inventivo se lleva a cabo en una herramienta de mezcla de pala, en una herramienta de mezcla de paleta, en una herramienta de mezcla de cuchilla y, más preferentemente, en una mezcladora de reja de arado, por ejemplo de acuerdo con el principio de lanzar y girar.

50 En una realización preferente de la presente invención, el proceso inventivo se lleva a cabo en un mezclador de caída libre. Las mezcladoras de caída libre utilizan la fuerza gravitatoria para conseguir la mezcla. En una realización preferente, la etapa (c) del proceso inventivo se lleva a cabo en un tambor o recipiente en forma de tubo que gira

alrededor de su eje horizontal. En una realización más preferente, la etapa (c) del proceso inventivo se lleva a cabo en un recipiente giratorio que tiene deflectores.

En una realización de la presente invención el recipiente o al menos partes del mismo rota con una velocidad en el intervalo de 5 a 200 revoluciones por minuto ("rpm"), preferentemente de 5 a 60 rpm.

- 5 En una realización de la presente invención, la etapa (c) del proceso inventivo se realiza con un mezclador obligatorio que funciona con un Número de Froude ("Fr") en el rango de 1 a 10. En otra realización, la etapa (c) del proceso inventivo se lleva a cabo con un mezclador de caída libre operado a un Número de Froude inferior a 1. En el contexto de la presente invención, el número de Froude se define como $Fr = v^2 / g \cdot l$, siendo la variable v la velocidad circunferencial, la variable l el diámetro, por ejemplo, del mezclador obligatorio o del mezclador de caída libre respectivo, y la variable g la aceleración gravitatoria.

En una versión preferente de la presente invención, que permite el transporte neumático de dicho material particulado, se aplica una diferencia de presión en el rango de hasta 400 mbar. Los gránulos pueden expulsarse de la mezcladora por medio de soplado o aspiración.

- 15 En una realización de la presente invención, la presión de entrada es más alta pero cercana a la presión deseada del reactor. Hay que compensar las caídas de presión de la entrada de gas.

En el transcurso del proceso inventivo se introducen fuertes fuerzas de cizallamiento debido a la forma del reactor, las partículas de los aglomerados se intercambian con frecuencia, lo que permite la accesibilidad de toda la superficie de las partículas. Por medio del proceso inventivo, los materiales particulados pueden revestirse en poco tiempo y, en particular, las partículas cohesivas pueden revestirse de manera muy uniforme.

- 20 En una realización preferente de la presente invención, el proceso inventivo comprende la etapa de retirar el material revestido del recipiente o recipientes, respectivamente, por medio de transporte neumático, por ejemplo de 20 a 100 m/s.

- 25 En una realización de la presente invención, la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 115°C, preferentemente entre 30 y 80°C. Preferentemente, el material obtenido en la etapa (b) se introduce directamente en la etapa (c) y se enfría durante la etapa (c). Preferentemente, el material obtenido de la etapa (b) se introduce directamente en la etapa (c) y se enfría durante la etapa (c).

En una realización de la presente invención, la etapa (c) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 5 horas, preferentemente de 5 a 30 minutos.

Durante la etapa (c), la atmósfera gaseosa puede renovarse, por ejemplo una hasta 5 veces por hora.

- 30 Tras la etapa (c), se obtiene un gránulo con una excelente forma esférica de las partículas. Presenta una higroscopicidad reducida y puede utilizarse directamente para la fabricación de, por ejemplo, formulaciones para lavavajillas automáticos.

- 35 En una realización preferente de la presente invención, la etapa (c) va seguida de una etapa (d) que incluye la eliminación de finos. Dicha etapa (d) puede incluir una etapa de tamizado o aventado, o por medio de clasificación por aire. Los finos formados durante la etapa (c) pueden eliminarse fácilmente y, por ejemplo, reciclarse en la etapa (b). En el contexto de la etapa d), se entiende que los finos tienen un diámetro comprendido entre casi cero y menos de 100 µm.

La proporción de finos retirados en la etapa (d) puede estar comprendida entre el 0,5 y el 20 % en peso del agente quelante (A) total retirado después de la etapa (c), preferentemente entre el 4 y el 8 % en peso.

- 40 Otras etapas son posibles, por ejemplo la eliminación de grumos después de la etapa (b) o (d), preferentemente después de la etapa (b). En este contexto, los grumos que deben separarse también pueden denominarse excesos, y los grumos son partículas que tienen un diámetro mínimo de 2 mm o incluso más, o que superan el diámetro máximo especificado en al menos un 15%. Los grumos pueden eliminarse, por ejemplo, con la ayuda de un tornillo de descarga o una válvula rotativa, normalmente junto con el producto deseado, y después clasificarse.

- 45 Otro aspecto de la presente invención está relacionado con los gránulos obtenidos u obtenibles por el procedimiento inventivo, en lo sucesivo también denominados gránulos inventivos. Los gránulos inventivos contienen

(A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido iminodisuccínico (IDS),

- 50 (B) al menos un copolímero de ácido (met)acrílico con un comonomero que contenga al menos un grupo ácido sulfónico por molécula, parcial o totalmente neutralizado con álcali, en lo sucesivo denominado también copolímero (B*) o simplemente (B*),

en una relación en peso (A):(B*) de desde 2:1 a hasta 1000:1, preferentemente de 7,5: 1 hasta 1000:1, en el que dicho gránulo contiene al menos un 75% en peso de agente quelante (A),

y en el que dicho gránulo tiene una relación media entre anchura y longitud comprendida entre 1:1 y 1:0,75.

5 La relación media entre anchura y longitud se determina como relación b/l, por ejemplo, determinada por medio de análisis dinámico de la imagen, por ejemplo con un Camsizer.

Los gránulos inventivos pueden contener (A) y (B*) en forma molecularmente dispersa o en disposición de núcleo-cáscara, siendo preferible la forma molecularmente dispersa.

10 En el contexto de la presente invención, el término "en forma molecularmente dispersa" implica que todas o una gran mayoría, por ejemplo al menos el 80% de las partículas de los gránulos inventivos contienen agente quelante (A) y copolímero (B*). El término "en forma molecularmente dispersa" implica también que el agente quelante (A) y el copolímero (B*) se distribuyen sobre el diámetro de la partícula de forma casi homogénea.

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

15 En una realización de la presente invención, el gránulo inventivo contiene en el intervalo de 85 a 99,9 % en peso de agente quelante (A) y 0,1 a 15 % en peso de polímero (B*), porcentajes referidos al contenido de sólidos de dicho gránulo. En esta relación ponderal se desprecian las impurezas del agente quelante (A) derivadas de la síntesis, véase más arriba.

El agente quelante (A) se ha descrito anteriormente en detalle.

20 El copolímero (B*) es un copolímero de ácido (met)acrílico con un comonomero que lleva al menos un grupo ácido sulfónico por molécula, neutralizado parcial o totalmente con álcali, preferentemente un copolímero de ácido acrílico con un comonomero que lleva al menos un grupo ácido sulfónico por molécula.

En una realización preferente, dicho comonomero con al menos un grupo ácido sulfónico por molécula es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

25 En una realización de la presente invención, el copolímero (B*) tiene un peso molecular medio M_w en el intervalo de 1.200 a 30.000 g/mol, preferentemente de 2.500 a 20.000 g/mol e incluso más preferentemente de 5.000 a 19.000 determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) y referido al ácido libre respectivo.

Los copolímeros (B*) pueden seleccionarse entre copolímeros en bloque, copolímeros de injerto y copolímeros aleatorios, siendo preferentes los copolímeros aleatorios. Los copolímeros (B*) pueden ser de cadena recta o ramificada, prefiriéndose los de cadena recta.

30 Los gránulos inventivos presentan propiedades generales ventajosas que incluyen, entre otras, una excelente higroscopicidad y densidad aparente. Además, la tendencia al amarilleamiento, especialmente en presencia de agentes blanqueadores, es baja. Por lo tanto, son muy adecuados para la fabricación de productos de limpieza que contengan al menos un agente blanqueador, que en lo sucesivo también se denominará blanqueador. En particular, y gránulos inventivos son adecuados para la fabricación de agente de limpieza para fibras o superficies duras en el que dicho agente de limpieza contiene al menos un compuesto peroxi.

35 Otro aspecto de la presente invención es por lo tanto el uso de un gránulo inventivo para la fabricación de un agente de limpieza que puede contener al menos un agente blanqueador, y en particular para la fabricación de un agente de limpieza para fibras o superficies duras, en el que dicho agente de limpieza contiene al menos un compuesto peroxi. Otro aspecto de la presente invención es un proceso para fabricar un agente limpiador combinando al menos un gránulo inventivo con al menos un agente blanqueador, preferentemente al menos un compuesto peroxídico. Otro aspecto de la presente invención es un agente de limpieza, en lo sucesivo también denominado agente de limpieza inventivo.

40 Los agentes limpiadores inventivos pueden contener al menos un agente blanqueador y al menos un gránulo inventivo. Los productos de limpieza inventivos muestran una tendencia reducida a amarillear y, por tanto, tienen una vida útil más larga.

45 Ejemplos de compuestos peroxídicos adecuados son perborato de sodio, anhídrido o, por ejemplo, como monohidrato o como tetrahidrato o el llamado dihidrato, percarbonato de sodio, anhídrido o, por ejemplo, como monohidrato, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos tal como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peroxi- α -naftóico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico, en cada caso como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal sódica, también sulfonilperóxidos y peroxiácidos catiónicos.

En una realización preferente, el compuesto peroxídico se selecciona entre percarbonatos inorgánicos, persulfatos y perboratos. Ejemplos de percarbonatos sódicos son $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Ejemplos de perborato sódico son

($\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2$), a veces escrito como $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en su lugar. El compuesto peroxídico preferente es el percarbonato sódico.

La expresión "agentes limpiadores" 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.

Dichos agentes limpiadores pueden ser líquidos, geles o preferentemente sólidos a temperatura ambiente, siendo preferentes los agentes limpiadores sólidos. Pueden presentarse en forma de polvo o gránulo o en forma de dosis unitaria, por ejemplo como comprimido.

En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos pueden contener.

entre el 2 y el 50 % en peso del gránulo inventivo,

en la gama del 0,5 al 15 % en peso de lejía.

Los porcentajes se basan en el contenido de sólidos del respectivo agente de limpieza inventivo.

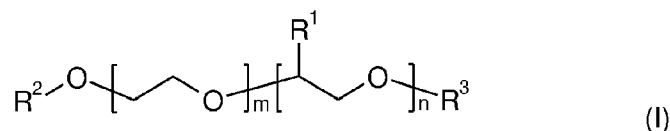
Los agentes limpiadores inventivos pueden contener ingredientes adicionales como uno o más tensioactivos que pueden seleccionarse entre tensioactivos no iónicos, zwitteriónicos, catiónicos y aniónicos. Otros ingredientes que pueden contener los agentes de limpieza inventivos pueden seleccionarse entre activadores de la lejía, catalizadores de la lejía, inhibidores de la corrosión, agentes secuestrantes distintos del agente quelante (A), enzimas, fragancias, colorantes, antiespumantes y potenciadores.

Los agentes limpiadores inventivos particularmente ventajosos pueden contener uno o más agentes complejantes distintos de MGDA o GLDA. Las composiciones detergentes ventajosas para limpiadores y las composiciones detergentes ventajosas para ropa pueden contener uno o más secuestrantes (agentes quelantes) distintos de una mezcla de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de secuestrantes otros que una mezcla de acuerdo con la presente invención 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 IDS- 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 los agentes limpiadores inventivos ventajosos 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 y en referencia al agente limpiador respectivo.

Los agentes limpiadores inventivos pueden contener uno o más tensioactivos, preferentemente uno o más 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 preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, los compuestos de fórmula general (I):



en la que las variables se definen como sigue:

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

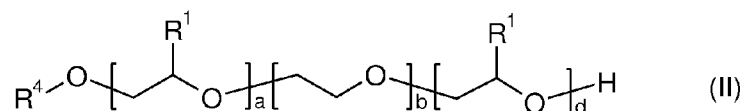
R^2 se selecciona entre alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, ramificado o lineal, por ejemplo, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ o $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

R^3 se selecciona entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, 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.

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

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

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

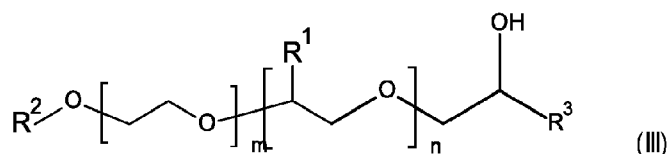


en la que las variables se definen como sigue:

- R^1 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,
- 10 R^4 se selecciona entre alquilo C_8 - C_{20} , 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 - $C_{18}H_{37}$,
- 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.

- 15 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 preferentes de éteres mixtos de hidroxialquilo son los compuestos de fórmula general (III):



en la que las variables se definen como sigue:

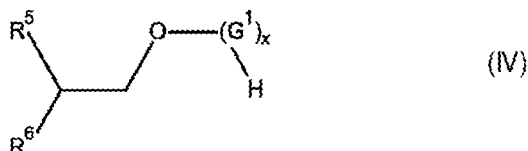
- 20 R^1 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,
- R^2 se selecciona entre alquilo C_8 - C_{22} , ramificado o lineal, por ejemplo, iso - $C_{11}H_{23}$, 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 - $C_{18}H_{37}$,
- 25 R^3 se selecciona entre alquilo C_1 - C_{18} , 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, isodecilo, 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.

- 30 Los compuestos de fórmula general (II) 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

- 35 compuestos de fórmula promedio general (IV):



en el que las variables se definen como sigue:

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

R⁶ es -(CH₂)₂-R⁵,

G¹ se selecciona entre los monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, en especial entre la glucosa y la xilosa,

x en el intervalo entre 1,1 y 4, siendo x un número medio,

- 5 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.

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

- 10 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).

- 15 Los ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (V):



en la que R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre sí de restos alifáticos, cicloalifáticos o de alquileo C₂-C₄ alquilamido C₁₀-C₂₀. Preferentemente, R⁷ se selecciona entre alquilo C₈-C₂₀ o alquilamido C₁₀-C₂₀, y R⁸ y R⁹ son ambos metilo.

- 20 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 C₈-C₁₂, de poliéter sulfatos de alcohol graso C₁₂-C₁₈, de semiésteres del ácido sulfúrico de alquilfenoles C₄-C₁₂ etoxilados (etoxilación: 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de sulfácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, de ésteres metílicos de sulfácidos grasos C₁₂-C₁₈, además de ácidos alquilsulfónicos C₁₂-C₁₈ y de ácidos alquilarilsulfónicos C₁₀-C₁₈. Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos mencionados anteriormente, en concreto preferentemente a las sales de sodio.

- 25 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 alquiléter.

Preferentemente, las composiciones de la invención contienen al menos un tensioactivo aniónico.

En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos 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.

- 35 En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos 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, los agentes limpiadores inventivos contienen al menos un tensioactivo aniónico.

- 40 Los agentes limpiadores inventivos 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 trípede que contienen nitrógeno y, además, los complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina también pueden usarse como catalizadores del blanqueo.

- 45 Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender uno o más activadores del blanqueo, por ejemplo, N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonio de acetonitrilo, N-acilimidaz, 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).

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

Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, esto debe entenderse como que incluye 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, los agentes limpiadores inventivos comprenden en total un inhibidor de la corrosión en el intervalo del 0,1 al 1,5 % en peso.

Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender uno o más constructores, seleccionados entre constructores 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 -Na₂Si₂O₅, β -Na₂Si₂O₅ y δ -Na₂Si₂O₅, 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 alqueno, 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 constructores orgánicos son especialmente polímeros y copolímeros. En una realización de la presente invención, los constructores 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, parcial o completamente neutralizados con álcali.

Los ejemplos de comonómeros adecuados para (met) 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 particular, el ácido poliacrílico, que tiene preferentemente un peso molecular promedio P_m en el intervalo de 2000 a 40 000 g/mol, preferentemente de 3000 a 10000 g/mol.

También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ o dicarboxílicos C₄-C₁₀ monoetilénicamente insaturados o 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 C₂₂, una mezcla de α -olefinas C₂₀-C₂₄ 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 alqueno. 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 alqueno por molécula.

Los monómeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos particularmente preferentes en la presente memoria descriptiva 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-propenilo)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.

Además, también se pueden utilizar polímeros anfóteros como constructores

Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender, por ejemplo, en total en el intervalo del 10 al 50 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, de constructor.

En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos pueden comprender uno o más constructores.

Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender uno o más antiespumantes, seleccionados, por ejemplo, entre aceites de silicona y aceites de parafina.

En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos comprenden en total un antiespumante en el intervalo del 0,05 al 0,5 % en peso.

Los agentes limpiadores inventivos pueden comprender una o más enzimas. Los ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

- 5 En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos 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 C₁-C₃ o un ácido dicarboxílico C₄-C₁₀. Se prefieren los formiatos, los acetatos, los adipatos y los succinatos.

- 10 En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos 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.

- 15 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, ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de cinc, citrato de cinc, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ y galato de cinc, preferentemente ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de cinc, citrato de cinc, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ y galato de cinc.

En otra realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona entre ZnO, ZnO·ac, Zn(OH)₂ y ZnCO₃. Se da preferencia al ZnO·ac.

- 20 En una realización de la presente invención, la sal de cinc se selecciona de óxidos de cinc con un diámetro promedio de partícula (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, complejo 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.

- 25 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 ZnCl₂ 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.

- 30 La sal de zinc puede estar presente en aquellos agentes limpiadores inventivos que son sólidos a temperatura ambiente. En tales agentes limpiadores inventivos la sal de cinc puede estar presente 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 zinc puede estar presente en aquellos agentes limpiadores inventivos que son líquidos a temperatura ambiente. En tales agentes limpiadores inventivos las sales de cinc están presentes preferentemente disueltas o en forma sólida o coloidal.

- 35 En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos 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 la presente memoria descriptiva, 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.

- 40 En una realización de la presente invención, los agentes limpiadores inventivos no contienen metales pesados, aparte de los compuestos de cinc. En el contexto de la presente memoria descriptiva, esto puede entenderse como que los agentes limpiadores inventivos 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, los agentes limpiadores inventivos, 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.

- 50 En el contexto de la presente invención, los "metales pesados" se definen como cualquier metal con una densidad específica de al menos 6 g/cm³, 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, los agentes limpiadores inventivos comprenden fracciones no mensurables de compuestos de bismuto, es decir, por ejemplo, menos de 1 ppm.

Los agentes limpiadores inventivos son excelentes para limpiar superficies duras y fibras.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: La densidad aparente se determinó de acuerdo con la norma ISO 697 (2ª edición 1981-03-01).

- 5 La relación media anchura/longitud se determinó con un Retsch CAMSIZER XT.

La higroscopicidad se determinó como sigue: Se colocaron unos 5 g de la muestra respectiva en una placa de Petri y se determinó el peso.

- 10 La placa de Petri con la muestra se colocó en una cabina de acondicionamiento con 38°C y 78% de humedad relativa. El peso se determinó de nuevo al cabo de 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas, etc. Cada determinación se realizó por duplicado.

Materiales de partida

(A.1): sal trisódica del ácido metilglucina diacético (MGDA-Nas), suministrada como solución acuosa al 40% en peso

(B.1): ácido poliacrílico, 25 % molar neutralizado con hidróxido de sodio, P_m : 4.000 g/mol, determinado por GPC y con respecto al ácido libre

- 15 (B.2) copolímero aleatorio de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), parcialmente neutralizado con sodio, valor pH 5, P_m : 18.500 g/mol.

I. Fabricación de licores de pulverización, etapa a)

I.1 Fabricación de caldo de pulverización SL.1, etapa (a.1)

- 20 Se cargó un recipiente con 15,28 kg de una solución acuosa de (A.1) (40% en peso) y 720 g de una (solución acuosa de (B.1) (45% en peso). El pulverizador de licor SL.1 obtenido de este modo se agitó, se calentó a 70°C y se sometió a granulación por pulverización.

I.2 Fabricación del pulverizador de licor SL.2

- 25 Se cargó un recipiente con 42,697 kg de una solución acuosa de (A.1) (40% en peso), 7,303 kg de gránulos de MGDA- Na_3 (12% en peso de contenido de humedad) y 3.668 g de una solución acuosa de (B.2) (40% en peso). El pulverizador de licor SL.2 obtenido de este modo se agitó, se calentó a 70°C y se sometió a granulación por pulverización.

II. Granulación por pulverización, etapa (b)

II.1 Granulación por pulverización del pulverizador de licor SL.1, etapa (b.1)

- 30 Un granulador a escala de laboratorio, disponible comercialmente como Glatt Procell Lab System con Vario 3 Insert, se cargó con 0,9 kg de partículas esféricas sólidas de MGDA- Na_3 , con un diámetro de 350 a 1000 μm , y 600 g de partículas MGDA-Nas molidas. Una cantidad de 200 Nm^3/h de aire con una temperatura de 165 a 168°C se sopló desde la parte inferior. Se obtuvo un lecho fluidizado de partículas de MGDA-Nas. El licor anterior SL.1 se introdujo pulverizando 7 kg de SL.1 (70°C) por hora en el lecho fluidizado desde la parte inferior a través de una boquilla de dos fluidos, presión absoluta en la boquilla: 4,3 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 101°C.

- 35 Partículas suficientemente grandes (pesadas) que caen a través del clasificador de aire en zigzag (operado a una presión relativa de 1,8 a 2 bar) fueron continuamente transferidas a una botella de muestra. Los gránulos más pequeños (más ligeros) fueron soplados a través del reciclado de vuelta al lecho fluidizado por el clasificador de aire.

- 40 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, tamaño de la malla 1mm. 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 (revoluciones 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.

- 45 Después de consumir 10 kg de SL.1 se alcanzó un estado estacionario. A continuación, la fracción <1 mm se recogió como gránulo inventivo Gr.1.

Se determinó que la humedad residual del C-Gr.1 era del 12,0 %, referida al contenido total de sólidos del gránulo y determinada por titulación Karl-Fischer.

En el ejemplo anterior, el aire caliente de 170°C puede sustituirse por N₂ caliente con una temperatura de 170°C.

II.2 Granulación por pulverización del pulverizador de licor SL.2, etapa (b.2)

Un granulador a escala de laboratorio, disponible comercialmente como Glatt Procell Lab System con Vario 3 Insert, se cargó con 0,9 kg de partículas esféricas sólidas de MGDA-Na₃, con un diámetro de 350 a 1000 µm, y 600 g de partículas MGDA-Nas molidas. Una cantidad de 200 Nm³/h de aire con una temperatura de 170-175°C se sopló desde la parte inferior. Se obtuvo un lecho fluidizado de partículas de MGDA-Nas. El licor anterior SL.2 se introdujo pulverizando 8 kg de SL.2 (70°C) por hora en el lecho fluidizado desde la parte inferior a través de una boquilla de dos fluidos, presión absoluta en la boquilla: 4,35 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 101°C.

Partículas suficientemente grandes (pesadas) que caen a través del clasificador de aire en zigzag (operado a una presión relativa de 1,8 a 2 bar) fueron continuamente transferidas a una botella de muestra. Los gránulos más pequeños (más ligeros) fueron sopladados 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, con un tamaño de malla de 1 mm. Se obtuvieron dos fracciones: partículas gruesas (diámetro > 1 mm) y fracción de valor (≤1 mm). Las partículas gruesas (diámetro > 1 mm), se molieron junto con pequeñas cantidades de fracción de valor utilizando un molino de martillos (Kinetica 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.

La fracción intermedia <1 mm se recogió como gránulo comparativo Gr.2. Se determinó que la humedad residual del C-Gr.2 era del 12,0 %, referida al contenido total de sólidos del gránulo.

En el ejemplo anterior, el aire caliente de 170°C puede sustituirse por N₂ caliente con una temperatura de 170°C.

III. Tratamiento en un mezclador de arado y reja, etapa (c), protocolo general

III.1 Tratamiento de C-Gr.1

Un mezclador Lödige MK 5 (volumen total: 5 ltr.) se cargó con 1885 g de gránulo C-Gr.1. A continuación, a temperatura ambiente, se hizo funcionar el mezclador Lödige a Fr en el intervalo de 2 a 3 durante un período de 16 minutos. Los finos se eliminaron por tamizado, malla 100 µm. Se obtuvo el gránulo inventivo Gr.1. El contenido de humedad residual era del 12,0% en peso y su relación media entre anchura y longitud (b/l) era de 0,793.

III.2 Tratamiento de C-Gr.2

Un mezclador Lödige MK 5 (volumen total: 5 ltr.) se cargó con 1885 g de gránulo C-Gr.2. A continuación, a temperatura ambiente, se hizo funcionar el Lödige a Fr en el intervalo de 2 a 3 durante un período de 16 minutos. Los finos se eliminaron por tamizado, malla 100 µm. Se obtuvo el gránulo inventivo Gr.2. El contenido de humedad residual era del 12,0% en peso y su relación media entre anchura y longitud era de 0,795.

III.3 Caracterización física de los gránulos respectivos

Higroscopicidad: Capacidad de los gránulos para absorber humedad en condiciones específicas.

Se colocaron muestras de 5 g de gránulo en una cabina de acondicionamiento a 38°C y 78% de humedad relativa. La higroscopicidad se midió al cabo de 24 horas.

$$\text{Higroscopicidad } [\%] = (M2 - M0) \times 100 / M1$$

M0 = peso de la placa de Petri vacía (g)

M1 = peso inicial (g)

M2 = peso final (g)

Densidad aparente:

Masa en gramos de un producto que ocupa el volumen de un mililitro en condiciones específicas, medida de acuerdo con la norma ISO 697.

El recipiente colector de acuerdo con ISO 697 se colocó bajo un embudo. Por medio de una solapa de cubierta se cerraba el orificio del embudo. A continuación, se llenó el embudo hasta el borde superior con muestra, se retiró rápidamente la solapa de cubierta y se vertió el contenido del embudo en el recipiente colector. Al extraer el recipiente colector, se limpia el exceso de granulado. El recipiente de recogida se limpió por fuera y después se determinó su peso.

$$\text{Densidad aparente [g/ml]} = (M1 - M0)/V$$

M1 = masa del recipiente colector lleno (g)

M0 = masa del recipiente colector vacío (g)

5 Tabla 1: Densidad aparente e higroscopicidad de los gránulos inventivos y de los gránulos comparativos

	C-Gr.1	Gr.1	C-Gr.2	Gr.2
Contenido MGDA- Na_3 [%]	77	77	78	78
Densidad aparente [g/l]	774	817	756	802
Higroscopicidad [%]	19	18	16	15

El contenido de MGDA se refiere a la materia activa y se determinó por titulación potenciométrica FeCl_3 .

10 A partir de gránulos inventivos, pueden formularse composiciones detergentes de ejemplo para detergentes lavavajillas automáticos mezclando los componentes respectivos de acuerdo con la Tabla 2. A partir de gránulos comparativos, pueden formularse composiciones detergentes comparativas para detergentes lavavajillas automáticos mezclando los componentes respectivos de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplos de composiciones detergentes para el lavado automático de vajilla

Todas las cantidades en g/muestra	ADW.1	ADW.2	ADW.3
cualquiera de los Gr.1, Gr.2, C-Gr.1 o C-Gr.2	30	22,5	15
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
$\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$	5	5	5
Percarbonato de sodio	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na_2CO_3	19,5	19,5	19,5
Citrato sódico dihidratado	15	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
polietilenimina etoxilada, 20 grupo EO/NH, M_n : 30000 g/mol	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un gránulo que contiene
 - (A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido iminodisuccínico (IDS), y opcionalmente,
 - (B) al menos un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico, parcial o totalmente neutralizado con álcali,
 dicho procedimiento comprende al menos las etapas de:
 - (a) proporcionar una solución acuosa o suspensión que contenga agente quelante (A) y, si procede, (co)polímero (B),
 - (b) eliminar la mayor parte de dicha agua por medio de granulación por pulverización en un lecho fluidizado, obteniendo así un gránulo,
 - (c) tratar el gránulo resultante de la etapa b) con aire o un gas inerte en un recipiente en el que al menos una parte gire alrededor de un eje horizontal y en el que dicho recipiente se seleccione entre mezcladores de paletas, mezcladores de caída libre y mezcladores de reja.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) se utiliza un gas con una temperatura de entrada de al menos 125°C.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la relación en peso del agente quelante (A) y el (co)polímero (B) está comprendida entre 1.000:1 y 7,5:1.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se realiza con una boquilla de dos fluidos.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 5 horas.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) se realiza en una mezcladora de caída libre.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa (c) va seguida de una etapa (d) que incluye la eliminación de finos.
8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el (co)polímero (B) se selecciona entre copolímeros de ácido (met)acrílico y un comonómero que contenga al menos un grupo de ácido sulfónico por molécula.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el comonómero que tiene al menos un grupo ácido sulfónico por molécula es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
10. Gránulo, obtenido o que puede obtenerse por medio del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene
 - (A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido iminodisuccínico (IDS),
 - (B) al menos un copolímero de ácido (met)acrílico con un comonómero que contenga al menos un grupo ácido sulfónico por molécula, parcial o totalmente neutralizado con álcali,
 en una relación en peso (A):(B) de 2:1 a 1:1000. 1,
 en el que dicho gránulo contiene al menos un 75% en peso de agente quelante (A),
 y en el que dicho gránulo tiene una relación media entre anchura y longitud comprendida entre 1:1 y 1:0,75.
11. Gránulo de acuerdo con la reivindicación 10, con un contenido de humedad residual comprendido entre el 1 % y el 20 % en peso.
12. Gránulo de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, tiene un diámetro medio comprendido entre 0,1 mm y 2 mm.
13. Gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el comonómero que tiene al menos un grupo ácido sulfónico por molécula es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
14. Gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el agente quelante (A) es la sal trisódica de MGDA.

15. Uso de un gránulo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 para la fabricación de un agente limpiador para fibras o superficies duras en el que dicho agente limpiador contiene al menos un compuesto peroxi seleccionado entre percarbonatos, persulfatos y perboratos.