



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C11D 3/33 (2018.08); C11D 3/37 (2018.08); C11D 3/39 (2018.08); C11D 11/02 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016136518, 06.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2015

Дата регистрации:
01.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.02.2014 EP 14154957.6;
20.10.2014 EP 14189501.1

(43) Дата публикации заявки: 19.03.2018 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 01.02.2019 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.09.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/052533 (06.02.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/121170 (20.08.2015)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ХАРТМАНН Маркус (DE),
РАЙНОЗО ГАРЦИЯ Марта (DE),
МЮЛЛЕР Михаэль Клеменс (DE),
БЁН Роланд (DE),
БИЛЬ Маркус Кристиан (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ SE (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2012/0004147 A1, 05.01.2012. US
2008/0188391 A1, 07.08.2008. WO 2011/080540
A1, 07.07.2011. RU 2168578 C2, 10.06.2001.

(54) ПОРОШОК И ГРАНУЛА, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОГО ПОРОШКА И ГРАНУЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения порошка или гранулы, содержащих (А) в интервале от 80 до 99 мас.% по меньшей мере одного хелатирующего агента, выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и ее соответствующих солей щелочных металлов, (В) в интервале от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет)акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованного щелочью, причем указанный

гомо- или сополимер (В) имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 1200 до 30000 г/моль, определенную гелепроникающей хроматографией и относящуюся к соответствующей свободной кислоте, причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы, причем указанный способ включает стадии (а) смешивание указанного по меньшей мере одного хелатирующего агента (А) и указанного по

меньшей мере одного гомо- или сополимера (В) в присутствии воды, при этом образуется раствор или суспензия, (б) удаление большей части указанной воды посредством сушки распылением или грануляции распылением, применяя газ с

температурой на входе, равной по меньшей мере 125°С. Технический результат – снижение явления пожелтения после контакта с не содержащими хлор отбеливающими средствами. 4 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 табл.

R U 2 6 7 8 7 7 3 C 2

R U 2 6 7 8 7 7 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C11D 3/33 (2006.01)*C11D 3/37* (2006.01)*C11D 3/39* (2006.01)*C11D 11/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C11D 3/33 (2018.08); C11D 3/37 (2018.08); C11D 3/39 (2018.08); C11D 11/02 (2018.08)(21)(22) Application: **2016136518, 06.02.2015**(24) Effective date for property rights:
06.02.2015Registration date:
01.02.2019

Priority:

(30) Convention priority:
13.02.2014 EP 14154957.6;
20.10.2014 EP 14189501.1(43) Application published: **19.03.2018 Bull. № 8**(45) Date of publication: **01.02.2019 Bull. № 4**(85) Commencement of national phase: **13.09.2016**(86) PCT application:
EP 2015/052533 (06.02.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/121170 (20.08.2015)Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

KHARTMANN Markus (DE),
RAJNOZO GARTSIA Marta (DE),
MYULLER Mikhael Klemens (DE),
BEN Roland (DE),
BIL Markus Kristian (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)(54) **POWDER AND GRANULE, PROCESS FOR MAKING SUCH POWDER AND GRANULE, AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method for producing a powder or granule containing (A) in the range of from 80 to 99 wt. % of at least one chelating agent selected from methyl glycine diacetic acid (MGDA) and its corresponding alkali metal salts, (B) in the range of 1 to 20 wt. % of at least one homopolymer or copolymer of (meth)acrylic acid, partially or completely neutralised with alkali, wherein said homo- or copolymer (B) has average molecular weight M_w in the range from 1,200 to 30,000 g/mol, determined by gel permeation chromatography and

related to the corresponding free acid, wherein the percentages relate to the solids content of said powder or granule, wherein said method includes step (a) mixing said at least one chelating agent (A) and said at least one homo- or copolymer (B) in the presence of water, wherein a solution or suspension is formed, (b) removing most of said water by spray drying or spray granulation, using a gas with an input temperature of at least 125 °C.

EFFECT: technical result is reduction of yellowing after contact with chlorine-free bleaching agents.

11 cl, 1 tbl

Настоящее изобретение непосредственно относится к способу получения порошка или гранулы, содержащих

(А) в интервале от 80 до 99 мас. % по меньшей мере одного хелатирующего агента, выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и диацетата глутаминовой кислоты (GLDA) и иминодиянтарной кислоты (IDS) и их соответствующих солей щелочных металлов,

(В) в интервале от 1 до 20 мас. % по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет)акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованной щелочью, причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы,

причем указанный способ включает стадии

(а) смешивание по меньшей мере одного хелатирующего агента (А) и по меньшей мере одного гомо- или сополимера (В) в присутствии воды,

(б) удаление большей части указанной воды посредством сушки распылением или грануляции распылением, применяя газ с температурой на входе, равной по меньшей мере 125°C.

Комплексообразующие агенты, такие как метилглициндиуксусная кислота (MGDA) и глутаминовая диуксусная кислота (GLDA) и их соответствующие соли щелочных металлов, являются полезными секвестрантами для ионов щелочноземельных металлов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} . По этой причине они могут рекомендоваться и применяться для различных целей, таких как моющие средства для стирки и составы для автоматического мытья посуды (ADW), в частности для, так называемых, не содержащих фосфат моющих средств для стирки и не содержащих фосфат составов для ADW. Для транспортировки таких комплексообразующих агентов, в большинстве случаев применяются либо твердые вещества, такие как гранулы или порошки, либо водные растворы.

Гранулы и порошки имеют преимущество в том, что они по существу не содержат воду. Это означает, что в случае транспортировки, вода не должна подвергаться транспортировке, и исключаются затраты на излишний вес. Однако многие порошки и гранулы все еще показывают проблему пожелтения, в частности при контакте с не содержащими хлор отбеливающими средствами, такими как, но без ограничения к этому, неорганические пероксиды. Примерами неорганических пероксидов являются перборат натрия, персульфат натрия и в частности перкарбонат натрия.

С помощью множества добавок пытались ограничить такое пожелтение. Большинство из них, однако, либо ухудшали активность отбеливающего средства, либо значительно замедляли растворение комплексообразующего агента, причем оба эффекта являются не желательными.

В WO 2009/103822 раскрывается способ получения гранул MGDA посредством нагревания суспензии MGDA с высоким содержанием твердых веществ и сушки распылением такой высококонцентрированной суспензии при температуре воздуха на входе в интервале от 50 до 120°C.

Из WO 2009/003979 известно, что добавление полиэтиленгликоля к MGDA оказывает благоприятный эффект на производство таблеток для автоматического мытья посуды. Однако проблема пожелтения не была решена.

Поэтому задачей настоящего изобретения является обеспечение хелатирующего агента предпочтительно в форме порошка или гранулы, причем такой порошок или гранула показывает уменьшенное явление пожелтения, особенно после контакта с одним или более не содержащими хлор отбеливающими средствами. Другой задачей настоящего изобретения является способ получения хелатирующего агента

предпочтительно в форме порошка или гранулы, причем такой порошок или гранула показывает уменьшенное явление пожелтения, особенно после контакта с одним или более не содержащими хлор отбеливающими средствами.

Соответственно, был обнаружен способ, определенный в начале, также упоминаемый
5 далее как "способ согласно изобретению" или как "способ согласно настоящему изобретению".

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает гранулы или порошки, также упоминаемые в настоящей заявке как "гранулы согласно настоящему изобретению" или "порошки согласно настоящему изобретению", соответственно.
10 Порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению могут быть получены способом согласно настоящему изобретению.

В контексте настоящего изобретения порошки согласно настоящему изобретению представляют собой зернистые материалы, которые представляют собой твердые вещества при температуре окружающей среды и которые предпочтительно имеют
15 средний диаметр частиц в интервале от 1 мкм до менее 0.1 мм, предпочтительно от 100 мкм до 750 мкм. Средний диаметр частиц порошков согласно настоящему изобретению может быть определен, например, посредством способов лазерной дифракции, например с помощью устройства Малверна, и относится к среднему по объему. Гранулы согласно настоящему изобретению представляют собой зернистые материалы, которые
20 представляют собой твердые вещества при температуре окружающей среды и которые предпочтительно имеют средний диаметр частиц в интервале от 0.1 мм до 2 мм, предпочтительно от 0.75 мм до 1.25 мм. Средний диаметр частиц гранул согласно настоящему изобретению может быть определен, например, посредством оптических способов или предпочтительно посредством способов просеивания. Применяемые сита
25 могут иметь меш в интервале от 60 до 1,250 мкм.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению имеют широкое распределение частиц по диаметру. В другом варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению или гранулы согласно
30 настоящему изобретению имеют узкое распределение частиц по диаметру. Распределение частиц по диаметру может быть установлено, при необходимости, посредством множества стадий просеивания.

Гранулы и порошки могут содержать остаточную влагу, причем влага относится к воде, включая воду от кристаллизации и адсорбированную влагу. Количество воды
35 может находиться в интервале от 0.1 до 20 мас. %, предпочтительно от 1 до 15 мас. %, относительно общего содержания твердых веществ в соответствующем порошке или грануле, и может быть определено посредством титрования по методу Карла Фишера или посредством сушки при 160°C до постоянной массы с помощью инфракрасного света.

40 Частицы порошков согласно настоящему изобретению могут иметь правильные или неправильные формы. Предпочтительными формами частиц порошков согласно настоящему изобретению являются сфероидальные формы.

Частицы гранул согласно настоящему изобретению могут иметь правильные или неправильные формы. Предпочтительными формами частиц гранул согласно
45 настоящему изобретению являются сфероидальные формы.

Порошки и гранулы, полученные способом согласно настоящему изобретению, содержат

(A) в интервале от 80 до 99 мас. % по меньшей мере одного хелатирующего агента,

выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и диацетата глутаминовой кислоты (GLDA) и иминодиянтарной кислоты (IDS) и их соответствующих солей щелочных металлов, причем MGDA и GLDA и IDS и их соответствующие соли щелочных металлов вместе также упоминаются как "хелатирующий агент (A)",

- 5 (B) в интервале от 1 до 20 мас. % по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет)акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованной щелочью, также упоминаемого в настоящей заявке как "полимер (B)". Полимеры (B), которые представляют собой гомополимеры, также упоминаются как "гомополимеры (B)", и полимеры (B), которые представляют собой сополимеры, также упоминаются как
- 10 "сополимеры (B)".

Проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы.

- В контексте настоящего изобретения соли щелочных металлов метилглициндиуксусной кислоты выбираются из литиевых солей, калиевых солей и
- 15 предпочтительно натриевых солей метилглициндиуксусной кислоты. Метилглициндиуксусная кислота может быть частично или предпочтительно полностью нейтрализована соответствующей щелочью. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, в среднем от 2.7 до 3 COOH групп MGDA нейтрализованы щелочным металлом, предпочтительно натрием. В особенно предпочтительном варианте
- 20 выполнения настоящего изобретения, хелатирующий агент (A) представляет собой тринатриевую соль MGDA.

- Подобным образом, соли щелочного металла глутаминовой диуксусной кислоты выбираются из литиевых солей, калиевых солей и предпочтительно натриевых солей глутаминовой диуксусной кислоты. Глутаминовая диуксусная кислота может быть
- 25 частично или предпочтительно полностью нейтрализована соответствующей щелочью. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, в среднем от 3.5 до 4 COOH групп GLDA нейтрализованы щелочным металлом, предпочтительно натрием. В особенно предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, хелатирующий агент (A) представляет собой тринатриевую соль GLDA.

- 30 Подобным образом, соли щелочного металла иминодиянтарной кислоты выбираются из литиевых солей, калиевых солей и предпочтительно натриевых солей иминодиянтарной кислоты. Иминодиянтарная кислота может быть частично или предпочтительно полностью нейтрализована соответствующей щелочью. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, в среднем от 3.5 до
- 35 4 COOH групп IDS нейтрализованы щелочным металлом, предпочтительно натрием. В особенно предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, хелатирующий агент (A) представляет собой тринатриевую соль IDS.

MGDA и GLDA и их соответствующие соли щелочных металлов являются предпочтительными.

- 40 MGDA и ее соответствующие соли щелочных металлов могут быть выбраны из рацемических смесей, D-изомеров и L-изомеров, и из смесей D- и L-измеров, отличных от рацемических смесей. Предпочтительно, MGDA и ее соответствующие соли щелочных металлов выбираются из рацемической смеси и из смесей, содержащих в интервале от 55 до 85 мол. % L-измера, причем оставшуюся часть составляет D-изомер. Особенно
- 45 предпочтительными являются смеси, содержащие в интервале от 60 до 80 мол. % L-изомера, причем оставшуюся часть составляет D-изомер.

Распределение L- и D-энантиомера можно определить посредством измерения поляризации (поляриметрии) или предпочтительно хроматографии, например

посредством ВЭЖХ с хиральной колонкой, например с одним или более циклодекстринами в качестве подвижной фазы. Предпочтительным является определение ее посредством ВЭЖХ с иммобилизованной оптически активной аммониевой солью, такой как D-пеницилламин.

- 5 GLDA и ее соответствующие соли щелочных металлов могут быть выбраны из рацемических смесей, D-изомеров и L-изомеров, и из смесей D- и L-изомеров, отличных от рацемических смесей. Предпочтительно, GLDA и ее соответствующие соли щелочных металлов выбираются из рацемической смеси и из смесей, содержащих в интервале от 75 до 99 мол. % L-измера, причем оставшуюся часть составляет D-изомер. Особенно
10 предпочтительными являются смеси, содержащие в интервале от 80 до 97.5 мол. % L-измера, причем оставшуюся часть составляет D-изомер.

Подобным образом, IDS и ее соответствующие соли щелочных металлов могут находиться в форме чистых изомеров или предпочтительно смесей из изомеров, включая мезоформу.

- 15 В любом случае, небольшие количества хелатирующего агента (A) могут нести катион, отличный от щелочного металла. Таким образом возможно, что небольшие количества, такие как от 0.01 до 5 мол. % от всего хелатирующего агента (A) несут катион щелочноземельного металла, такого как Mg или Ca, или Fe или Fe катион.

- В одном варианте выполнения настоящего изобретения, хелатирующий агент (A)
20 может содержать одну или более примесей, которые могут образовываться в результате получения соответствующего хелатирующего агента. В случае MGDA и ее соответствующих солей щелочных металлов, такие примеси могут выбираться из пропионата щелочного металла, молочной кислоты, аланина и тому подобного. Такие примеси, как правило, присутствуют в небольших количествах. "Небольшие количества"
25 в этом контексте относятся к в общем от 0.1 до 1 мас. %, в отношении хелатирующего агента (A). В контексте настоящего изобретения, такие небольшие количества не принимаются во внимание при определении состава порошка согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению, соответственно.

- В одном варианте выполнения настоящего изобретения, хелатирующий агент,
30 который является исходным веществом для способа согласно настоящему изобретению имеет белый или бледно-желтый цвет.

- Полимер (B) выбирается из гомополимеров (B) (мет)акриловой кислоты и сополимеров (B) (мет)акриловой кислоты, предпочтительно акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованной щелочью. В контексте настоящего
35 изобретения, сополимеры (B) представляют собой те, в которых по меньшей мере 50 мол. % сомономеров представляют собой (мет)акриловую кислоту, предпочтительно по меньшей мере 75 мол. %, даже более предпочтительно от 80 до 99 мол. %.

- Подходящими сомономерами сополимеров (B) являются этиленненасыщенные соединения, такие как стирол, изобутен, этилен, α -олефины, такие как пропилен, 1-
40 бутилен, 1-гексен, и этиленненасыщенные дикарбоновые кислоты и их соли щелочных металлов и ангидриды, такие как, но без ограничения к этому, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовой кислоты динатриевый малеат, динатрия фумарат, итаконовый ангидрид, и особенно малеиновый ангидрид. Другими примерами подходящих сомономеров являются C₁-C₄-алкиловые сложные эфиры (мет)акриловой
45 кислоты, например метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, н-бутилакрилат.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (B) выбирается из сополимеров (мет)акриловой кислоты и сомономера, несущего по меньшей мере одну

группу сульфоновой кислоты на молекулу. Сомомеры, несущие по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу, могут быть включены в полимер (В) в виде свободной кислоты или по меньшей мере частично нейтрализованной щелочью. Особенно предпочтительными сомомерами, содержащими группу сульфоновой кислоты, являются 1-акриламидо-1-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (AMPS), 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, 3-метакриламидо-2-гидроксипропансульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, металлилсульфоновая кислота, аллилоксибензолсульфоновая кислота, металлилоксибензолсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-(2--пропенилокси)пропансульфоновая кислота, 2-метил-2-пропен-1-сульфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота, винилсульфоновая кислота, 3-сульфопропилакрилат, 2-сульфоэтилметакрилат, 3-сульфопропилметакрилат, сульфометакриламид, сульфометилметакриламид, и соли указанных кислот, такие как их натриевые соли, калиевые соли или аммониевые соли.

Сополимеры (В) могут выбираться из статистических сополимеров, чередующихся сополимеров, блок-сополимеров и графт-сополимеров, причем чередующиеся сополимеры и особенно статистические сополимеры являются предпочтительными.

Полезными сополимерами (В) являются, например, статистические сополимеры акриловой кислоты и метакриловой кислоты, статистические сополимеры акриловой кислоты и малеинового ангидрида, тройные статистические сополимеры акриловой кислоты, метакриловой кислоты и малеинового ангидрида, статистические или блок-сополимеры акриловой кислоты и стирола, статистические сополимеры акриловой кислоты и метилакрилата. Более предпочтительными являются гомополимеры метакриловой кислоты. Даже более предпочтительными являются гомополимеры акриловой кислоты.

Полимер (В) может состоять из неразветвленных или разветвленных молекул. Разветвление, в этом контексте, будет, когда по меньшей мере одно повторяющееся звено такого полимера (В) не является частью основной цепи, но образует ответвление или часть ответвления. Предпочтительно, полимер (В) не является поперечно-сшитым.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (В) имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 1,200 до 30,000 г/моль, предпочтительно от 2,500 до 15,000 г/моль и даже более предпочтительно от 3,000 до 10,000 г/моль, определенную гелепроникающей хроматографией (GPC) и относящуюся к соответствующей свободной кислоте.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (В) по меньшей мере частично нейтрализован щелочью, например литием или калием или натрием или комбинацией по меньшей мере двух из указанных, особенно натрием. Например, в интервале от 10 до 100 мол. % карбоксильных групп на полимер (В) могут быть нейтрализованы щелочью, особенно натрием.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (В) выбирается из пернатриевых солей полиакриловой кислоты, таким образом, полиакриловой кислоты, полностью нейтрализованной натрием.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (В) выбирается из комбинации по меньшей мере одной полиакриловой кислоты и по меньшей мере одного сополимера (мет)акриловой кислоты и сомомера, несущего по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу, причем оба полимера полностью нейтрализованы щелочью.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, полимер (В) выбирается из

пернатриевых солей полиакриловой кислоты со средней молекулярной массой M_w в интервале от 1,200 до 30,000 г/моль, предпочтительно от 2,500 до 15,000 г/моль и даже более предпочтительно от 3,000 до 10,000 г/моль, определенную гелпроникающей хроматографией (GPC) и относящуюся к соответствующей свободной кислоте.

Способ согласно настоящему изобретению включает две стадии,

(а) смешивание по меньшей мере одного хелатирующего агента (А) и по меньшей мере одного гомо- или сополимера (В) в присутствии воды,

(b) удаление большей части указанной воды посредством сушки распылением или грануляции распылением,

далее также упоминаемые как стадия (а) и стадия (b). Как правило, стадия (b) осуществляется после стадии (а).

Стадия (а) и стадия (b) будут более подробно описаны далее.

Смешивание хелатирующего агента (А) и полимера (В), как правило, осуществляется в присутствии воды. Указанное смешивание может проводиться таким образом, что водный раствор полимера (В) и водный раствор хелатирующего агента (А) объединяются в сосуде, предпочтительно при перемешивании. Также возможно объединять водный раствор полимера (В) и твердый хелатирующий агент (А), или объединять водный раствор хелатирующего агента (А) с твердым полимером (В), или объединять водную суспензию хелатирующего агента (А) и полимера (В). В альтернативном варианте выполнения настоящего изобретения, обеспечивается вода и затем добавляется полимер (В) и затем хелатирующий агент (А). В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения обеспечивает раствор хелатирующего агента (А), который имеет температуру от 35 до 50°C, и полимер (В) добавляется, либо в насыпную, либо в виде раствора.

Стадия (а) может осуществляться при температуре окружающей среды. В других вариантах выполнения настоящего изобретения, стадия (а) осуществляется при 20°C или при повышенной температуре, например при температуре в интервале от 25 до 90°C, предпочтительно от 60 до 75°C.

Вода, применяемая на стадии (а), может присутствовать в количестве, в котором растворяется как хелатирующий агент (А), так и полимер (В). Однако также возможно применять меньшие количества воды и смешивать хелатирующий агент (А) и полимер (В) таким образом, что образуется суспензия. Растворы являются предпочтительными.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, общее содержание твердых веществ в таком растворе или суспензии, образованных в результате стадии (а), находится в интервале от 20 до 75%, предпочтительно от 35 до 50%.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, такой раствор или суспензия имеет значение рН в интервале от 2.5 до 13, предпочтительно от 7 до 13 и даже более предпочтительно по меньшей мере 8.

Смешивание может осуществляться при механической поддержке, например встряхивании и перемешивании.

На стадии (b) осуществляется сушка распылением или грануляция распылением, применяя газ с температурой на входе, равной по меньшей мере 125°C. Указанным газом, упоминаемым далее также как "горячий газ", может быть азот, благородный газ или предпочтительно воздух. В ходе стадии (b), большая часть воды, применяемой на стадии (а), будет удалена, например по меньшей мере 55%, предпочтительно по меньшей мере 65% воды. В одном варианте выполнения настоящего изобретения, самое большее удаляется 99% воды.

Сушка распылением и грануляция распылением более подробно описываются далее.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения применяется сушилка, например форсуночная камера или оросительная башня, в которой осуществляется процесс грануляции распылением посредством применения псевдооживленного слоя. В такую сушилку загружается псевдооживленный слой смеси в твердом состоянии хелатирующего агента (А) и полимера (В), полученной любым способ сушки, таким как сушка распылением или выпарная кристаллизация, и раствор или суспензия смеси в твердом состоянии хелатирующего агента (А) и полимера (В) распыляется на или в такой псевдооживленный слой вместе с потоком горячего газа. Поток газа на входе может иметь температуру в интервале от 125 до 350°C, предпочтительно от 160 до 220°C.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, псевдооживленный слой может иметь температуру в интервале от 80 до 150°C, предпочтительно от 100 до 120°C.

Распыление осуществляется через одну или более форсунок на сушилку. Подходящими форсунками являются, например, атомизаторы высокого давления с вращающимся барабаном, центробежные распылители, однопоточные форсунки и двухпоточные форсунки, причем двухпоточные форсунки и центробежные распылители являются предпочтительными. Первым потоком является раствор или суспензия, полученные согласно стадии (а), вторым потоком является сжатый газ, например с давлением от 1.1 до 7 бар.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, капли, образованные в ходе грануляции распылением, имеют средний диаметр в интервале от 10 до 500 мкм, предпочтительно от 20 до 180 мкм, даже более предпочтительно от 30 до 100 мкм.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, отходящий газ, покидающий сушилку, может иметь температуру в интервале от 40 до 140°C, предпочтительно от 80 до 110°C, но в любом случае холоднее, чем поток горячего газа. Предпочтительно, температура отходящего газа, покидающего сушилку, и температура твердого продукта, присутствующего в сушке, являются идентичными.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, грануляция распылением осуществляется путем проведения двух или более последовательных процессов грануляции распылением, например в каскаде по меньшей мере двух распылительных сушилок, например в каскаде по меньшей мере двух последовательных оросительных башен или комбинации оросительной башни и форсуночной камеры, причем указанная форсуночная камера содержит псевдооживленный слой. В первой сушилке процесс сушки распылением осуществляется следующим образом.

Распыление сушкой может осуществляться в распылительной сушилке, например форсуночной камере или оросительной башне. Раствор или суспензия, полученные согласно стадии (а) с температурой предпочтительно выше, чем температура окружающей среды, например в интервале от 50 до 95°C, вводится в распылительную сушилку через одну или более распылительные форсунки во входной поток горячего газа, например азот или воздух, причем раствор или суспензия превращается в капли, и вода выпаривается. Входной поток горячего газа может иметь температуру в интервале от 125 до 350°C.

Во вторую распылительную сушилку загружается псевдооживленный слой с твердым веществом из первой распылительной сушилки, и раствор или суспензия, полученные согласно вышеописанной стадии, распыляются на или в псевдооживленный слой, вместе с входным потоком горячего газа. Входной поток горячего газа может иметь температуру в интервале от 125 до 350°C, предпочтительно 160 до 220°C.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, особенно в способе

получения гранулы согласно настоящему изобретению, среднее время пребывания хелатирующего агента (А) и полимера (В), соответственно, на стадии (b) находится в интервале от 2 минут до 4 часов, предпочтительно от 30 минут до 2 часов.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, особенно в способе получения порошка согласно настоящему изобретению, среднее время пребывания хелатирующего агента (А) и полимера (В), соответственно, на стадии (b) находится в интервале от 1 секунды до 1 минуты, особенно от 2 до 20 секунд.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, давлением в сушилке на стадии (b) является нормальное давление ± 100 мбар, предпочтительно нормальное давление ± 20 мбар, например на один мбар меньше чем нормальное давление.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, одна или более добавок (С) могут добавляться в раствор, полученный согласно стадии (a), перед осуществлением стадии (b), или одна или более таких добавок (С) могут добавляться на любой стадии в ходе стадии (a). Примерами подходящих добавок (С) являются, например, диоксид титана, сахар, силикагель и поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт в контексте настоящего изобретения относится к полностью или частично гидролизованному поливинилацетату. В частично гидролизованном поливинилацетате по меньшей мере 95 мол. %, предпочтительно по меньшей мере 96 мол. % ацетатных групп были гидролизованы.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения поливиниловый спирт имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 22,500 до 115,000 г/моль, например до 40,000 г/моль.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения поливиниловый спирт имеет среднюю молекулярную массу M_n в интервале от 2,000 до 40,000 г/моль.

Добавка (добавки) (С) может составлять от 0.1 до 5 мас. %, относительно суммы хелатирующего агента (А) и полимера (В).

Предпочтительно, добавка (С) не применяется на стадии (b).

Одна или более дополнительных стадий (c) могут осуществляться на любой стадии способа согласно настоящему изобретению, предпочтительно после стадии (b). Таким образом, возможно осуществлять стадию просеивания (c) для удаления крупных частиц из порошка или гранулы. Также возможна стадия (c) после сушки. Сортировка воздухом может осуществляться в ходе или после стадии (b) для удаления тонко измельченных частиц.

Тонко измельченные частицы, особенно с диаметром менее 50 мкм, могут ухудшать текучее поведение порошков или гранул, полученных способом согласно настоящему изобретению. Однако аморфные или предпочтительно кристаллические тонко измельченные частицы могут быть возвращены в распылительный сосуд (сосуды) в качестве затравки для кристаллизации. Крупные частицы могут быть удалены и либо повторно растворены в воде, либо измельчены, и применяются в качестве затравки для кристаллизации в распылительном сосуде (сосудах).

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает порошки или гранулы, содержащие хелатирующий агент (А) и полимер (В) и, необязательно, одну или более добавок (С). Такие порошки и гранулы проявляют общие предпочтительные свойства, включая, но без ограничения к этому, отличное поведение в отношении пожелтения.

Другим объектом настоящего изобретения являются порошки и гранулы, также упоминаемые в настоящей заявке как порошки согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению, соответственно, содержащие (А) в интервале от 80 до 99 мас. % по меньшей мере одного хелатирующего агента,

выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и диацетата глутаминовой кислоты (GLDA) и их соответствующих солей щелочных металлов,

(B) в интервале от 1 до 20 мас. % по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет)акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованной щелочью,

5 в молекулярно дисперсной форме, причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы.

Хелатирующий агент (A) и полимер (B) были определены выше.

В контексте настоящего изобретения, термин "в молекулярно дисперсной форме" означает, что все или большая часть, например по меньшей мере 80%, частиц порошка
10 согласно настоящему изобретению или гранул согласно настоящему изобретению содержит хелатирующий агент (A) и полимер (B).

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению выбираются из порошков, имеющих средний диаметр частиц в интервале от 1 мкм до менее 0.1 мм.

15 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, гранулы согласно настоящему изобретению выбираются из гранул со средним диаметром частицы в интервале от 0.1 мм до 2 мм, предпочтительно от 0.75 мм до 1.25 мм.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошок согласно настоящему изобретению или гранула согласно настоящему изобретению содержит в
20 интервале от 80 до 99 мас. % хелатирующего агента (A) и от 1 до 20 мас. % гомо- или сополимера (B), причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, термин "в молекулярно дисперсной форме" также означает, что по существу все частицы порошка
25 согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению содержат в интервале от 80 до 99 мас. % хелатирующего агента (A) и от 1 до 20 мас. % гомо- или сополимера (B), причем проценты относятся к содержанию твердых веществ в соответствующем порошке или грануле.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно
30 настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению выбираются из тех, в которых полимер (B) имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 1,200 до 30,000 г/моль, определенную гелпроникающей хроматографией и относящуюся к соответствующей свободной кислоте.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно
35 настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению выбираются из тех, в которых хелатирующий агент (A) выбирается из тринатриевой соли MGDA и тетранатриевой соли GLDA.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению выбираются
40 из тех, в которых указанный гомо- и сополимер (B) выбирается из пернатриевых солей полиакриловой кислоты.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению выбираются
45 из тех, в которых полимер (B) выбирается из сополимеров (мет)акриловой кислоты и сомономера, несущего по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу. Сомомеры, несущие одну группу сульфоновой кислоты на молекулу могут быть включены в полимер (B) в виде свободной кислоты или по меньшей мере частично нейтрализованной щелочью. Особенно предпочтительными сомономерами, держащими

группу сульфоновой кислоты, являются - метакриламидо-2-гидроксипропансульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, металлилсульфоновая кислота, аллилоксибензолсульфоновая кислота, металлилоксибензолсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-(2-пропенилокси)-пропансульфоновая кислота, 2-метил-2-пропен-1-сульфоновая кислота, стирол-сульфоновая кислота, винилсульфоновая кислота, 3-сульфопропил акрилат, 2-сульфоэтил метакрилат, 3-сульфопропил метакрилат, сульфометакриламид, сульфометилметакриламид, и соли указанных кислот, такие как их натриевые соли, калиевые соли и аммониевые соли.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению выбираются из тех, в которых указанный полимер (В) выбирается из комбинации по меньшей мере одной полиакриловой кислоты и по меньшей мере одного сополимера (мет)акриловой кислоты и сомономер, несущего по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу, причем оба полимера полностью нейтрализованы щелочью.

Порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению проявляют общие предпочтительные свойства, включая но без ограничения к этому, отличное поведение пожелтения, особенно в присутствии отбеливающих средств. Поэтому они отлично подходят для получения чистящего средства, которое содержит по меньшей мере одно отбеливающее средство, причем такое чистящее средство далее также упоминается как отбеливатель. В частности порошки согласно настоящему изобретению и гранулы согласно настоящему изобретению подходят для получения чистящего средства для волокон или твердых поверхностей, где указанное чистящее средство содержит по меньшей мере одно пероксидное соединение.

Гранулы согласно настоящему изобретению и особенно порошки согласно настоящему изобретению могут быть легко превращены в компактаты и в агломераты.

Другим объектом настоящего изобретения поэтому является применение порошка согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению для получения чистящего средства, которое содержит по меньшей мере одно отбеливающее средство, и в частности для получения чистящего средства для волокон или твердых поверхностей, где указанное чистящее средство содержит по меньшей мере одно пероксидное соединение. Другим объектом настоящего изобретения является способ получения чистящего средства посредством объединения по меньшей мере одного порошка согласно настоящему изобретению или по меньшей мере одной гранулы согласно настоящему изобретению с по меньшей мере одним отбеливающим средством, предпочтительно по меньшей мере одним пероксидным соединением. Другим объектом настоящего изобретения является чистящее средство, далее также упоминаемое как чистящее средство согласно настоящему изобретению. Чистящие средства согласно настоящему изобретению содержат по меньшей мере одно отбеливающее средство и по меньшей мере один порошок согласно настоящему изобретению или по меньшей мере одну гранулу согласно настоящему изобретению. Чистящие средства согласно настоящему изобретению показывают уменьшенную склонность к пожелтению и поэтому имеют увеличенный срок годности.

Примерами подходящих пероксидных соединений являются перборат натрия, безводный или, например, в виде моногидрата или в виде тетрагидрата или, так называемого, дигидрата, перкарбонат натрия, безводный или, например, в виде моногидрата, пероксид водорода, персульфаты, органические перкислоты, такие как пероксилауриновая кислота, пероксистеариновая кислота, перокси- α -нафтойная кислота, 1,12-дипероксидодекандиовая кислота, пербензойная кислота, пероксилауриновая

кислота, 1,9-дипероксиазелаиновая кислота, дипероксиизофталевая кислота, в каждом случае в виде свободной кислоты или в виде соли щелочного металла, в частности в виде натриевой соли, а также сульфонилпероксикислоты и катионные пероксикислоты.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, пероксидное соединение выбирается из неорганических перкарбонатов, персульфатов и перборатов. Примером перкарбонатов натрия является $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. Примером перборатов натрия является $(\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2)$, который иногда также пишется как $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наиболее предпочтительным пероксидным соединением является перкарбонат натрия.

Термин "чистящие средства" включает композиции для мытья посуды, особенно ручного мытья посуды и автоматического мытья посуды и мытья промышленных продуктов, и композиции для чистки твердых поверхностей, такие как, но без ограничения к этому, композиции для очистки ванной, очистки кухни, очистки пола, удаления накипи в трубах, очистки окон, очистки машин, включая очистку грузовых автомобилей, кроме того, очистки открытых мест завода, очистки на месте, очистки металла, дезинфицирующей очистки, очистки ферм, очистки при высоком давлении, и, кроме того, композиции моющего средства для стирки.

Таковыми чистящими средствами могут быть жидкости, гели или предпочтительно твердые вещества при температуре окружающей среды, причем твердые чистящие средства являются предпочтительными. Они могут быть в форме порошка или в форме однократной дозы, например в виде таблетки.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению может содержать

в интервале от 2 до 50 мас. % порошка согласно настоящему изобретению или гранулы согласно настоящему изобретению, в интервале от 0.5 до 15 мас. % отбеливателя.

Проценты на основе содержания твердых веществ соответствующего чистящего средства согласно настоящему изобретению.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению может содержать дополнительные ингредиенты, такие как одно или более поверхностно-активных веществ, которые могут быть выбраны из неионных, цвиттер-ионных, катионных и анионных поверхностно-активных веществ. Другие ингредиенты, которые могут содержаться в чистящем средстве согласно настоящему изобретению, могут быть выбраны из активаторов отбеливания, катализаторов отбеливания, ингибиторов коррозии, секвестрантов, ароматизирующих веществ, красителей, противовспенивателей и структурообразователей.

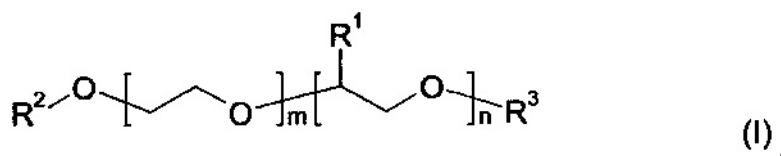
Особенно предпочтительные чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более комплексообразующих агентов, отличных от MGDA или GLDA. Предпочтительные моющие составы для очистки и предпочтительные композиции моющего средства для стирки могут содержать один или более секвестрантов (хелатирующий агент), отличных от смеси согласно настоящему изобретению. Примерами секвестрантов, отличных от смеси согласно настоящему изобретению, являются IDS (иминодисукцинат), цитрат, производные фосфорной кислоты, например динатриевая соль гидроксизетан-1,1-дифосфорной кислоты ("HEDP"), и полимеры с комплексообразующими группами, такие как, например, полиэтиленмин, в котором от 20 до 90 мол. % атомов водорода несут по меньшей мере одну группу CH_2COO^- , и их соответствующие соли щелочных металлов, особенно их натриевые соли, например IDS- Na_4 , и тринатрия цитрат, и фосфаты, такие как STPP (натрия

триполифосфат). Из-за того, что фосфаты вызывают проблемы с окружающей средой, предпочтительно, что предпочтительные чистящие средства согласно настоящему изобретению не содержат фосфат. Выражение «не содержит фосфат» должно пониматься в контексте настоящего изобретения как означающее, что содержание фосфата и полифосфата в сумме находится в интервале от 10 частей на миллион до 0.2 мас. %, как определено гравиметрически и относится к соответствующему чистящему средству согласно настоящему изобретению.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать одно или более поверхностно-активных веществ, предпочтительно одно или более неионное поверхностно-активное вещество.

Предпочтительными неионными поверхностно-активными веществами являются алкоксилированные спирты, ди- и мультиблок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида, и продукты реакции сорбитана с этиленоксидом и пропиленоксидом, алкилполигликозиды (APG), гидроксиалкиловые смешанные простые эфиры и аминоксиды.

Предпочтительными примерами алкоксилированных спиртов и алкоксилированных жирных спиртов являются, например, соединения общей формулы (I)



в которой переменные определены следующим образом:

R^1 являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного C_1 - C_{10} -алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

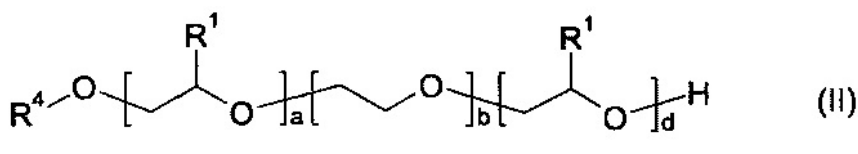
R^2 выбирается из C_8 - C_{22} -алкила, разветвленного или линейного, например n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$ или n - $C_{18}H_{37}$,

R^3 выбирается из C_1 - C_{10} -алкила, метила, этила, n -пропила, изопропила, n -бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила, n -пентила, изопентила, втор-пентила, неопентила, 1,2-диметилпропила, изоамила, n -гексила, изогексила, втор-гексила, n -гептила, n -октила, 2-этилгексил, n -нонила, n -децила или изодецила,

m и n находятся в интервале от нуля до 300, где сумма n и m равна по меньшей мере одному, предпочтительно находится в интервале от 3 до 50. Предпочтительно, m находится в интервале от 1 до 100, n находится в интервале от 0 до 30.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения соединения общей формулы (I) могут представлять собой блок-сополимеры или статистические сополимеры, причем предпочтительными являются блок-сополимеры.

Другими предпочтительными примерами алкоксилированных спиртов являются, например, соединения общей формулы (II)



в которой переменные определены следующим образом:

R^1 являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного

C₁-C₀-алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

R⁴ выбирается из C₆-C₂₀-алкила, разветвленного или линейного, в частности н-C₈H₁₇, н-C₁₀H₂₁, н-C₁₂H₂₅, н-C₁₄H₂₉, н-C₁₆H₃₃, н-C₁₈H₃₇,

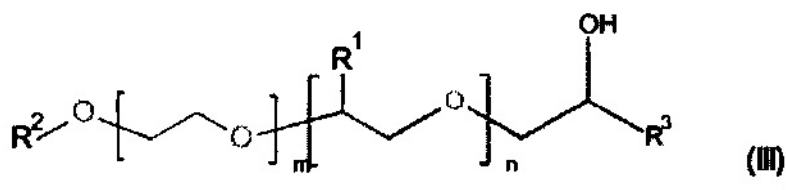
a равно числу в интервале от нуля до 10, предпочтительно от 1 до 6,

b равно числу в интервале от 1 до 80, предпочтительно от 4 до 20,

d равно числу в интервале от нуля до 50, предпочтительно от 4 до 25.

Сумма a + b + d предпочтительно находится в интервале от 5 до 100, даже более предпочтительно в интервале от 9 до 50.

Предпочтительными примерами гидроксиалкиловых смешанных простых эфиров являются соединения общей формулы (III)



в которой переменные определены следующим образом:

R¹ являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного C₁-C₁₀-алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

R² выбирается из C₈-C₂₂-алкила, разветвленного или линейного, например изо-C₁₁H₂₃, изо-C₁₃H₂₇, н-C₈H₁₇, н-C₁₀H₂₁, н-C₁₂H₂₅, н-C₁₄H₂₉, н-C₁₆H₃₃ или н-C₁₈H₃₇,

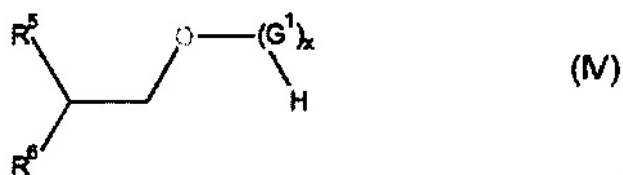
R³ выбирается из C₁-C₁₈-алкила, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила, н-пентила, изопентила, втор-пентила, неопентила, 1,2-диметилпропила, изоамила, н-гексила, изогексила, втор-гексила, н-гептила, н-октила, 2-этилгексила, н-нонила, н-децила, изо-децила, н-додeciла, н-тетрадецила, н-гексадецила и н-октадецила.

Переменные m и n находятся в интервале от нуля до 300, где сумма n и m равна по меньшей мере одному, предпочтительно находится в интервале от 5 до 50.

Предпочтительно, m находится в интервале от 1 до 100, и n находится в интервале от 0 до 30.

Соединения общей формулы (II) и (III) могут представлять собой блок-сополимеры или статистические сополимеры, предпочтительными являются блок-сополимеры.

Другие подходящие неионные поверхностно-активные вещества выбираются из ди- и мультиблок-сополимеров, состоящих из этиленоксида и пропиленоксида. Другие подходящие неионные поверхностно-активные вещества выбираются из этоксилированных или пропоксилированных сложных эфиров сорбитана. Аминоксиды или алкилполиглицозиды, особенно линейные C₄-C₁₆-алкилполиглицозиды и разветвленные C₈-C₁₄-алкилполиглицозиды, такие как соединения общей формулы (IV), подобным образом, являются подходящими.



где переменные определены следующим образом:

R^5 представляет собой C_1 - C_4 -алкил, в частности этил, н-пропил или изопропил,

R^6 представляет собой $-(\text{CH}_2)_2\text{-R}^5$,

G^1 выбирается из моносахаридов с 4-6 атомами углерода, особенно из глюкозы и ксилозы,

x в интервале от 1.1 до 4, причем x представляет собой среднее число.

Обзор других подходящих неионных поверхностно-активных веществ можно найти в EP-A 0 851 023 и в DE-A 198 19 187.

Смеси двух или более различных неионных поверхностно-активных веществ могут также присутствовать.

Другие поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать, выбираются из амфотерных (цвиттер-ионных) поверхностно-активных веществ и анионных поверхностно-активных веществ и их смесей.

Примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются те, которые несут положительный или отрицательный заряд в одной и той же молекуле в условиях применения. Предпочтительными примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются, так называемые, бетаин-поверхностно-активные вещества. Многие примеры бетаин-поверхностно-активных веществ несут один кватернизированный атом азота и одну группу карбоновой кислоты на молекулу.

Особенно предпочтительным примером амфотерных поверхностно-активных веществ является кокамидопропил бетаин (лаураמידопропилбетаин).

Примерами аминоксидных поверхностно-активных веществ являются соединения общей формулы (V)



в которой R^7 , R^8 и R^9 независимо друг от друга выбираются из алифатических, циклоалифатических или C_2 - C_4 -алкилен C_{10} - C_{20} -алкиламида составляющих.

Предпочтительно, R^7 выбирается из C_8 - C_{20} -алкила или C_2 - C_4 -алкилен

C_{10} - C_{20} -алкиламида, и R^8 и R^9 оба представляют собой метил.

Особенно предпочтительным примером является лаурилдиметиламиноксид, иногда также называемый лаураминоксидом. Другим особенно предпочтительным примером является кокамидилпропилдиметиламиноксид, иногда также называемый кокамидопропилпропил аминоксидом.

Примерами подходящих анионных поверхностно-активных веществ являются соли щелочных металлов и аммониевые соли C_8 - C_{18} -алкилсульфатов, сульфатов простых полиэфиров C_8 - C_{18} -жирного спирта, сложных полуэфиров сульфоновой кислоты и этоксилированных C_4 - C_{12} -алкилфенолов (этоксилирование: 1-50 моль этиленоксида/моль), алкиловых сложных эфиров жирных C_{12} - C_{18} сульфокислот, например метиловых сложных эфиров жирных C_{12} - C_{18} сульфокислот, кроме того, C_{12} - C_{18} -алкилсульфоновых

кислот и C₁₀-C₁₈-алкиларилсульфоновых кислот. Предпочтительными являются соли щелочных металлов вышеуказанных соединений, особенно предпочтительно натриевых солей.

Другими примерами подходящих анионных поверхностно-активных веществ являются мыла, например натриевые или калиевые соли стеариновой кислоты, олеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, простоэфирные карбоксилаты, и алкилэфирные фосфаты.

Предпочтительно композиции моющего средства для стирки содержат по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению, которое определено для применения в качестве композиций моющего средства для стирки, может содержать от 0.1 до 60 мас. % по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, выбранного из анионных поверхностно-активных веществ, амфотерных поверхностно-активных веществ и аминоксидных поверхностно-активных веществ.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению, которое определено для применения для очистки твердых поверхностей, может содержать от 0.1 до 60 мас. % по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, выбранного из анионных поверхностно-активных веществ, амфотерных поверхностно-активных веществ и аминоксидных поверхностно-активных веществ.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению не содержат какой-либо анионный детергент.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более катализаторов отбеливания. Катализаторы отбеливания могут выбираться из усиливающих отбеливание солей переходных металлов или комплексов переходных металлов, таких как, например, комплексы марганец-, железо-, кобальт-, рутений- или молибден-сален или карбонильные комплексы. Комплексы марганца, железа, кобальта, рутения, молибдена, титана, ванадия и меди с азотсодержащими триподными лигандами, а также комплексы кобальта, железа, меди и рутения также могут применяться в качестве катализаторов отбеливания.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более активаторов отбеливания, например N-метилморфолина-ацетонитрильные соли ("ММА соли"), триметиламмония ацетонитрильные соли, N-ацилимиды, такие как, например, N-нонаноилсукцинимид, 1,5-диацетил-2,2--диоксогексагидро-1,3,5-триазин ("DADHT") или нитрильные четвертичные соли (триметиламмония ацетонитрильные соли).

Другими примерами подходящих активаторов отбеливания являются тетраацетилэтилендиамин (TAED) и тетраацетилгексилдиамин.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более ингибиторов коррозии. В контексте настоящего изобретения под этим понимают включение тех соединений, которые ингибируют коррозию металла. Примерами подходящих ингибиторов коррозии являются триазолы, в частности бензотриазолы, бисбензотриазолы, аминотриазолы, алкиламинотриазолы, а также фенольные производные, такие как, например, гидрохинон, пирокатехол, гидроксигидрохинон, галлиевая кислота, флюороглуцин или пирогаллол.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно

настоящему изобретению содержат в общем в интервале от 0.1 до 1.5 мас. % ингибитора коррозии.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более структурообразователей, выбранных из органических и неорганических структурообразователей. Примерами подходящих неорганических структурообразователей являются сульфат натрия или карбонат натрия или силикаты, в частности дисиликат натрия и метасиликат натрия, цеолиты, слоистые силикаты, в частности формулы α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, и δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, а также сульфонаты жирных кислот, α -гидроксипропионовая кислота, малонаты щелочных металлов, сульфонаты жирных кислот, алкил и алкенил дисукцинаты, диацетат винной кислоты, моноацетат винной кислоты, окисленный крахмал, и полимерные структурообразователи, например поликарбоксилаты и полиаспарагиновая кислота.

Примерами органических структурообразователей являются в частности полимеры и сополимеры, отличные от сополимера (В), или один дополнительный сополимер (В). В одном варианте выполнения настоящего изобретения, органические структурообразователи выбираются из поликарбоксилатов, например, соли щелочных металлов (мет)акриловой кислоты гомополимеры или сополимеры (мет)акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованной щелочью.

Подходящими сомономерами для (мет)акриловой кислоты являются моноэтилен-ненасыщенные дикарбоновые кислоты, такие как малеиновая кислота, фумаровая кислота, малеиновый ангидрид, итаконовая кислота и цитраконовая кислота. Подходящим полимером является в частности полиакриловая кислота, которая предпочтительно имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 2000 до 40000 г/моль, предпочтительно от 3,000 до 10,000 г/моль.

Также возможно применять сополимеры по меньшей мере одного мономера из группы, состоящей из моноэтиленненасыщенных C_3 - C_{10} -моно- или C_4 - C_{10} -дикарбоновых кислот или их ангидридов, таких как малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, акриловая кислота, метакриловая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота и цитраконовая кислота, с по меньшей мере одним гидрофильным или гидрофобным мономером, как перечислено далее.

Подходящими гидрофобными мономерами являются, например, изобутен, диизобутен, бутен, пентен, гексен и стирол, олефины с 10 или более атомами углерода или их смеси, такие как, например, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, 1-докозен, 1-тетракозен и 1-гексакозен, C_{22} - α -олефин, смесь C_{20} - C_{24} - α -олефинов и полиизобутен, имеющий в среднем от 12 до 100 атомов углерода на молекулу.

Подходящими гидрофильными мономерами являются мономеры с сульфонатными или фосфонатными группами, а также неионные мономеры с гидроксильной функцией или алкиленоксидными группами. В качестве примера можно упомянуть: аллиловый спирт, изопренол, метоксиполиэтиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполипропиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполибутиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполи(пропиленоксид-со-этиленоксид) (мет)акрилат, этоксиполиэтиленгликоль (мет)акрилат, этоксиполипропиленгликоль (мет)акрилат, этоксиполибутиленгликоль (мет)акрилат и этоксиполи(пропиленоксид-со-этиленоксид) (мет)акрилат.

Полиалкиленгликоли согласно настоящему изобретению могут содержать от 3 до 50, в частности от 5 до 40 и в частности от 10 до 30 алкиленоксидных единиц на молекулу.

Особенно предпочтительными мономерами, содержащими группу сульфоновой

кислоты, согласно настоящему изобретению являются 1-акриламидо-1-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, 3-метакриламидо-2-гидроксипропансульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, метиллисульфоновая кислота, аллилоксибензолсульфоновая кислота, метиллилоксибензол-сульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-(2-пропенилокси)пропансульфоновая кислота, 2-метил-2-пропен-1-сульфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота, винил-сульфоновая кислота, 3-сульфопропилакрилат, 2-сульфоэтилметакрилат, 3-сульфопропилметакрилат, сульфометакриламид, сульфометилметакриламид, и соли указанных кислот, такие как их натриевые, калиевые или аммониевые соли.

Особенно предпочтительные содержащие фосфонатную группу мономеры представляют собой винилфосфоновую кислоту и ее соли.

Более того, амфотерные полимеры могут также применяться в качестве структурообразователей.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать, например, в интервале от, в общем, 10 до 50 мас. %, предпочтительно до 20 мас. %, структурообразователя.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более соструктурообразователей.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более противовспенивателей, выбранных, например, из силиконовых масел и парафиновых масел.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению содержат в общем в интервале от 0.05 до 0.5 мас. % противовспенивателя.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более ферментов. Примерами ферментов являются липазы, гидролазы, амилазы, протеазы, целлюлазы, эстеразы, пектиназы, лактазы и пероксидазы.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать, например, до 5 мас. % фермента, причем предпочтительно от 0.1 до 3 мас. %. Указанный фермент может быть стабилизирован, например, натриевой солью по меньшей мере одной C₁-C₃-карбоновой кислоты или C₄-C₁₀-дикарбоновой кислоты. Предпочтительными являются формиаты, ацетаты, адипаты и сукцинаты.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать по меньшей мере одну цинковую соль. Цинковые соли могут выбираться из растворимых в воде и нерастворимых в воде цинковых солей. В этом отношении, в контексте настоящего изобретения, термин «нерастворимые в воде» относится к тем цинковым солям, которые, в дистиллированной воде при 25°C, имеют растворимость 0.1 г/л или менее. Цинковые соли, которые имеют более высокую растворимость в воде соответственно, в контексте настоящего изобретения, обозначаются как растворимые в воде цинковые соли.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, цинковая соль выбирается из бензоата цинка, глюконата цинка, лактата цинка, формиата цинка, ZnCl₂, ZnSO₄, ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ и галлата цинка, предпочтительно ZnCl₂, ZnSO₄, ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ и галлата цинка.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, цинковая соль выбирается из ZnO , $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnCO_3 . Предпочтительным является $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, цинковая соль выбирается из оксидов цинка со средним диаметром частиц (среднемассовым) в интервале от 10 нм до 100 мкм.

Катион в цинковой соли может присутствовать в комплексной форме, например в комплексе с лигандами аммиака или лигандами воды, и в частности присутствуют в гидратированной форме. Для облегчения обозначения, в контексте настоящего изобретения, лиганды в общем пропускаются, если они представляют собой лиганды воды.

В зависимости от того каким образом устанавливается значение pH смеси согласно настоящему изобретению, цинковая соль может изменяться. Таким образом, например, возможно применять ацетат цинка или ZnCl_2 для получения композиции согласно настоящему изобретению, но при значении pH 8 или 9 в водной среде она превращается в ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$, которая может присутствовать в некомплексной или в комплексной форме.

Цинковая соль может присутствовать в тех чистящих средствах согласно настоящему изобретению, которые находятся в твердой форме при комнатной температуре. В таких чистящих средствах согласно настоящему изобретению цинковые соли предпочтительно присутствуют в форме частиц, которые имеют, например, средний диаметр (среднечисловой) в интервале от 10 нм до 100 мкм, предпочтительно от 100 нм до 5 мкм, как определено, например, посредством рассеяния рентгеновских лучей.

Цинковая соль может присутствовать в тех чистящих средствах согласно настоящему изобретению, которые находятся в жидкой форме при комнатной температуре. В таких чистящих средствах согласно настоящему изобретению цинковые соли предпочтительно присутствуют в растворенной или в твердой или в коллоидной форме.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению содержат в общем в интервале от 0.05 до 0.4 мас. % цинковой соли, в каждом случае на основе содержания твердых веществ в рассматриваемом чистящем средстве.

Согласно настоящему изобретению фракция цинковой соли приводится в виде цинка или ионов цинка. На основе этого возможно вычислить противоионную фракцию.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению свободны от тяжелых металлов, в отличие от цинковых соединений. В контексте настоящего изобретения, это можно понимать как означающее, что чистящие средства согласно настоящему изобретению свободны от тех соединений тяжелых металлов, которые не действуют в качестве катализаторов отбеливания, в частности соединений железа и висмута. В контексте настоящего изобретения, выражение «свободный от» в отношении соединений тяжелых металлов необходимо понимать как означающее, что содержание соединений тяжелых металлов, которые не действуют в качестве катализаторов отбеливания, находится в сумме в интервале от 0 до 100 частей на миллион, как определено посредством способа выщелачивания и на основе содержания твердых веществ. Предпочтительно, чистящие средства согласно настоящему изобретению имеют, за исключением цинка, содержание тяжелого металла менее 0.05 частей на миллион, на основе содержания твердых веществ рассматриваемого состава. Фракция цинка, таким образом, не учитывается.

В контексте настоящего изобретения, под «тяжелыми металлами» понимаются все

металлы со специфической плотностью, равной по меньшей мере 6 г/см^3 , за исключением цинка. В частности, тяжелые металлы представляют собой такие металлы как висмут, железо, медь, свинец, олово, никель, кадмий и хром.

Предпочтительно, чистящие средства согласно настоящему изобретению содержат

неизмеряемые фракции соединений висмута, т.е., например, менее 1 части на миллион. Чистящие средства согласно настоящему изобретению отлично очищают твердые поверхности и волокна.

Настоящее изобретение далее проиллюстрировано с помощью рабочих примеров.

Общие заметки: нл: нормальный литр, литры при нормальных условиях; нм^3 : нормальный кубический метр, кубический метр при нормальных условиях

Молекулярная масса полимеров (В.1) и (В.2) определена с помощью GPC. Указанные измерения осуществлены при значении рН, равном 7.4 (фосфатный буфер), стационарная фаза: сшитый полиакрилат, подвижная фаза: вода, значение рН 7.4, фосфатный буфер с 0.01 M NaN_3 .

Исходные вещества:

(А.1): тринатриевая соль метилглицин диуксусной кислоты (MGDA-Na_3)

Полимер (В.1): полиакриловая кислота, полностью нейтрализованная гидроксидом натрия, M_w : $4,000 \text{ г/моль}$, определенная согласно GPC и относящаяся к свободной кислоте.

Полимер (В.2): полиакриловая кислота, 25 мол. %, нейтрализованная гидроксидом натрия, M_w : $4,000 \text{ г/моль}$, определенная согласно GPC и относящаяся к свободной кислоте.

Пример I: Получение гранул согласно настоящему изобретению

I.1 Получение раствора для распыления SL.1

В сосуд загрузили 6.37 кг водного раствора (А.1) (40 мас. %) и 630 г 45 мас. % водного раствора полимера (В.1). Раствор SL.1, полученный таким образом, перемешали и затем подвергли грануляции распылением.

I.2 Грануляции распылением раствора для распыления SL.1

В цилиндрический сосуд с перфорированной пластиной на дне, с диаметром цилиндра: 148 мм , верхняя боковая площадь: 0.017 м^2 , высота: 40 см , с конусовидным картриджем, внутренняя боковая площадь: 0.00785 м^2 , загрузили 1 кг твердых MGDA-Na_3 сферических частиц, диаметром от 350 до $1,250 \text{ мкм}$. Количество $42 \text{ нм}^3/\text{ч}$ азота с температурой 150°C продули через дно. Получили псевдооживленный слой MGDA-Na_3 частиц.

Вышеописанный раствор SL.1 ввели путем распыления 1.9 кг SL.1 (20°C) в час в псевдооживленный слой со дна через двухпоточное сопло, параметры: $4.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ азота, абсолютное давление в форсунке: 3.4 бар . Гранулы образовались, и температура слоя, которая соответствует температуре поверхности твердых веществ в псевдооживленном слое, составила 100°C .

Через каждые 30 минут порции твердых веществ удаляли с помощью прямооточного разгрузочного шнека, присоединенного к цилиндрическому сосуду, непосредственно над перфорированной пластиной. После такого удаления 1 кг гранул остался в псевдооживленном слое. Удаленные твердые вещества подвергли двум стадиям просеивания. Получили три фракции: крупные частицы (диаметр $> 1.25 \text{ мм}$), тонко измельченные частицы (диаметр $< 0.355 \text{ мм}$), средняя фракция ($0.355 \text{ мм} < \text{диаметр} < 1.25 \text{ мм}$). Крупные частицы измельчили, применяя молотковую мельницу (Kinetatica

Polymix PX-MFL 90D) при 4000 об/мин (оборотах в минуту), 2 мм меш. Полученный таким образом порошок смешали с тонко измельченными частицами и затем все вместе вернули в псевдооживленный слой.

Через 2 часа грануляции распылением достигли стабильного состояния. Среднюю фракцию собрали в качестве гранулы согласно настоящему изобретению Gr.1. Остаточную влагу Gr.1 определили как равную от 10.5 до 11.0%, относительно общего содержания твердых веществ в грануле.

В вышеуказанном примере, горячий азот 150°C может быть замещен на горячий воздух, имеющий температуру 150°C.

10 II. Получение других растворов для распыления и их грануляция распылением

II.1 Получение раствора для распыления SL.2 и грануляция распылением

В сосуд загрузили 6.685 кг водного раствора (A.1) (40 мас. %) и 315 г 45 мас. % водного раствора полимера (B.1). Полученный таким образом раствор SL.2 перемешали и затем подвергли грануляции распылением.

15 Для грануляции распылением следовали протоколу согласно 1.2, но с распылением SL.2 вместо SL.1. Гранула согласно настоящему изобретению Gr.2 была получена.

II.2 Получение раствора для распыления SL.3 и грануляция распылением

В сосуд загрузили 6.055 кг водного раствора (A.1) (40 мас. %) и 945 г 45 мас. % водного раствора полимера (B.1). Полученный таким образом раствор SL.3 перемешали и затем 20 подвергли грануляции распылением.

Для грануляции распылением следовали протоколу согласно 1.2, но с распылением SL.3 вместо SL.1. Гранула согласно настоящему изобретению Gr.3 была получена.

Все гранулы согласно настоящему изобретению Gr.1, Gr.2 и Gr.3 содержат (A.1) и полимер (B.1) в молекулярно дисперсной форме.

25 II.3: Сравнительный пример: получение сравнительного раствора для распыления и его грануляция распылением

В сосуд загрузили 7 кг водного раствора (A.1) (40 мас. %), но не полимер (B.1).

Полученный таким образом раствор C-SL.4 затем подвергли грануляции распылением.

30 Для грануляции распылением следовали протоколу согласно 1.2, но с распылением C-SL.4 вместо SL.1. Гранула согласно настоящему изобретению C-Gr.4 была получена.

III. Тесты на хранение

10 г гранулы согласно настоящему изобретению Gr.1 или Gr.2 или Gr.3 или сравнительной гранулы C-Gr.4 смешали с 5 г перкарбоната натрия $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$,

35 приобретенного коммерческим путем у Reckitt Benckiser. Полученной таким образом смесью заполнили стеклянный контейнер и хранили в атмосфере воздуха при 35°C и влажности 70%. Через 5 минут после начала теста на хранение и через каждые 11 дней, через 18 дней и через 25 дней определяли диффузное отражение в качестве ремиссии и измеряли с помощью спектрофотометрии для определения белизны, производитель: Elrepho from Data Color SF450 aperture LAV 30, измеряя b-значение при длине волны 360-40 700 нм. Следующие параметры: средняя длина света D65/10°, оптическая геометрия D0. Уровень диффузного отражения соответствует уровню пожелтения образца. Полученные значения диффузного отражения суммированы в Таблице 1.

Таблица 1: Поведение в отношении пожелтения гранул согласно настоящему изобретению и сравнительной гранулы

Диффузное отражение через	Gr.1	Gr.2	Gr.3	C-Gr.4
5 минут	7.5	8.54	8.82	6.44
11 дней	н.о.	н.о.	н.о.	10.42
18 дней	9.65	11.06	9.77	17.75
25 дней	15.72	н.о.	19.31	25.06

н.о.: не определено

Пожелтение/диффузное отражение определяли в качестве значения В.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения порошка или гранулы, содержащих

(А) в интервале от 80 до 99 мас.% по меньшей мере одного хелатирующего агента, выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и ее соответствующих солей щелочных металлов,

(В) в интервале от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет) акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованного щелочью, причем указанный гомо- или сополимер (В) имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 1200 до 30000 г/моль, определенную гелепроникающей хроматографией и относящуюся к соответствующей свободной кислоте,

причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы,

причем указанный способ включает стадии

(а) смешивание указанного по меньшей мере одного хелатирующего агента (А) и указанного по меньшей мере одного гомо- или сополимера (В) в присутствии воды, при этом образуется раствор или суспензия,

(б) удаление большей части указанной воды посредством сушки распылением или грануляции распылением, применяя газ с температурой на входе, равной по меньшей мере 125°C.

2. Способ по п. 1, причем указанный гомо- и сополимер (В) выбирают из пернатриевых солей полиакриловой кислоты.

3. Способ по п. 1, причем указанные гомо- и сополимеры (В) выбирают из сополимеров (мет)акриловой кислоты и сомономера, несущего по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу.

4. Порошок или гранула для получения чистящего средства для волокон или твердых поверхностей, содержащие

(А) в интервале от 80 до 99 мас.% по меньшей мере одного хелатирующего агента, выбранного из метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и ее соответствующих солей щелочных металлов,

(В) в интервале от 1 до 20 мас.% по меньшей мере одного гомо- или сополимера (мет) акриловой кислоты, частично или полностью нейтрализованного щелочью, причем

указанный гомо- или сополимер (В) имеет среднюю молекулярную массу M_w в интервале от 1200 до 30000 г/моль, определенную гелепроникающей хроматографией и относящуюся к соответствующей свободной кислоте,

в молекулярно дисперсной форме, причем проценты относятся к содержанию твердых веществ указанного порошка или гранулы.

5. Порошок или гранула по п. 4, имеющие остаточное содержание влаги в интервале от 1 до 20 мас. %.

6. Порошок или гранула по п. 4, имеющие средний диаметр в интервале: порошки со средним диаметром частиц в интервале от 1 мкм до менее 0,1 мм, и гранулы со средним диаметром частиц в интервале от 0,1 мм до 2 мм.

7. Порошок или гранула по п. 4, причем указанный гомо- и сополимер (В) выбран из пернатриевых солей полиакриловой кислоты.

8. Порошок или гранула по любому из пп. 4-7, причем указанные гомо- и сополимеры (В) выбраны из сополимеров (мет)акриловой кислоты и сомономера, несущего по меньшей мере одну группу сульфоновой кислоты на молекулу.

9. Применение порошка или гранулы по любому из пп. 4-8 для получения чистящего средства для волокон или твердых поверхностей, причем указанное чистящее средство содержит по меньшей мере одно пероксидное соединение.

10. Применение по п. 9, причем по меньшей мере одно пероксидное соединение выбрано из перкарбонатов, персульфатов и перборатов.

11. Чистящее средство, содержащее по меньшей мере одно пероксидное соединение и по меньшей мере один порошок или гранулу по любому из пп. 4-8.