



(11) BR 112018077082-5 B1

(22) Data do Depósito: 05/07/2017

(45) Data de Concessão: 28/03/2023

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE GRÂNULOS DE SAIS, GRÂNULO, USO DE UM GRÂNULO

(51) Int.Cl.: C11D 3/33; C11D 7/32; C11D 11/02; C11D 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 15/07/2016 EP 16179707.1.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): MARTA REINOSO GARCIA; MICHAEL KLEMENS MUELLER; CARSTEN SUELING; VERENA MORMUL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2017066705 de 05/07/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/011027 de 18/01/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/12/2018

(57) Resumo: Processo para a fabricação de grânulos de sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A), compreendendo as etapas de (a) fornecimento de uma solução aquosa de (A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 10 a 95%, (A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro, a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1, (b) granulação por aspersão da dita solução com uma temperatura de entrada de gás de pelo menos 125 °C. Adicionalmente, a presente invenção refere-se aos grânulos e ao seu uso.

PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE GRÂNULOS DE SAIS, GRÂNULO, USO DE UM GRÂNULO

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de grânulos de sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A), compreendendo as etapas de

- (a) fornecimento de uma solução aquosa de
 - (A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 5 a 95%,
 - (A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1,
- (b) granulação por aspensão da dita solução com uma temperatura de entrada de gás de pelo menos 125 °C.

[002] Adicionalmente, a presente invenção refere-se a grânulos com um conteúdo de umidade residual na faixa de 5 a 15% em peso, contendo

- (A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 5 a 95%,
 - (A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,
- em forma dispersa molecular,
-
- a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1.

[003] Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao seu uso.

[004] Os agentes quelantes do tipo aminopolicarboxilato, como

ácido metil glicina diacético (MGDA) e ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) e seus respectivos sais de metais alcalinos são sequestrantes úteis para íons de metais alcalino-terrosos, como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Muitos aminopolicarboxilatos apresentam boa biodegradabilidade e são, portanto, ambientalmente corretos. Por essa razão, são recomendados e usados para vários fins, como detergentes para lavagem de roupas e para formulações para lavagem automática de louças (ADW), em particular para os chamados detergentes para lavagem de roupas isentas de fosfatos e formulações ADW isentas de fosfato.

[005] Dependendo do tipo de produto - produtos líquidos para cuidados domésticos e para cuidados de tecidos versus produtos sólidos para cuidados domésticos e para cuidados de tecidos - e o processo de fabricação de produtos para cuidados domésticos e produtos para cuidados de tecidos pode preferir lidar com soluções de aminopolicarboxilatos ou aminopolicarboxilatos sólidos, por exemplo, secagem por pulverização conjunta ou mistura sólida. Pós e grânulos de aminopolicarboxilatos podem ser transportados economicamente devido ao seu alto teor de ingrediente ativo que acompanha o baixo teor de água. Portanto, processos convenientes para fornecer grânulos ainda são de grande interesse comercial.

[006] Muitos usuários industriais desejam obter agentes complexantes em soluções aquosas tão altamente concentradas quanto possível. Quanto menor a concentração do agente complexante solicitado, mais água precisa ser transportada. Essa água aumenta os custos de transporte e deve ser removida posteriormente. Embora cerca de 40% em peso das soluções do sal trissódico de MGDA e até 47% em peso de soluções de sal tetrassódico de GLDA possam ser feitas e armazenadas à temperatura ambiente, soluções locais ou temporariamente mais frias podem levar à precipitação do respectivo agente complexante, bem como nucleação por impurezas. As ditas precipitações podem levar a impurezas ou falta de

homogeneidade durante a formulação. Tais impurezas podem ser indesejáveis, bem como no caso de MGDA ou GLDA serem solidificados em uma etapa posterior.

[007] Um desafio geral dos aminopolicarboxilatos como agentes quelantes é a sua tendência a amarelar na presença de peróxidos e outros branqueadores de oxigênio como perborato e especialmente percarbonato. Embora os percarbonatos como percarbonato de sódio sejam normalmente fornecidos em forma revestida, o amarelamento ainda é um desafio.

[008] No documento WO 2009/103822, é revelado um processo no qual as pastas fluidas são granuladas com um determinado teor de sólidos, com uma temperatura de entrada de gás de 120 °C ou inferior.

[009] No documento WO 2012/168739, é revelado um processo em que as pastas fluidas de agentes complexantes são secas por pulverização sob condições de não aglomeração.

[0010] Ambos os processos têm suas deficiências. Uma baixa temperatura de entrada de gás requer pastas fluidas altamente concentradas ou uma enorme quantidade de gás por unidade de grânulo. Um processo usando condições de não aglomeração produz apenas pós.

[0011] No documento WO 2015/036324, são reveladas misturas de isômeros de MGDA e seus sais de metais alcalinos.

[0012] Foi um objetivo da presente invenção fornecer um componente estruturante sólido para formulações de limpeza que exibam amarelamento reduzido na presença de branqueamento com oxigênio. Foi ainda um objetivo fornecer um processo para fabricação de um componente estruturante sólido para formulações de limpeza que exibam amarelamento reduzido na presença de branqueamento com oxigênio. Era ainda um objetivo fornecer aplicações.

[0013] Consequentemente, o processo e os grânulos definidos no início foram encontrados, a seguir também referidos como processo inventivo e grânulos inventivos, respectivamente.

[0014] O processo inventivo é um processo para a fabricação de grânulos de sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A), também referidos como agentes quelantes (A).

[0015] O termo “grânulo”, no contexto da presente invenção, refere-se a materiais particulados que são sólidos à temperatura ambiente e que, de preferência, têm um diâmetro médio de partícula (D50) na faixa de 0,1 mm a 2 mm, de preferência, 0,4 mm a 1,25 mm, com ainda mais preferência, 400 µm a 1 mm. O diâmetro médio de partícula dos grânulos inventivos pode ser determinado, por exemplo, por métodos ópticos ou, de preferência, por métodos de peneiração. As peneiras empregadas podem ter uma malha na faixa de 60 a 3.000 µm.

[0016] Em uma modalidade da presente invenção, os grânulos podem ter uma ampla distribuição de diâmetro das partículas. Em uma outra modalidade da presente invenção, os grânulos podem ter uma distribuição de diâmetro de partícula estreita. A distribuição do diâmetro das partículas pode ser ajustada, se desejado, por múltiplas etapas de peneiração.

[0017] Os grânulos produzidos pelo processo inventivo podem conter umidade residual, umidade referente à água incluindo água de cristalização e água adsorvida. A quantidade de água pode estar na faixa de 5 a 15% em peso, de preferência, 5 a 10% em peso, referindo-se ao teor total em sólidos do respectivo pó ou grânulo, e pode ser determinada por titulação de Karl-Fischer ou por secagem a 160 °C até alcançar peso constante com luz infravermelha.

[0018] Os grânulos produzidos pelo processo inventivo contêm sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A), em que pelo menos um sal selecionado de sais de metais alcalinos de MGDA e pelo menos um sal selecionado de sais de metais alcalinos de GLDA, sendo ambos definidos abaixo.

[0019] O processo inventivo compreende pelo menos duas etapas,

deste ponto em diante referidas como etapa (a) e etapa (b). A etapa (a) é realizada antes da etapa (b).

[0020] O processo inventivo começa por (a) fornecimento de uma solução aquosa de sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A).

[0021] A olho nu, soluções como soluções aquosas não contêm precipitados. Soluções aquosas, no contexto da presente invenção, podem conter algum solvente orgânico, por exemplo, 0,1 a 20% em volume, referindo-se a toda a fase contínua. Em uma modalidade preferencial, as soluções aquosas não contêm quantidades significativas de solvente orgânico.

[0022] A fase líquida também pode compreender um ou mais sais inorgânicos dissolvidos na fase líquida, por exemplo, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, sulfato de metal alcalino ou haleto de metal alcalino ou uma combinação de pelo menos dois dos anteriores.

[0023] Em uma modalidade da presente invenção, essa solução aquosa, de acordo com a etapa (a), tem um valor de pH na faixa de 8 a 14, de preferência, de 9 a 13,5 e, com ainda mais preferência, de pelo menos 9,5. O valor do pH é determinado à temperatura ambiente.

[0024] Em uma modalidade preferencial da presente invenção, as soluções aquosas fornecidas na etapa (a) têm um teor total de sólidos na faixa de 30 a 70%, com ainda mais preferência, 45 a 65%.

[0025] Os sais de metais alcalinos de MGDA são selecionados de compostos de acordo com a fórmula geral (I a)



em que

[0026] M é selecionado de cátions de metais alcalinos, iguais ou diferentes, por exemplo, cátions de lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e combinações de pelo menos dois dos anteriores. Exemplos preferenciais de cátions de metais alcalinos são sódio e potássio e combinações de sódio e

potássio.

[0027] x na fórmula (I a) está na faixa de zero a 1,0, os valores preferenciais são de zero a 0,5. Em uma modalidade particularmente preferencial, x é zero.

[0028] Exemplos de $M_{3-x}H_x$ são $Na_{3-x}H_x$, $[Na_{0,7}(NH_4)_{0,3}]_{3-x}H_x$, $[(NH_4)_{0,7}Na_{0,3}]_{3-x}H_x$, $(K_{0,7}Na_{0,3})_{3-x}H_x$, $(Na_{0,7}K_{0,3})_{3-x}H_x$, $(K_{0,22}Na_{0,78})_{3-x}H_x$, $(Na_{0,22}K_{0,78})_{3-x}H_x$ e $K_{3-x}H_x$. Exemplos preferenciais de $M_{3-x}H_x$ são selecionados de Na_3 , Na_2K , K_2Na , $Na_{2,65}K_{0,35}$, $K_{2,65}Na_{0,35}$, K_3 , $(K_{0,85}Na_{0,15})_{3-x}H_x$ e $(Na_{0,85}K_{0,15})_{3-x}H_x$.

[0029] Especificamente, (A1) é selecionado de pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de acordo com a fórmula (Ia), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 5 a 95%, de preferência, 10 a 75% e, ainda com mais preferência, 10 a 66%.

[0030] Os metais alcalinos de GLDA são selecionados de compostos de acordo com a fórmula geral (I b)



em que

[0031] M é selecionado de cátions de metais alcalinos, iguais ou diferentes, conforme definido acima,

[0032] x na fórmula (I b) está na faixa de zero a 2,0, os valores preferenciais são de zero a 0,5. Em uma modalidade particularmente preferencial, x é zero.

[0033] Especificamente, (A2) é selecionado de pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de acordo com a fórmula (Ia), a dita mistura contendo predominantemente o respectivo isômero L, por exemplo, na faixa de 50 a 99%, ou da mistura racêmica.

[0034] Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o agente quelante (A) selecionado de sais de sódio e potássio de ácido metil

glicina diacético e ácido diacético de ácido glutâmico, em cada caso totalmente neutralizado, com uma razão em peso de (A1) e (A2) na faixa de 1:9 a 9:1.

[0035] Em uma modalidade preferencial da presente invenção, M é o mesmo para (A1) e (A2).

[0036] De qualquer forma, quantidades menores de agente quelante (A) podem conter cátions além de metal alcalino. É possível assim que quantidades menores, como 0,01 a 5 mol% do total de agente quelante total (A), possuam cátions de metais alcalino-terrosos como um cátion Mg^{2+} ou Ca^{2+} , ou um Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

[0037] O excesso enantiomérico de MGDA e de seus sais pode ser determinado medindo a polarização (polarimetria) ou, de preferência, por cromatografia, por exemplo, por HPLC com uma coluna quiral, por exemplo, com uma ou mais ciclodextrinas como fase imobilizada ou com uma fase estacionária quiral do conceito de troca de ligante (escova Pirkle). É preferencial a determinação do ee por HPLC com uma amina opticamente ativa imobilizada como D-penicilamina na presença de sal de cobre (II). O excesso enantiomérico de GLDA e de seus sais pode ser determinado medindo a polarização (polarimetria).

[0038] Em uma modalidade da presente invenção, os sais de metais alcalinos do agente quelante (A) podem conter uma ou mais impurezas que podem resultar da síntese dos respectivos agentes quelantes (A). Nos casos de (A1) e (A2), tais impurezas podem ser ácido propiônico, ácido láctico, alanina, ácido nitrilotriacético (NTA) ou similares e os seus respectivos sais de metais alcalinos. Tais impurezas comumente estão presentes em quantidades menores. “Quantidades menores”, neste contexto, referem-se a um total de 0,1 a 5% em peso, referindo-se ao sal de metal alcalino do agente quelante (A), de preferência, até 2,5% em peso. No contexto da presente invenção, tais quantidades menores são negligenciadas quando se determina a composição

do grânulo feita de acordo com o processo inventivo.

[0039] Em uma modalidade da presente invenção, a razão em peso de (A1) para (A2) ou seus respectivos sais na mistura está na faixa de 1:9 a 9:1, de preferência, 1:3 a 3:1, com mais preferência, 2:3 a 3:2.

[0040] Para fornecer uma solução aquosa contendo (A1) e (A2), é possível misturar uma solução aquosa contendo (A1) e uma solução aquosa contendo (A2), ou adicionar um sólido (A1) a uma solução aquosa contendo (A2), ou adicionar um sólido (A2) a uma solução aquosa de (A1).

[0041] Em uma modalidade preferencial da presente invenção, a etapa (a) é realizada sintetizando (A1) e (A2) em uma síntese de etapa única, por exemplo, convertendo uma mistura de L-alanina e L-glutamato de metais alcalinos, especialmente L-glutamato de sódio mono-hidratado ou seus respectivos sais de metais alcalinos parcialmente neutralizados com formaldeído e ácido cianídrico ou cianeto, seguido por hidrólise subsequente dos grupos nitrila. Modalidades preferenciais de tais sínteses de etapa única serão descritas em mais detalhes abaixo. Para questões de simplicidade, no contexto da presente invenção, a conversão de uma mistura de L-alanina e ácido L-glutâmico ou seus respectivos sais de metais alcalinos parcialmente neutralizados com formaldeído e ácido cianídrico ou cianeto também deve ser referida como etapa (a1), e a hidrólise subsequente também deve ser referida como etapa (a2).

[0042] Existem várias maneiras de executar a etapa (a1) do processo inventivo. É possível preparar uma mistura sólida de alanina na sua forma enantiomérica L ou D, e L-glutamato de metal alcalino, especialmente L-glutamato de sódio mono-hidratado como enantiômero L ou D e depois dissolver a mistura assim obtida em água. É preferencial, no entanto, misturar a alanina e o glutamato de sódio em água e depois adicionar a quantidade necessária de hidróxido de metal alcalino, como sólido ou solução aquosa.

[0043] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) do

processo inventivo é realizada a uma temperatura na faixa de 5 a 70 °C, de preferência, na faixa de 15 a 60 °C. Durante o desempenho da etapa (a), em muitos casos pode observar-se um aumento de temperatura, especialmente quando a modalidade de dissolver alanina e ácido glutâmico em água e depois adicionar a quantidade requerida de hidróxido de metal alcalino, como sólido ou solução aquosa, foi escolhida.

[0044] Será obtida uma solução aquosa de uma mistura de alanina e seus correspondentes sais de metal alcalino e de L-glutamato de metal alcalino mono-hidratado.

[0045] De preferência, uma solução aquosa de uma mistura de alanina e seu correspondente sal de metal alcalino e ácido glutâmico e seus correspondentes sais de metal alcalino podem ter um teor total de sólidos na faixa de 15 a 60%. De preferência, essa solução aquosa de uma mistura de alanina e seu correspondente sal de metal alcalino e ácido glutâmico e seus correspondentes sais de metal alcalino podem ter um valor de pH na faixa de 6 a 12.

[0046] De preferência, essa solução aquosa contém menos de 0,5% em peso de impurezas, sendo a porcentagem baseada no teor total em sólidos da solução aquosa. Tais impurezas potenciais podem ser um ou mais sais de magnésio ou cálcio de ácidos inorgânicos. Quantidades vestigiais de impurezas provenientes da L-alanina ou da água usada devem ser desprezadas no contexto adicional da presente invenção.

[0047] Subsequentemente, uma síntese de Strecker dupla é realizada tratando a solução aquosa acima com formaldeído e ácido cianídrico ou cianeto de metal alcalino. A síntese de Strecker dupla pode ser realizada adicionando cianeto de metal alcalino ou uma mistura de ácido cianídrico e cianeto de metal alcalino ou, de preferência, ácido cianídrico e formaldeído à solução aquosa. Alternativamente, a solução aquosa dos aminoácidos e/ou dos seus respectivos sais é primeiro tratada com formaldeído para obter a base de

Schiff correspondente, seguida pela adição de ácido cianídrico. A dita adição de formaldeído e cianeto de metal alcalino ou, de preferência, ácido cianídrico, pode ser realizada em uma ou mais porções. O formaldeído pode ser adicionado como gás ou como solução de formalina ou como paraformaldeído. É preferencial a adição de formaldeído como 30 a 35% em peso de solução aquosa.

[0048] Em uma modalidade particular da presente invenção, a etapa (a1) é realizada a uma temperatura na faixa de 5 a 80 °C, de preferência, de 10 a 45 °C.

[0049] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é realizada a uma temperatura constante na faixa acima. Em uma outra modalidade, a etapa (a1) é realizada usando um perfil de temperatura, por exemplo, iniciando a reação a 15 °C e permitindo, em seguida, agitar a mistura de reação a 25 °C.

[0050] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é realizada à pressão elevada, por exemplo, 1,01 a 6 bar. Em uma outra modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é realizada à pressão normal (1 bar).

[0051] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é realizada em um valor de pH constante e é adicionada uma base ou um ácido para manter o valor de pH constante. De preferência, no entanto, o valor de pH durante a etapa (a1) está diminuindo, e nem base nem ácido com exceção de, opcionalmente, HCN é adicionado. Em tais modalidades, no final da etapa (a1), o valor de pH pode ter reduzido para 2 a 4.

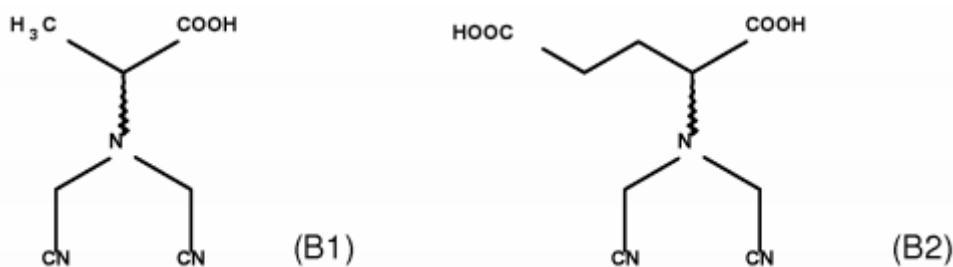
[0052] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é realizada adicionando 1,9 a 2,5 equivalentes com base em mols de grupos amina de HCN, de preferência, 1,9 a 2,3, com mais preferência, 1,95 a 2,1.

[0053] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a1) é eliminada adicionando 1,9 a 2,5 equivalentes com base em mols de grupos

amina de formaldeído, de preferência, 1,9 a 2,3, com mais preferência, 1,95 a 2,1.

[0054] A etapa (a1) pode ser realizada em qualquer tipo de vaso de reação que permita o manuseio do ácido cianídrico. São úteis, por exemplo, frascos, reatores de tanque agitado e cascatas de dois ou mais reatores de tanque agitado.

[0055] A partir da etapa (a1), obtém-se uma solução aquosa do enantiômero L e/ou D das seguintes duas dinitrilas da fórmula (B1) e fórmula (B2) e seus correspondentes sais de metais alcalinos, também referidos brevemente como dinitrilas (B1) e (B2) ou sal de metal alcalino de dinitrila (B1) e (B2), respectivamente.



[0056] Em uma modalidade preferencial da etapa (a2), as dinitrilas resultantes da etapa (a1) são hidrolisadas, de preferência, saponificadas em duas etapas (a2.1) e (a2.2), a diferentes temperaturas. Em uma outra modalidade preferencial, são empregadas quantidades estequiométricas de hidróxido ou um excesso de 1,01 a 1,5 mols de hidróxido por soma molar de grupos COOH e grupos nitrila da dinitrila da etapa (a1), de preferência, 1,01 a 1,2 mols.

[0057] Temperatura diferente significa, no contexto da etapa (a2), que a temperatura média da etapa (a2.1) é diferente da temperatura média da etapa (a2.2). De preferência, a etapa (a2.1) é realizada a uma temperatura inferior à etapa (a2.2). Ainda com mais preferência, a etapa (a2.2) é realizada a uma temperatura média que é pelo menos 80 K superior à temperatura média da etapa (a2.1). O hidróxido no contexto da etapa (a2) refere-se a hidróxido de metal alcalino, de preferência, hidróxido de potássio ou combinações de

hidróxido de sódio e hidróxido de potássio e, com ainda mais preferência, hidróxido de sódio.

[0058] A etapa (a2.1) pode ser iniciada adicionando a solução resultante da etapa (a.1) a uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino ou adicionando uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino a uma solução resultante da etapa (a.1). Em uma outra modalidade, a solução resultante da etapa (a.1) e uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino são adicionadas simultaneamente a um recipiente.

[0059] Ao calcular as quantidades estequiométricas de hidróxido a ser adicionado na etapa (a.2), calcula-se a soma dos grupos COOH e dos grupos nitrila da quantidade teórica total de dinitrilas (B1) e (B2) e as quantidades de álcalis já presentes a partir da neutralização, pelo menos parcial, de aminoácidos antes da formação de dinitrila e, opcionalmente, a etapa (a.1), é subtraída.

[0060] A etapa (a2.1) pode ser realizada a uma temperatura na faixa de 10 a 80 °C, de preferência, de 30 a 65 °C. No contexto da etapa (a2.1), “temperatura” refere-se à temperatura média.

[0061] Como resultado da etapa (a2.1), pode-se obter uma solução aquosa das respectivas diamidas e seus respectivos sais de metais alcalinos, sendo M metal alcalino. A dita solução pode também conter monoamidas correspondentes e/ou seu sal de metal mono-, di- ou tri-alcalino.



[0062] A etapa (a2.2) pode ser realizada a uma temperatura na faixa de 90 a 195 °C, de preferência, de 175 a 195°C. No contexto da etapa (a2.2), “temperatura” refere-se à temperatura média.

[0063] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a2.2) tem

um tempo de residência médio na faixa de 15 a 360 minutos.

[0064] Em modalidades preferenciais, a faixa mais alta do intervalo de temperatura da etapa (a2.2) como 190 a 195 °C é combinada com um curto tempo de permanência como 15 a 25 minutos, ou a faixa mais baixa do intervalo de temperatura da etapa (a2.2) como 90 °C a 110 °C é combinada com um tempo de residência mais longo, como 200 a 360 minutos, ou uma temperatura média como 185 °C é combinada com um tempo de permanência médio como 20 a 45 minutos.

[0065] A etapa (a2.2) pode ser realizada no mesmo reator da etapa (a2.1), ou - no caso de um processo contínuo - em um reator diferente.

[0066] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a2.2) é realizada com um excesso de base de 1,01 a 1,2 mols de hidróxido por mol de grupo nitrila.

[0067] Dependendo do tipo de reator no qual a etapa (a2.2) é realizada, como um reator de fluxo pistonado ideal, o tempo de permanência médio pode ser substituído pelo tempo de residência.

[0068] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a2.1) é realizada em um reator contínuo de tanque agitado e a etapa (a2.2) é realizada em um segundo reator contínuo de tanque agitado. Em uma modalidade preferencial, a etapa (a2.1) é realizada em um reator de tanque agitado contínuo e a etapa (a2.2) é realizada em um reator de fluxo pistonado, como um reator tubular.

[0069] Em uma modalidade da presente invenção, a etapa (a2.1) do processo inventivo é realizada à pressão elevada, por exemplo, 1,05 a 6 bar. Em uma outra modalidade, a etapa (a2.1) do processo inventivo é realizada à pressão normal.

[0070] Especialmente em modalidades em que a etapa (a2.2) é realizada em um reator de fluxo pistonado, a etapa (a2.2) pode ser realizada à pressão elevada, como 1,5 a 40 bar, de preferência, pelo menos, 20 bar. A

pressão elevada pode ser realizada com o auxílio de uma bomba ou por elevação de pressão autogênica.

[0071] De preferência, as condições de pressão das etapas (a2.1) e (a2.2) são combinadas no modo em que a etapa (a2.2) é realizada a uma pressão mais elevada do que a etapa (a2.1).

[0072] Durante a etapa (a2.2), ocorre uma racemização parcial. Sem querer estar limitado por qualquer teoria, é provável que a racemização ocorra no estágio das L-diamidas acima ou de L-MGDA e L-GLDA, respectivamente.

[0073] Em uma modalidade da presente invenção, o processo inventivo pode compreender etapas diferentes das etapas (a1) e (a2) reveladas acima. Tais etapas adicionais podem ser, por exemplo, uma ou mais etapas de descoloração, por exemplo, com carvão ativado ou com peróxido, como H_2O_2 , ou por irradiação com UV ou combinações de pelo menos dois destes acima mencionados.

[0074] Obtém-se uma solução aquosa que contém
(A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 10 a 95%, e
(A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,
a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1.

[0075] Em uma etapa intermediária - opcional, a dita solução pode ser concentrada para produzir uma suspensão. É preferencial, no entanto, iniciar a etapa (b) com uma solução aquosa.

[0076] Na etapa (b) do processo inventivo, a pasta aquosa ou - de preferência - a solução aquosa obtida da etapa (a) é granulada por aspersão

com uma temperatura de entrada de gás de pelo menos 125 °C.

[0077] A granulação por aspersão pode ser realizada em um leito fluidizado ou em um leito de jorro.

[0078] Um leito de jorro é normalmente obtido em um aparelho de jato, um jato de condução gasosa é posicionado centralmente em uma câmara, sendo o dito jato de condução direcionado de baixo para cima, ou dois ou mais jatos de condução gasosos estão posicionados na região do centro da câmara e sendo direcionado de baixo para cima. A solução é pulverizada na câmara. O(s) jato(s) condutor(es) gasoso(s) cria(m) um movimento de loop do grânulo formado dessa maneira, criando uma zona de loop e uma zona de retorno.

[0079] A granulação por aspersão pode ser realizada pela realização de dois ou mais processos de secagem por aspersão consecutivos, por exemplo, em uma cascata de pelo menos dois pulverizadores, por exemplo, em uma cascata de pelo menos duas torres de aspersão consecutivas ou uma combinação de uma torre de aspersão e uma câmara de aspersão, a dita câmara de aspersão contendo um leito fluidizado. Em outras modalidades, apenas uma etapa de granulação por aspersão é realizada.

[0080] A granulação por aspersão em um leito fluidizado é realizada através de um ou mais bocais por torre de aspersão ou granulador por aspersão. Os bicos adequados são, por exemplo, atomizadores de tambor rotativo de alta pressão, atomizadores rotativos, bicos de três fluidos, bicos de fluido único e bicos de dois fluidos, bicos de fluido único e bicos de dois fluidos sendo preferenciais. O primeiro fluido é a solução aquosa da etapa (a), o segundo fluido é gás comprimido, também referido como gás de bico ou gás de atomização, por exemplo, com uma pressão absoluta de 1,1 a 7 bar. O gás do bico pode ter uma temperatura na faixa de 20 a 250 °C, de preferência, 20 a 100 °C. O gás do bocal é, por exemplo, nitrogênio ou ar, e por aspersão da solução ou pasta fluida é convertida em gotículas e a água é vaporizada. O

leito fluidizado é fluidizado com o auxílio do gás de fluidização, também referido como gás de secagem. Adequado como gás de fluidização é ar, nitrogênio ou nitrogênio enriquecido com ar. O gás de fluidização pode ter uma temperatura na faixa de 125 a 250 °C, de preferência, 160 a 220 °C e uma pressão de 0,9 a 1,1 bar, absoluta, por exemplo, 1 mbar menor que a pressão ambiente.

[0081] Em modalidades em que uma cascata de pelo menos dois secadores por aspersão. No primeiro secador por aspersão, é produzido um sólido, por exemplo, um pó. O segundo secador por aspersão é carregado com um leito fluidizado com o sólido do primeiro secador por aspersão e a solução aquosa obtida de acordo com a etapa (a) é pulverizada sobre ou no leito fluidizado, juntamente com uma corrente de entrada de gás aquecido. A corrente de entrada de gás aquecido pode ter uma temperatura na faixa de pelo menos 125 °C a 350 °C, de preferência, de 160 a 220°C.

[0082] Em um leito de jorro, a fluidização do leito de grânulos é alcançada por uma corrente de jato de gás de secagem. A dita corrente de jato é introduzida a partir do fundo do aparelho em que o leito de jorro é estabelecido.

[0083] Em modalidades em que uma solução envelhecida é usada, esse envelhecimento pode demorar na faixa de 2 horas a 24 horas a uma temperatura preferencialmente superior à temperatura ambiente.

[0084] No decurso da etapa (b), a maior parte da água da solução aquosa fornecida na etapa (a) é removida. A maior parte da água significa que permanece um teor de umidade residual, de preferência, de 5 a 15% em peso, referente ao grânulo. De preferência, cerca de 51 a 75% em peso da água presente na solução aquosa é removida na etapa (b).

[0085] Em algumas modalidades da presente invenção, o processo inventivo pode compreender uma ou mais etapas adicionais. Essas etapas adicionais podem ser realizadas entre a etapa (a) e a etapa (b) ou durante a

etapa (b) ou após a etapa (b). Exemplos de tais etapas adicionais são as etapas de peneiração e pós-secagem, por vezes também referidas como pós-tratamento térmico, de preferência, após a etapa (b). O pós-tratamento térmico pode ser realizado em um forno de secagem, por exemplo, a uma temperatura na faixa de 80 a 120 °C, ou com vapor quente, de preferência, de 100 a 160 °C. Outras etapas opcionais são as etapas de pré-concentração entre a etapa (a) e a etapa (b).

[0086] Exemplos de etapas opcionais adicionais durante a etapa (b) são a remoção de sólidos finos, a remoção de partículas que são muito grandes, os chamados “resíduos maiores”, a reciclagem de sólidos finos e a reciclagem e a moagem desses excessos.

[0087] Por exemplo, os sólidos finos podem ser definidos como partículas com um diâmetro máximo de 150 µm ou menos e gerados durante a etapa (b), por exemplo, 1 a 150 µm. Os chamados resíduos maiores ou grumos podem ter um diâmetro mínimo de 1 mm ou mais, por exemplo, 1 mm até 5 mm. Tais grumos podem ser removidos do granulador por aspersão e moídos até um diâmetro de partícula máximo de 500 µm, de preferência, até um diâmetro de partícula máximo de 400 µm. A moagem pode ser realizada em qualquer tipo de moinhos. Exemplos de moinhos particularmente úteis são moinhos a jato, moinhos de pinos e máquinas de parafusar (em alemão: Stifmühlen). Outros exemplos são moinhos de rolos e moinhos de bolas. Depois disso, os sólidos finos e os grumos moídos são devolvidos ao granulador por aspersão.

[0088] Em uma modalidade da presente invenção, uma parte de 1 a 15% de sólidos finos e 1 a 40% de grumos triturados são devolvidos ao granulador, porcentagens referentes ao grânulo total.

[0089] Ao realizar o processo inventivo, obtêm-se grânulos que exibem excelentes propriedades de desempenho, especialmente no que diz respeito ao amarelamento, por exemplo, à estabilidade do percarbonato e

estabilidade do tablete.

[0090] Um aspecto adicional da presente invenção está relacionado a um grânulo com um conteúdo de umidade residual na faixa de 5 a 15% em peso, contendo

(A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 5 a 95%,

(A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,

em forma dispersa molecular,

a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1.

Mols referem-se aos ânions.

[0091] (A1) e (A2) foram explicados em detalhes acima.

[0092] Os grânulos inventivos têm um teor de umidade residual na faixa de 5 a 15% em peso, de preferência, 6 a 10. O teor de umidade residual pode ser determinado por titulação com Karl-Fischer ou por secagem a 160 °C até alcançar peso constante com luz infravermelha.

[0093] Em uma modalidade da presente invenção, o grânulo inventivo tem um diâmetro médio de partícula na faixa de 0,35 mm a 1,5 mm, de preferência, de 350 µm a 1000 µm, com ainda mais preferência, até 900 µm. O número mais elevado de partículas tem, de preferência, um diâmetro médio de partícula na faixa de 600 a 750 µm.

[0094] Outro aspecto da presente invenção refere-se ao uso de grânulos inventivos, e outro aspecto da presente invenção refere-se a métodos de uso de grânulos inventivos. O uso preferencial de grânulos inventivos é para a fabricação de composições detergentes sólidas para lavagem de roupas e de composições detergentes sólidas para limpeza de superfícies duras.

Composições detergentes sólidas para lavagem de roupas e composições detergentes sólidas para limpeza de superfícies duras podem conter alguma umidade residual, por exemplo 0,1 a 10% em peso, mas são, por outro lado, misturas sólidas. O teor de umidade residual pode ser determinado, por exemplo, sob vácuo a 80 °C. Outro aspecto da presente invenção refere-se a composições detergentes sólidas para lavagem de roupas e a composições detergentes sólidas para limpeza de superfícies duras.

[0095] No contexto da presente invenção, o termo “composição detergente para produtos de limpeza” inclui produtos de limpeza para cuidados domésticos e para aplicações industriais ou institucionais. O termo “composição detergente para produtos de limpeza de superfícies duras” inclui composições para lavagem de louças, especialmente lavagem de louças manual e lavagem de louças automática e composições para outras limpezas de superfícies duras como, mas não limitadas a composições para limpeza de banheiros, limpeza de cozinhas, limpeza de pavimentos, descalcificação de tubos, limpeza de janelas, limpeza de carros, incluindo limpeza de caminhões, limpeza de instalações abertas, limpeza no local, limpeza de metais, limpeza desinfetante, limpeza de campos, limpeza com alta pressão, mas não composições de detergentes para lavagem de roupas.

[0096] No contexto da presente invenção e a menos que expressamente indicado em contrário, as porcentagens no contexto dos ingredientes das composições detergentes para lavagem de roupas são porcentagens em peso e referem-se ao teor total em sólidos da respectiva composição detergente para lavagem de roupas. No contexto da presente invenção e salvo indicação expressa em contrário, as porcentagens no contexto dos ingredientes da composição detergente para limpeza de superfícies duras são porcentagens em peso e referem-se ao teor total em sólidos da composição detergente para produtos de limpeza de superfícies duras.

[0097] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas, de acordo com a presente invenção, podem conter na faixa de 1 a 30% em peso do grânulo inventivo. As porcentagens referem-se ao teor total de sólidos da respectiva composição detergente para lavagem de roupas.

[0098] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas da invenção para limpeza de superfícies duras podem conter na faixa de 1 a 50% em peso do grânulo inventivo, de preferência, de 5 a 40% em peso e, com ainda mais preferência, de 10 a 25% em peso. As porcentagens referem-se ao teor total de sólidos da respectiva composição detergente para limpeza de superfícies duras.

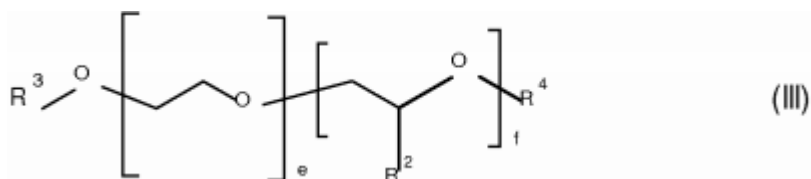
[0099] Composições detergentes sólidas da invenção para limpeza de superfícies duras e composições detergentes sólidas para lavagem de roupa particularmente vantajosas, especialmente para cuidados domésticos, contêm um ou mais agentes complexantes diferentes do grânulo inventivo. As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem conter um ou mais agentes complexantes (no contexto da presente invenção também referidos como sequestrantes) que não um grânulo inventivo. Exemplos são citrato, derivados do ácido fosfônico, por exemplo, o sal dissódico do ácido hidroxietano-1,1-difosfônico (“HEDP”), e polímeros com grupos complexantes como, por exemplo, polietilenoimina em que 20 a 90 mol% dos átomos de N suportam, pelo menos, um grupo CH_2COO^- , e seus respectivos sais de metais alcalinos, especialmente seus sais de sódio, por exemplo, IDS- Na_4 , e citrato trissódico, e fosfatos, como STPP (tripolifosfato de sódio). Devido ao fato de que os fosfatos originam preocupações ambientais, é preferencial que as composições detergentes vantajosas para produtos de limpeza e composições vantajosas para detergentes de lavagem de roupas sejam isentas de fosfato. “Isento de fosfato” deve ser entendido no

contexto da presente invenção, no sentido de que o teor de fosfato e polifosfato está na soma na faixa de 10 ppm a 0,2% em peso, determinado por análise gravimétrica.

[00100] As composições detergentes sólidas inventivas preferenciais para a limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas preferenciais podem conter um ou mais agentes tensoativos, de preferência um ou mais tensoativos não iônicos.

[00101] Tensoativos não iônicos preferenciais são álcoois alcoxilados, copolímeros diblocos e multiblocos de óxido de etileno e óxido de propileno e produtos de reação de sorbitano com óxido de etileno ou óxido de propileno, poliglicosídeos de alquila (APG), éteres mistos de hidroxialquila e óxidos de amina.

[00102] Exemplos preferenciais de álcoois alcoxilados e álcoois graxos alcoxilados são, por exemplo, compostos da fórmula geral (III).



em que as variáveis são definidas da seguinte forma:

R^2 é igual ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ linear, de preferência idênticas em cada caso, e etila e, especialmente de preferência, hidrogênio ou metila,

R^3 é selecionado de alquila $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ ramificada ou linear, por exemplo, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ ou $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

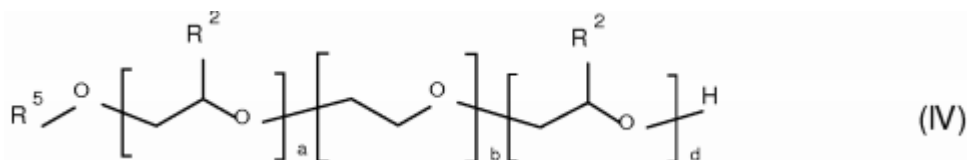
R^4 é selecionado de alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, iso-hexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etil-hexila, n-nonila, n-decila ou isodecila,

As variáveis e e f estão no intervalo de zero a 300, em que a soma de e e f é pelo menos um, de preferência na faixa de 3 a 50. Ainda com

mais preferência, e está na faixa de 1 a 100 e f está na faixa de 0 a 30.

[00103] Em uma modalidade, os compostos da fórmula geral (III) podem ser copolímeros em bloco ou copolímeros aleatórios, sendo dada preferência aos copolímeros em bloco.

[00104] Outros exemplos preferenciais de álcoois alcoxilados são, por exemplo, compostos da fórmula geral (IV)



em que as variáveis são definidas da seguinte forma:

R^2 é igual ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_0$ linear, de preferência em cada caso, e etila e, especialmente de preferência, hidrogênio ou metila,

R^5 é selecionado de alquila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ramificada ou linear, em particular, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

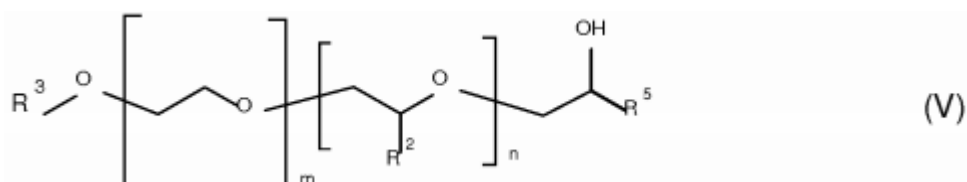
a é um número na faixa de zero a 10, de preferência, de 1 a 6,

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

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

[00105] A soma $a + b + d$ está, de preferência, na faixa de 5 a 100, com ainda mais preferência, na faixa de 9 a 50.

[00106] Exemplos preferenciais de éteres mistos de hidroxialquila são compostos da fórmula geral (V)



em que as variáveis são definidas da seguinte forma:

R^2 é igual ou diferente e selecionado de hidrogênio e alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ linear, de preferência idênticas em cada caso, e etila e, especialmente de preferência, hidrogênio ou metila,

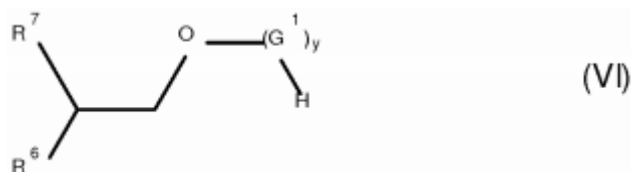
R^3 é selecionado de alquila C_8-C_{22} ramificada ou linear, por exemplo, iso- $C_{11}H_{23}$, iso- $C_{13}H_{27}$, n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$ ou n- $C_{18}H_{37}$,

R^5 é selecionado de alquila C_6-C_{20} , por exempl, n-hexila, iso-hexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etil-hexila, n-nonila, n-decila, isodecila, n-dodecila, n-tetradecila, n-hexadecila e n-octadecila.

[00107] As variáveis m e n estão no intervalo de zero a 300, em que a soma de m e n é pelo menos um, de preferência na faixa de 3 a 50. De preferência, m está na faixa de 1 a 100 e n está na faixa de 0 a 30.

[00108] Os compostos da fórmula geral (IV) e (V) podem ser copolímeros em bloco ou copolímeros aleatórios, sendo dada preferência aos copolímeros em bloco.

[00109] Outros tensoativos não iônicos adequados são selecionados de copolímeros diblocos e multiblocos, compostos por óxido de etileno e óxido de propileno. Outros tensoativos não iônicos adequados são selecionados de ésteres de sorbitano etoxilados ou propoxilados. Óxidos de amina ou poliglicosídeos de alquila, especialmente, alquil C_4-C_{16} poliglicosídeos lineares e alquil C_8-C_{14} poliglicosídeos ramificados como os compostos de fórmula média geral (VI) são também adequados.



em que:

R^6 é alquila C_1-C_4 , em particular etila, n-propila ou isopropila,

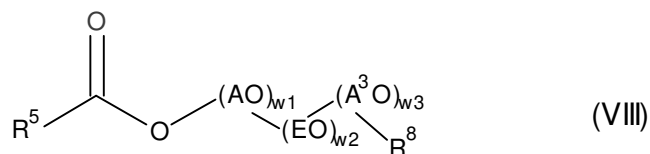
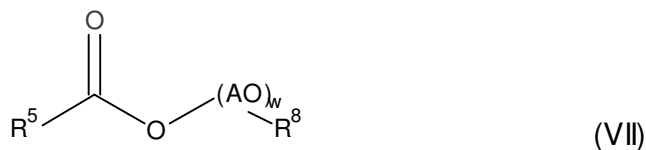
R^7 é $-(CH_2)_2-R^6$,

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

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

[00110] Exemplos adicionais de tensoativos não iônicos são compostos

de fórmula geral (VII) e (VIII)



AO é selecionado de óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno,

EO é óxido de etileno, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$,

R^8 selecionado de alquila $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ ramificada ou linear, e R^5 é definido como anteriormente.

[00111] A^3O é selecionado de óxido de propileno e óxido de butileno.

[00112] w é um número na faixa de 15 a 70, de preferência, de 30 a 50.

[00113] $w1$ e $w3$ são números na faixa de 1 a 5 e

[00114] $w2$ é um número na faixa de 13 a 35.

[00115] Uma visão geral de outros tensoativos não iônicos pode ser encontrada na EP-A 0 851 023 e em DE-A 198 19 187.

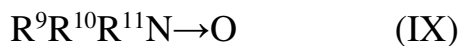
[00116] Misturas de dois ou mais tensoativos não iônicos diferentes selecionados dos precedentes podem também estar presentes.

[00117] Outros tensoativos que podem estar presentes são selecionados de tensoativos anfotéricos (zwitteriônicos) e tensoativos aniônicos e misturas dos mesmos.

[00118] Exemplos de tensoativos anfotéricos são aqueles que possuem uma carga positiva e negativa na mesma molécula em condições de uso. Exemplos preferenciais de tensoativos anfotéricos são os chamados tensoativos de betaína. Muitos exemplos de tensoativos de betaína contêm um átomo de nitrogênio quaternizado e um grupo de ácido carboxílico por

molécula. Um exemplo particularmente preferencial de tensoativos anfotéricos é cocamidopropil betaína (lauramidopropil betaína).

[00119] Exemplos de tensoativos de óxido de amina são compostos da fórmula geral (IX)



em que R^9 , R^{10} e R^{11} são selecionados independentemente um do outro a partir de classes alifática, cicloalifática ou porções alquilenos C_2 - C_4 alquilamido C_{10} - C_{20} . De preferência, R^9 é selecionado de alquila C_8 - C_{20} ou alquilenos C_2 - C_4 alquilamido C_{10} - C_{20} e R^{10} e R^{11} são ambos metila.

[00120] Um exemplo particularmente preferencial é lauril dimetilaminóxido, por vezes também chamado óxido de lauramina. Um outro exemplo particularmente preferencial é dimetilaminóxido de cocamidilpropila, por vezes também chamado óxido de cocamidopropilamina.

[00121] Exemplos de tensoativos aniônicos adequados são sais de metais alcalinos e de amônio de alquil C_8 - C_{18} sulfatos, de sulfatos de poliéter de álcool graxo C_8 - C_{18} , de semi-ésteres de ácido sulfúrico de alquilfenóis C_4 - C_{12} etoxilados (etoxilação: 1 a 50 mols de óxido de etileno/mol), sulfo ésteres de alquila C_{12} - C_{18} de ácido graxo, por exemplo de sulfo ésteres de metila de ácido graxo C_{12} - C_{18} , além disso, de ácidos alquilsulfônicos C_{12} - C_{18} e de ácidos alquilarilsulfônicos C_{10} - C_{18} . É dada preferência aos sais de metais alcalinos dos compostos acima mencionados, particularmente preferencialmente os sais de sódio.

[00122] Outros exemplos de tensoativos aniônicos adequados são sabões, por exemplo, os sais de sódio ou potássio do ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, éter carboxilatos e fosfatos de éter alquílico.

[00123] De preferência, as composições detergentes para lavagem de roupas da invenção contêm pelo menos um agente tensoativo aniônico.

[00124] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem conter de 0,1 a

60% em peso de pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos aniônicos, tensoativos anfotéricos e tensoativos de óxido de amina.

[00125] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para produtos de limpeza podem conter de 0,1 a 60% em peso de pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos aniônicos, tensoativos anfotéricos e tensoativos de óxido de amina.

[00126] Em uma modalidade preferencial, as composições detergentes sólidas inventivas para produtos de limpeza e especialmente para a lavagem de louças automática não contêm qualquer tensoativo aniônico.

[00127] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem conter pelo menos um agente de alvejamento, também referido como alvejante. Os agentes de alvejamento podem ser selecionados de alvejante à base de cloro e alvejante à base de peróxido, e o alvejantes à base de peróxido podem ser selecionados entre o alvejante à base de peróxido inorgânico e o alvejante à base de peróxido orgânico. São preferenciais os alvejantes à base de peróxido inorgânico, selecionados de percarbonato de metais alcalinos, perborato de metais alcalinos e persulfato de metais alcalinos.

[00128] Exemplos de agentes de alvejamento à base de peróxido orgânico são ácidos percarboxílicos orgânicos, especialmente ácidos percarboxílicos orgânicos.

[00129] Nas composições detergentes sólidas inventivas para a limpeza de superfícies duras e nas composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas, os percarbonatos de metais alcalinos, especialmente percarbonatos de sódio, são preferencialmente usados na forma revestida. Tais revestimentos podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Exemplos são glicerol, sulfato de sódio, silicato, carbonato de sódio e combinações de pelo menos dois dos anteriores, por exemplo combinações de carbonato de

sódio e sulfato de sódio.

[00130] Alvejantes contendo cloro adequados são, por exemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína, N-clorossulfamida, cloramina T, cloramina B, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de magnésio, hipoclorito de potássio, dicloroisocianurato de potássio e dicloroisocianurato de sódio.

[00131] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender, por exemplo, na faixa de 3 a 10% em peso de alvejante contendo cloro.

[00132] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender um ou mais catalisadores de alvejamento. Os catalisadores de alvejamento podem ser selecionados de sais de metais de transição potenciadores de alvejamento ou complexos de metais de transição, como, por exemplo, complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio ou molibdênio-saleno ou complexos de carbonila. Complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio e cobre com ligantes triplos contendo nitrogênio e também complexos de cobalto, ferro, cobre e rutênio-amina também podem ser usados como catalisadores de alvejamento.

[00133] Composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e composições detergentes sólidas para lavagem de roupas podem compreender um ou mais ativadores de alvejamento, por exemplo, sais de N-metilmorfolínio-acetonitrila (sais de MMA), sais de acetonitrila trimetilamônio, N-acilimidazóis como, por exemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexa-hidro-1,3,5-triazina (“DADHT”) ou quats de nitrila (sais de acetonitrila trimetilamônio).

[00134] Exemplos adicionais de ativadores de alvejamento adequados são tetra-acetiletilenodiamina (TAED) e tetra-acetil-hexilenodiamina.

[00135] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender um ou mais inibidores de corrosão. No presente caso, isto deve ser entendido como incluindo aqueles compostos que inibem a corrosão do metal. Exemplos de inibidores de corrosão adequados são triazois, em particular benzotriazois, bisbenzotriazois, aminotriazois, alquilaminotriazois, também derivados de fenol como, por exemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidróxi-hidroquinona, ácido gálico, floroglucinol ou pirogalol.

[00136] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para a limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas compreendem, no total, na faixa de 0,1 a 1,5% em peso do inibidor de corrosão.

[00137] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas inventivas para lavagem de roupas podem compreender um ou mais agentes de reforço, selecionados entre agentes de reforço orgânicos e inorgânicos. Exemplos de agentes de reforço inorgânicos adequados são sulfato de sódio ou carbonato de sódio ou silicatos, em particular, dissilicato de sódio e metassilicato de sódio, zeólitas, silicatos em folha, em particular os de fórmula α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, também sulfonatos de ácidos graxos, ácido α -hidroxipropiônico, malonatos de metais alcalinos, sulfonatos de ácidos graxos, dissuccinatos de alquila e de alquenila, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, amido oxidado, e agentes de reforço poliméricos, por exemplo, policarboxilatos e ácido poliaspártico.

[00138] Exemplos de agentes de reforço orgânicos são especialmente polímeros e copolímeros. Em uma modalidade da presente invenção, os agentes de reforço orgânicos são selecionados de policarboxilatos, por

exemplo, sais de metais alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico ou copolímeros de ácido (met)acrílico.

[00139] Comonômeros adequados são ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados como ácido maleico, ácido fumárico, anidrido maleico, ácido itacônico e ácido citracônico. Um polímero adequado é, em particular, o ácido poliacrílico, que preferencialmente tem um peso molecular médio M_w na faixa de 2.000 a 40.000 g/mol, de preferência, 2.000 a 10.000 g/mol, em particular 3.000 a 8.000 g/mol. São também adequados policarboxilatos copoliméricos, em particular os de ácido acrílico com ácido metacrílico e de ácido acrílico ou ácido metacrílico com ácido maleico e/ou ácido fumárico, e na mesma faixa de peso molecular.

[00140] É também possível usar copolímeros de pelo menos um monômero do grupo consistindo de ácidos C_3 - C_{10} monocarboxílicos ou ácidos C_4 - C_{10} dicarboxílicos monoetilenicamente não saturados ou anidridos dos mesmos, como ácido maleico, anidrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico, com pelo menos um monômero hidrofílico ou hidrofóbico, como listado abaixo.

[00141] Monômeros hidrofóbicos adequados são, por exemplo, isobuteno, di-isobuteno, buteno, penteno, hexeno e estireno, olefinas com 10 ou mais átomos de carbono ou misturas dos mesmos, como, por exemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno e 1-hexacoseno, α -olefina C_{22} , uma mistura de α -olefinas C_{20} - C_{24} e poli-isobuteno em média de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

[00142] Monômeros hidrofílicos adequados são monômeros com grupos sulfonato ou fosfonato, e também monômeros não iônicos com função hidroxila ou grupos óxido de alquilenos. A título de exemplo, pode ser feita menção a: álcool alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipolietilenoglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenoglicol, (met)acrilato de

metoxipolibutilenoglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenoglicol, (met)acrilato de etoxipolpropilenoglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenoglicol e (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Polialquilenoglicóis neste pedido podem compreender 3 a 50, em particular 5 a 40 e especialmente 10 a 30 unidades de óxido de alquilenos por molécula.

[00143] Os monômeros contendo grupos ácido sulfônico particularmente preferenciais são ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metilsulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, acrilato de 3-sulfopropila, 2-metacrilato de sulfoetila, metacrilato de 3-sulfopropila, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida e sais dos ditos ácidos, como sais de sódio, potássio ou amônio dos mesmos.

[00144] Os monômeros contendo grupos fosfonato particularmente preferenciais são o ácido vinilfosfônico e seus sais.

[00145] Um outro exemplo de agentes de reforço é inulina carboximetilada.

[00146] Além disso, os polímeros anfotéricos também podem ser usados como agentes de reforço.

[00147] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender, por exemplo, na faixa de 10 a 70% em peso no total, de preferência, até 50% em peso, de agente de reforço. No contexto da presente invenção, (A1) e (A2) não são considerados como agente

de reforço.

[00148] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender um ou mais co-agentes de reforço.

[00149] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas inventivas para lavagem de roupas podem compreender um ou mais antiespumantes, selecionados entre óleos de silicone e óleos de parafina.

[00150] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para a limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas compreendem, no total, na faixa de 0,05 a 0,5% em peso do antiespumante.

[00151] As composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender uma ou mais enzimas. Exemplos de enzimas são lipases, hidrolases, amilases, proteases, celulasas, esterases, pectinases, lactases e peroxidases.

[00152] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para a limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas podem compreender, por exemplo, até 5% em peso de enzima, sendo dada preferência a 0,1 a 3% em peso. A dita enzima pode ser estabilizada, por exemplo, com o sal de sódio de pelo menos um ácido C₁-C₃-carboxílico ou um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico. São preferenciais os formiatos, acetatos, adipatos e succinatos.

[00153] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas para lavagem de roupas inventivas

compreendem pelo menos um sal de zinco. Os sais de zinco podem ser selecionados de sais de zinco solúveis em água e insolúveis em água. Nesta relação, no contexto da presente invenção, sal insolúvel em água é usado para denominar aqueles sais de zinco que, em água destilada a 25 °C, têm uma solubilidade de 0,1 g/l ou menos. Os sais de zinco que têm uma maior solubilidade em água são, conseqüentemente, denominados dentro do contexto da presente invenção como sais de zinco solúveis em água.

[00154] Em uma modalidade da presente invenção, o sal de zinco é selecionado de benzoato de zinco, gluconato de zinco, lactato de zinco, formiato de zinco, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de zinco, citrato de zinco, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ e galato de zinco, de preferência, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de zinco, citrato de zinco, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ e galato de zinco.

[00155] Em uma outra modalidade da presente invenção, o sal de zinco é selecionado de ZnO , $ZnO \cdot aq$, $Zn(OH)_2$ e $ZnCO_3$. É dada preferência a $ZnO \cdot aq$.

[00156] Em uma modalidade da presente invenção, o sal de zinco é selecionado de óxidos de zinco com um diâmetro da partícula médio (peso médio) na faixa de 10 nm a 100 μm .

[00157] O cátion no sal de zinco pode estar presente na forma complexada, por exemplo, complexado com ligantes de amônia ou ligantes de água e, em particular, estar presente na forma hidratada. Para simplificar a notação, dentro do contexto da presente invenção, os ligantes são geralmente omitidos se forem ligantes de água.

[00158] Dependendo de como o pH da mistura é ajustado de acordo com a invenção, o sal de zinco pode mudar. Dessa forma, é por exemplo possível o uso de acetato de zinco ou $ZnCl_2$ para a preparação da formulação de acordo com a invenção, mas este se converte em um pH de 8 ou 9 em um ambiente aquoso para ZnO , $Zn(OH)_2$ ou $ZnO \cdot aq$, que pode estar presente em forma não complexada ou complexada.

[00159] O sal de zinco pode estar presente naquelas composições detergentes para produtos de limpeza, de acordo com a invenção, que são sólidas à temperatura ambiente, está preferencialmente presente na forma de partículas que têm, por exemplo, um diâmetro médio (número médio) na faixa de 10 nm a 100 μ m, de preferência, de 100 nm a 5 μ m, determinado, por exemplo, por espalhamento de raios X.

[00160] O sal de zinco pode estar presente nas composições detergentes para casa que são líquidas à temperatura ambiente em forma dissolvida ou sólida ou coloidal.

[00161] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes para produtos de limpeza e as composições detergentes para lavagem de roupas compreendem, no total, entre 0,05 e 0,4% em peso de sal de zinco, com base, em cada caso, no teor de sólidos da composição em questão.

[00162] Neste pedido, a fração de sal de zinco é dada como zinco ou íons de zinco. A partir disso, é possível calcular a fração do contraíon.

[00163] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas inventivas para lavagem de roupas são isentas de metais pesados além dos compostos de zinco. No contexto do presente pedido, isto pode ser entendido como significando que as composições detergentes para produtos de limpeza e as composições detergentes para lavagem de roupas, de acordo com a invenção, são isentas dos compostos de metais pesados que não atuam como catalisadores de alvejamento, em particular de compostos de ferro e de bismuto. No contexto da presente invenção, "isento de", em conexão com compostos de metais pesados, deve ser entendido como significando que o teor de compostos de metais pesados que não atuam como catalisadores de alvejamento está, resumidamente, na faixa de 0 a 100 ppm, determinado pelo método de

lixiviação e baseado no teor de sólidos. De preferência, a formulação de acordo com a invenção tem, além do zinco, um teor de metais pesados abaixo de 0,05 ppm, com base no teor de sólidos da formulação em questão. A fração de zinco não é incluída dessa forma.

[00164] No contexto da presente invenção, "metais pesados" são definidos como qualquer metal com uma densidade específica de pelo menos 6 g/cm³ com a exceção de zinco. Em particular, os metais pesados são metais como bismuto, ferro, cobre, chumbo, estanho, níquel, cádmio e cromo.

[00165] Preferencialmente, as composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas inventivas para lavagem de roupas não compreendem frações mensuráveis de compostos de bismuto, isto é, por exemplo, inferiores a 1 ppm.

[00166] Em uma modalidade da presente invenção, as composições detergentes sólidas inventivas para limpeza de superfícies duras e as composições detergentes sólidas inventivas de lavagem de roupas compreendem um ou mais ingredientes adicionais como fragrâncias, corantes, solventes orgânicos, tampões, desintegrantes para tabletes ("tabs") e/ou ácidos como ácido metilsulfônico.

[00167] Exemplos preferenciais de composições detergentes para lavagem de louças automática podem ser selecionados de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Exemplos de composições detergentes para lavagem de louças automática

Todos os valores em g/amostra	ADW.1	ADW.2	ADW.3
grânulo, 50% em peso de MGDA-Na ₃ , ee: 50% e 50% em peso de L-GLDA-Na ₄	30	22,5	15
Protease	2,5	2,5	2,5
Amilase	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ -O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	5	5	5
Ácido poliacrílico M _w 4000 g/mol como sal de sódio, completamente neutralizado	10	10	10
Percarbonato de sódio	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2

Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Citrato de sódio di-hidratado	15	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
polietilenimina etoxilada, 20 grupos EO/NH, M _n : 30.000 g/mol	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1

[00168] As composições detergentes para lavagem de roupas, de acordo com a invenção, são úteis para lavar qualquer tipo de roupa e qualquer tipo de fibras. As fibras podem ser de origem natural ou sintética, ou podem ser misturas de fibras naturais e sintéticas. Exemplos de fibras de origem natural são o algodão e a lã. Exemplos de fibras de origem sintética são fibras de poliuretano como Spandex® ou Lycra®, fibras de poliéster ou fibras de poliamida. As fibras podem ser fibras simples ou partes de têxteis, como malhas, tecidos ou não tecidos.

[00169] Outro aspecto da presente invenção é um processo para fabricação de tabletes para lavagem automática de louças a partir de um grânulo, em que o dito grânulo é selecionado de grânulos de acordo com a presente invenção. O dito processo é deste ponto em diante também referido como processo de peletização de acordo com a invenção. Durante a produção de tais tabletes, apenas é observada uma baixa porcentagem de quebra, e a estabilidade ao armazenamento de tais tabletes, deste ponto em diante também referidos como tabletes da invenção, é excelente.

[00170] Os tabletes inventivos são, de preferência, feitos com o auxílio de uma máquina, por exemplo, uma prensa de tabletes.

[00171] O processo de peletização, de acordo com a invenção, pode ser realizado misturando grânulos de acordo com a invenção com pelo menos um agente tensoativo não iônico e opcionalmente uma ou mais substâncias adicionais e depois comprimindo a mistura para fornecer tabletes. Exemplos de tensoativos não iônicos adequados e outros tensoativos como adjuvantes, enzimas são listados acima. Exemplos particularmente preferenciais de agentes tensoativos não iônicos são hidróxi éteres mistos, por exemplo, hidróxi éteres mistos da fórmula geral (V).

[00172] O processo de peletização, de acordo com a invenção, pode ser

realizado como um processo de peletização direta, isto é, sem auxiliares de peletização, ou com o auxílio de um ou mais auxiliares de peletização. É preferencial realizar o processo de peletização, de acordo com a invenção, em espaços que possuam uma umidade atmosférica relativamente baixa, por exemplo, até 50%.

[00173] O processo de peletização, de acordo com a invenção, pode ser realizado à temperatura ambiente sob condições com ou sem ar condicionado, no caso em que a umidade atmosférica e/ou a temperatura sejam mantidas constantes. Nestas condições, é vantajoso que o instrumento de peletização seja encapsulado ou isolado de algum outro modo do meio envolvente. Estas condições podem ser necessárias ou vantajosas, por exemplo, no caso de elevada umidade atmosférica do ar exterior ou elevada higroscopicidade de componentes individuais.

[00174] O processo de peletização, de acordo com a invenção, é, de preferência, realizado usando uma prensa de peletização. Pequenas quantidades de tabletes podem ser produzidas com o auxílio de uma prensa de peletização operada manualmente. Modalidades de prensas de peletização adequadas para grandes quantidades são prensas de peletização rotativa, prensas de peletização de cilindros e prensas excêntricas. De preferência, o detergente para lavagem de louças, de acordo com a invenção, é primeiramente porcionado e depois comprimido. Durante a compressão, uma força de compressão é usada; forças de compressão na faixa de 50 a 500 MPa são adequadas.

[00175] Após a peletização, os tabletes são removidos da prensa de peletização. Em uma etapa opcional, os tabletes finalizados recentemente também podem ser revestidos ou embalados.

[00176] Os tabletes produzidos, de acordo com a invenção, têm apenas uma leve tendência para falhas de tabletes como aderência ou capeamento. O termo “aderência” é geralmente entendido como significando a aderência da

massa do tablete às superfícies de compressão de punção e não a ligação do tablete com a parede da matriz, isto é, a adesão supera a coesão. No caso de capeamento, uma camada de cobertura curvada convexamente se solta no local de quebra após compressão ainda na matriz e/ou após ou durante a ejeção do compactado. É até possível que o tablete inteiro se parta na forma de camadas. As causas contempladas para o capeamento são as pressões radiais que atuam no tablete como resultado da matriz de compressão, uma distribuição de porosidade não homogênea e tensões residuais no tablete, e o relaxamento elástico das partículas e do tablete inteiro após a ejeção. Em contraste, os tabletes produzidos de acordo com a invenção são mais estáveis a impactos e dissolvem-se rapidamente em água.

[00177] A invenção é ainda ilustrada por exemplos de trabalho.

[00178] Observações gerais:

A higroscopicidade foi determinada pelo armazenamento a 25 °C e 50% de umidade relativa ao longo de um período de 24 horas. Em alternativa, as chamadas condições tropicais são armazenamento a 35 °C e 70 a 90% de umidade relativa ao longo de um período de 24 horas. Grau: de zero (grânulos/pó de escoamento livre) a 4 (grânulos/pó dissolvidos)

[00179] Com exceção dos valores ee, as porcentagens no contexto dos exemplos referem-se à porcentagem em peso, salvo indicação expressa em contrário.

[00180] Os valores ee de MGDA foram determinados por HPLC usando uma coluna Chirex 3126; (D)-penicilamina, 5 µm, 250 x 4,6 mm. A fase móvel (eluente) foi uma solução aquosa 0,5 mM de CuSO₄. Injeção: 10 µl, fluxo: 1,5 ml/min Detecção por luz UV a 254 nm. Temperatura: 20 °C. O tempo de execução foi de 25 min. O valor de ee foi determinado como a diferença da área % do pico de L- e D-MGDA dividido pela soma da área % do pico de L- e D-MGDA. Preparação da amostra: Um frasco de medição de 10 ml foi carregado com 5 mg de material de teste e depois preenchido com o

eluyente e depois homogeneizado.

[00181] GLDA: o valor de ee foi determinado medindo o valor rotacional.

A rotação específica pode ser determinada a 20 °C, comprimento de onda 589 nm, com um polarímetro circular modular MCP 300, Fa. Anton Paar GmbH.

[00182] Os diâmetros de partícula médios são valores (D50) e são determinados por métodos de peneiramento, salvo indicação expressa em contrário.

Síntese de uma solução de MGDA-Na₃ e GLDA-Na₄ com 30% de ee

I.1 Fornecer uma solução parcialmente neutralizada de L-alanina e L-glutamato

[00183] Em um reator agitado, 400,9 g (4,46 mols) de L-alanina, 234,0 g (2,93 mols) de hidróxido de sódio como solução 50% em água e 832,2 g de água foram misturados a 70 °C. Depois, foram adicionados 665,2 g (3,55 mols) de L-glutamato de sódio mono-hidratado. A mistura foi agitada de 60 a 70 °C até estar completamente límpida.

I.2 Etapa: (c1-1) Reação de Strecker (síntese de nitrila)

[00184] A solução de alimentação descrita acima foi utilizada para a síntese de Strecker, que foi conduzida em uma cascata de três reatores de tanque agitado.

[00185] A solução de alimentação parcialmente neutralizada, formaldeído como solução aquosa 30% e HCN (80% da quantidade total) foram adicionados a um reator agitado a 20 °C. Foi adicionado em um segundo reator agitado HCN adicional (20% da quantidade total) a 20 °C. Em um terceiro reator agitado a 20 °C, a reação foi completada.

[00186] A mistura de reação obtida sob condições de estado estacionário foi usada como alimentação para a saponificação a frio.

I.3 Saponificação

(c2.1-1) Saponificação a frio:

[00187] A saponificação a frio foi realizada em uma cascata de dois reatores de tanque agitado e um reator tubular. A temperatura foi de aproximadamente 55 °C em todos os reatores.

[00188] Em um primeiro reator agitado, adicionou-se a solução de alimentação e NaOH como solução aquosa 50%. Para a conclusão da reação, a mistura foi ainda feita reagir em um segundo reator de tanque agitado e em um reator tubular.

[00189] A solução obtida sob condições de estado estacionário foi usada como alimentação para a saponificação a frio.

(c2.2-1) Saponificação a quente:

[00190] A saponificação a quente foi realizada a 180 °C e a 24 bar em um reator de fluxo pistonado com 30 minutos de tempo de retenção. A solução obtida sob condições de estado estacionário foi tratada em um reator com agitação a 970 mbar a 97 °C. Em seguida, é removida em um evaporador de filme deslizante a 110 °C e 900 mbar para posterior evaporação da amônia. Em seguida, a concentração do agente complexante total (A.1) foi ajustada para aproximadamente 40% em peso (com base na capacidade de ligação do ferro).

[00191] A razão molar das matérias-primas da alimentação foi a seguinte:

L-alanina: 0,56

L-glutamato de sódio mono-hidratado: 0,44

Hidróxido de sódio usado para neutralização parcial: 0,36

Formaldeído: 1,97

HCN: 1,99

NaOH (soma da neutralização parcial e NaOH adicionado na saponificação a frio): 3,04

[00192] A mistura continha 20,7% em peso de GLDA-Na₄ e 19,9% em

peso de MGDA-Na₃. O excesso enantiomérico de L-MGDA-Na₃ era de 30% de ee, o mesmo para L-GLDA-Na₄.

II. Produção de uma mistura de MGDA-Na₃ (ee = 37%) e GLDA-Na₄ (ee = 95%), (A1.2) para (A2.2)

[00193] Uma mistura de 8,941 g de MGDA-Na₃ (39,6% em peso de solução aquosa, ee = 35%, valor de rotação = 0,76) e 9,010 g de GLDA-Na₄ (39,4% em peso de solução aquosa, ee = 95%, valor de rotação = 2,74) foi fabricada pela mistura das respectivas soluções. A solução resultante foi uma mistura de MGDA/GLDA 1:1 (39,5% em peso de solução aquosa, valor global de rotação = 1,75).

III. Granulação por aspersão em um leito de jorro:

[00194] A solução aquosa de (A1.2) e (A2.2), ver I., foi fornecida, teor total de sólidos: 40,6%, temperatura: 20°C.

[00195] A granulação foi realizada em um aparelho de leito de jorro. Um vaso contendo um leito fluidizado a partir de 710 g de grânulos sólidos de MGDA-Na₃, diâmetro inicial médio de partícula de 550 µm, e 300 g de grânulos de MGDA-Na₃, moídos até um diâmetro máximo de 500 µm, média: 150 µm, foi fornecido. A fluidização foi realizada inserindo 200 Nm³/h de um chamado gás de fluidização no fundo do recipiente, o dito gás de fluidização sendo ar com uma temperatura de entrada de 165°C.

[00196] Assim que a temperatura do leito de pelo menos 105 °C foi atingida, uma quantidade de 4,5 kg/h da solução aquosa acima de (A.1) e (A.2) foi pulverizada no leito fluidizado com o auxílio de um bocal. A pulverização - e, dessa forma, a atomização - foi realizada com 8 Nm³/h de ar com uma temperatura de entrada de gás de 20°C, 4 bar.

[00197] Continuamente, 3,1 kg/h de material sólido foram retirados do vaso através de um classificador em ziguezague com 1 bar. O classificador em ziguezague estava localizado em frente ao leito de jorro e abaixo do nível do leito fluidizado e do bocal. Apenas muito poucos grumos foram obtidos.

30 a 40% em peso do material sólido foram moídos até um diâmetro máximo de 500 µm, diâmetro médio: 150 µm, num moinho de martelos, tipo Kinematica Polymix System PM-MFC 90 D, e devolvido em porções para o granulador.

[00198] Foi obtido um grânulo de escoamento livre (A1.2) e (A2.2) que tinha propriedades excelentes como, mas não limitadas à excelente estabilidade de percarbonato e baixa higroscopicidade. Não foram observados pontos quentes durante o processamento. Nenhum material pegajoso foi obtido. Foi obtido um grânulo de escoamento livre e a higroscopicidade foi baixa.

[00199] Teor de água de acordo com Karl-Fischer: 9,41% em peso.

[00200] 10 g de grânulo de (A1.2) e (A2.2) foram misturados por agitação com 5 g de percarbonato de sódio. A mistura assim obtida foi colocada em um frasco de 50 ml. O frasco foi fechado com uma tampa que tinha um diâmetro total de 4 mm. A mistura foi armazenada a 35 °C e 78% de umidade relativa. A mistura foi agitada uma vez por semana para fins de homogeneização. Após 5 semanas, a mudança de cor (de branco para amarelo) foi medida com um espectrofotômetro (Elrepho).

[00201] Os resultados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: resultados do teste de peróxido

	Água residual [% em peso]	Densidade aparente [g/l]	imediatamente	35 d
MGDA-Na ₃ , 22% ee	13	n.d.	6,4	38,7
(A1.1) e (A2.1)	9,41	882	7,8	19,5

[00202] Os tabletes foram formados a partir dos grânulos inventivos com uma prensa de tabletes, produzindo: Korsch XP1. As seguintes condições foram aplicadas:

Tabela 3: Condições experimentais para fabricação de tabletes

	Xi/n	±
Força de compactação [kN]	43,77	1,14
Pressão de compactação [MPa]	89,17	2,33
Resistência à tração [MPa]	0,17	0,01
Plasticidade [%]	100,00	0,00
Força de ejeção [kN]	0,48	0,27

[00203] Da combinação de (A1.1) e (A2.1), de acordo com a presente

invenção, os tabletes são formados. Do grânulo de MGDA- Na_3 , os tabletes comparativos são feitos. Os tabletes de acordo com a invenção são mais estáveis a impactos e dissolvem-se rapidamente em água.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricação de grânulos de sais de pelo menos dois ácidos aminopolicarboxílicos (A), caracterizado pelo fato de compreender as etapas de

- (a) fornecimento de uma solução aquosa de
(A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 10 a 95%, e
(A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,
a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1,
- (b) granulação por aspensão da dita solução com uma temperatura de entrada de gás de pelo menos 125 °C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita solução aquosa fornecida na etapa (a) tem uma concentração de (A) na faixa de 45 a 65% em peso.

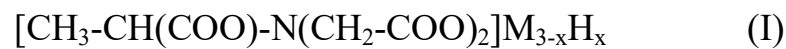
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) é realizada em um leito fluidizado ou em um leito de jorro.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que os sais de metais alcalinos de ácidos aminopolicarboxílicos (A) são selecionados de sais de sódio e potássio de ácido metil glicina diacético e ácido diacético de ácido glutâmico, em cada caso totalmente neutralizados.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que as partículas no leito fluidizado têm um diâmetro médio (D50) na faixa de 100 a 800 µm.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa submetida à granulação por aspersão na etapa (b) contém ainda pelo menos um aditivo selecionado de sílica, silicatos e (co)polímeros orgânicos.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o sal de metal alcalino do ácido aminopolicarboxílico (A1) é selecionado de compostos de acordo com a fórmula geral (I).



em que

M é selecionado de cátions de metais alcalinos, iguais ou diferentes, conforme definido acima,

x está na faixa de zero a 1,0.

8. Grânulo com um teor de umidade residual na faixa de 5 a 15% em peso, caracterizado pelo fato de que contém

(A1) pelo menos um sal de metal alcalino de uma mistura de enantiômeros L e D de ácido metil glicina diacético (MGDA), contendo a dita mistura predominantemente o respectivo isômero L com um excesso enantiomérico (ee) na faixa de 10 a 95%,

(A2) pelo menos um sal de metal alcalino dos enantiômeros L e D de ácido diacético de ácido glutâmico (GLDA) ou de L-GLDA enantiomericamente puro,

em forma dispersa molecular,

a razão em peso de (A1) e (A2) estando na faixa de 1:9 a 9:1.

9. Grânulo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito grânulo tem um diâmetro médio (D50) na faixa de 350 a 900 μm .

10. Uso de um grânulo como definido na reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de ser para a fabricação de um produto de limpeza de

superfícies duras ou de um detergente para lavagem de roupas.

11. Uso de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o dito produto de limpeza de superfícies duras é um detergente para lavagem automática de louças.