

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 098**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793276 .4**

96 Fecha de presentación: **06.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1926808**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **GRÁNULOS DE ÁCIDO PEROXICARBOXÍLICO REVESTIDOS, PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN, Y SU USO EN APLICACIONES DETERGENTES, BLANQUEANTES O DE DESINFECCIÓN.**

30 Prioridad:
06.09.2005 EP 05108171

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
**SOLVAY SA
RUE DU PRINCE ALBERT, 33
1050 BRUSSELS, BE**

72 Inventor/es:
**GARAFFA, Roberto y
VERROCCHIO, Piera**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 098 T3

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

DESCRIPCIÓN

Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos, procedimiento para su preparación, y su uso en aplicaciones detergentes, blanqueantes o de desinfección

5 La presente invención se refiere a gránulos de ácido percarboxílico, en particular a gránulos de ácido imido-alcano-percarboxílico, y a un procedimiento para preparar estos gránulos. También se refiere al uso de estos gránulos en aplicaciones detergentes, blanqueantes y de desinfección.

10 Los ácidos peroxicarboxílicos son conocidos desde hace mucho por su capacidad para llevar a cabo una actividad blanqueante mejorada a baja temperatura, y particularmente en el intervalo de temperaturas de 5 a 35°C, pero también a mayor temperatura, por ejemplo de 60°C o superior. La solicitud internacional WO 2004/007452, presentada por SOLVAY SOLEXIS S.p.A., describe cristales de ácido imido-alcano-percarboxílico de una forma cristalina particular, que se pueden usar en aplicaciones blanqueantes o de desinfección.

15 Los ácidos peroxicarboxílicos cristalinos, apenas solubles en agua, son fáciles de procesar en gránulos estables secos adecuados para productos comerciales. Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 852259, cedida a SOLVAY SOLEXIS S.p.A., describe composiciones granulares de ácido ϵ -ftalimido-peroxihexanoico (denominado PAP).

También se sabe bien que algunos ácidos peroxicarboxílicos son materiales para detergencia general no dañinos al medioambiente y seguros para seres humanos.

Otra ventaja de usar ácidos peroxicarboxílicos reside en que pueden proporcionar una elevada eficiencia blanqueante sin provocar la pérdida de colores o la degradación de fibras.

20 Los gránulos secos que contienen ácidos peroxicarboxílicos se pueden mezclar con composiciones de limpieza domésticas del consumidor o industriales o institucionales a fin de obtener aditivos blanqueadores o composiciones detergentes en polvo para lavandería, así como composiciones blanqueadoras y desodorizantes para lavavajillas. Otras aplicaciones pueden ser, pero sin limitarse a, la higiene y la desinfección tanto de los sectores del consumidor como industrial e institucional.

25 Es bien sabido que las composiciones limpiadoras detergentes deben tener un período de caducidad prolongado a fin de mantener su comportamiento a lo largo del tiempo.

30 También es sabido que los ácidos peroxicarboxílicos son bastante sensibles a los álcalis, que son típicos de las composiciones limpiadoras citadas anteriormente. La sensibilidad es incluso más pronunciada si tales composiciones limpiadoras contienen algo de agua dispersa o adsorbida sobre sus componentes. La sensibilidad mencionada consiste en que, a través del contacto físico entre los gránulos de ácido peroxicarboxílico y los álcalis, opcionalmente en combinación con un entorno húmedo, los gránulos de ácido peroxicarboxílico pueden perder sus propiedades químicas, dando como resultado así una pérdida de comportamiento en la acción blanqueante, desodorizante o desinfectante. En consecuencia, también se reducirá el período de caducidad de las composiciones limpiadoras pertinentes.

35 El documento WO-A-9739097 describe gránulos de blanqueador que comprenden una mezcla de amido o imido C2-30 peroxiácido y un tensioactivo, por ejemplo alquilpoliglucósido.

El documento DE-A-4344131 describe otros gránulos de blanqueador, obtenidos pulverizando H₂O₂ acuoso, monoperácidos o diperácidos sobre una matriz que contiene por ejemplo oligosacáridos, en un secador de lecho fluidizado.

40 El objetivo de la presente invención es evitar la pérdida de estabilidad de los gránulos de ácidos peroxicarboxílicos debido a álcalis y opcionalmente al entorno húmedo de las composiciones detergentes o limpiadoras sin afectar a su facilidad de disolución en la etapa de aplicación.

En consecuencia, la presente invención se refiere a gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos que contienen al menos una capa de revestimiento de al menos un sacárido oligomérico no reductor.

45 Una de las características esenciales de la presente invención es el uso de sacáridos oligoméricos no reductores para revestir (o cubrir o encapsular) los gránulos de ácido peroxicarboxílico. Se ha encontrado que, revistiendo la superficie de los gránulos de ácidos peroxicarboxílicos con una o más capas de sacáridos oligoméricos no reductores, se logra una estabilidad química y de caducidad incrementada de los ácidos peroxicarboxílicos.

50 Por "revestiendo la superficie de los gránulos de ácidos peroxicarboxílicos" se quiere decir aplicar al menos sobre parte de la superficie una película o capa del agente de revestimiento, siendo la película o capa tan continua, homogénea y uniforme como sea posible.

Sin estar atados por ninguna teoría, se cree que la efectividad de los revestimientos obtenidos en la presente invención puede estar ayudada por la capacidad de las disoluciones o suspensiones de los sacáridos oligoméricos no reductores seleccionados para extenderse fácilmente por la superficie de los gránulos de ácido peroxicarboxílico y crear de ese modo una barrera o capa de cantidades incluso pequeñas de agente de revestimiento que evita o reduce la interacción de los gránulos de ácido peroxicarboxílico y el medioambiente, ya sea éste vapor de agua en la atmósfera local y/u otros materiales en partículas en, por ejemplo, composiciones detergentes en las que los gránulos de ácido peroxicarboxílico se incorporan como un blanqueador.

Por sacárido oligomérico se quiere decir polímeros de bajo peso molecular obtenidos mediante condensación de unidades de monosacáridos. El sacárido oligomérico se obtiene generalmente por condensación de 2 a 9 unidades de monosacárido. El sacárido oligomérico no contiene ninguna unidad diferente de un monosacárido. Por lo tanto, el sacárido oligomérico es diferente de poliglucósidos, y son polímeros de unidades alquilglucosídicas de fórmula



siendo R un grupo alquilo que contiene al menos un átomo de carbono.

El sacárido oligomérico no reductor es preferiblemente un disacárido, y particularmente sacarosa. Se reconocerá que, como se emplea aquí, una referencia a sacarosa incluye la propia molécula y cualesquiera derivados poliméricos que son derivables durante procedimientos para aplicar un revestimiento a gránulos de ácido peroxicarboxílico. Por ejemplo, durante algunos procedimientos para aplicar un revestimiento, es práctica normal poner en contacto los gránulos de ácido peroxicarboxílico con un gas caliente, que puede alentar la polimerización. Para evitar dudas, los derivados de sacarosa, si los hay, que surgen durante tales procedimientos de revestimiento están englobados en la actual invención.

Se reconocerá que la expresión sacárido oligomérico excluye almidón y materiales similares de pesos moleculares extremadamente elevados.

La sacarosa u otro sacárido oligomérico no reductor no necesita constituir todo el revestimiento. De hecho, es posible que el revestimiento comprenda además al menos un agente de correvestimiento. Se sabe que los ácidos peroxicarboxílicos son bastante sensibles al contacto con los álcalis, y por esto los agentes de correvestimiento se han de seleccionar para que sean no sólo agentes no reductores de ácidos peroxicarboxílicos, sino también no alcalinos, o al menos ajustables con un intervalo de pH en el que los ácidos peroxicarboxílicos muestran una estabilidad y compatibilidad a largo plazo.

Otra característica clave de los agentes de correvestimiento adecuados es su capacidad para ser extendidos a lo largo de una superficie amplia en una película de forma tan continua como sea posible para proporcionar tanta separación física como sea posible entre el núcleo de los gránulos, que contiene los ácidos peroxicarboxílicos, y el medioambiente externo. Esta característica se conoce habitualmente como la capacidad de la película, y está relacionada con las propiedades reológicas de las disoluciones o suspensiones de revestimiento y la cristalinidad de los agentes cuando se elimina el disolvente.

Se ha desarrollado un método simple para ensayar las disoluciones o suspensiones que contienen los agentes de revestimiento en busca de sus propiedades con capacidad de película.

Las disoluciones que se mencionan aquí son disoluciones acuosas. Se extiende una muestra pesada de cada disolución y se deja secar en una cápsula de Petri a la misma temperatura del procedimiento que se usará para aplicar el revestimiento. La película resultante de material seco debe ser delgada y continua, y no debe mostrar ningún riachuelo. Lo mismo se aplica a las suspensiones.

Otras características claves de las disoluciones o suspensiones de revestimiento por pulverización son la baja viscosidad, el contenido activo elevado, la facilidad de preparación, y la rápida solubilidad en condiciones típicas de lavado. Por ejemplo, una disolución al 30% de sacarosa en agua da un líquido transparente que muestra una viscosidad muy limitada: la viscosidad óptima para la disolución de revestimiento está reconocida en un intervalo entre 10 y 300 mPa*s, y preferiblemente entre 20 y 100 mPa*s.

El agente de correvestimiento puede ser una sal de un ácido carboxílico u organofosfónico.

El agente de correvestimiento se puede usar junto con el sacárido oligomérico no reductor en la misma etapa de revestimiento, o en una etapa de revestimiento distinta adicional. Es una ventaja del procedimiento evitar el uso de etapas de procesamiento adicionales, de manera que es claramente deseable emplear una mezcla de los agentes

de revestimiento en lugar de adiciones separadas cuando se usa más de un agente, particularmente si las adiciones se producen simultáneamente sobre un lecho agitado de partículas.

El agente de correvestimiento se selecciona a menudo de sales inorgánicas, preferiblemente sales de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, y más preferiblemente un sulfato o fosfato de metal alcalino. Dentro del término fosfato, están englobados los orto-, piro- y metafosfatos, o sus mezclas.

Los agentes de correvestimiento preferidos son sulfato de magnesio, sulfato de sodio, citrato de monosodio, difosfato de monosodio, fosfonatos, fosfatos de sodio, entre otros, o sus mezclas que cumplan con las propiedades claves citadas de las disoluciones pertinentes. Esos materiales se seleccionan para mejorar la protección de los ácidos peroxicarboxílicos frente al medioambiente externo agresivo proporcionado por las composiciones detergentes.

Se pueden seleccionar otros materiales para la preparación de la disolución o suspensión de revestimiento, a fin de proporcionar características adicionales al material de revestimiento, tales como una buena capacidad de humectación, estabilización química de los ácidos peroxicarboxílicos, regulación del pH. Los materiales que se han considerado son: tensioactivos, agentes quelantes, agentes antiespumantes, álcalis. En particular, entre otros, se han seleccionado respectivamente oxoalcoholes etoxilados, tales como aquellos proporcionados por CLARIANT con el nombre comercial GENAPOL®, alcanosulfonatos secundarios de sodio, tales como aquellos proporcionados por CLARIANT con el nombre comercial HOSTAPUR® SAS, ácido 1,1-hidroxi-etilidendifosfónico (HEDP), aceites de silicona como agentes antiespumantes, tales como el producto DB100 de DOW CORNING, sílice precipitada, tal como el producto SY350 de SYLISIAMONT, ácidos poliacrílicos, tales como aquellos de ROHM & HAAS, y sosa cáustica. La cantidad de cada componente puede oscilar desde 0,01% hasta 2% de la disolución de revestimiento.

En muchas realizaciones preferidas de la presente invención, el revestimiento aplicado a los gránulos de ácido peroxicarboxílico comprende de 5 a 80 partes en peso de un sacárido oligomérico no reductor, particularmente sacarosa, junto con, respectivamente, 95 a 20 partes en peso en total de una o más sales orgánicas o inorgánicas tales como las seleccionadas de tartrato, citrato, succinato, glutarato, adipato y ascorbato, sulfato o fosfato. En casos especiales, el revestimiento comprende de 10 a 60 partes en peso de un sacárido oligomérico no reductor, junto con 90 a 40 partes en peso de la mencionada o mencionadas sales seleccionadas.

Combinaciones especialmente deseables de agentes de revestimiento según la presente invención comprenden de 15 a 50 partes en peso de sacarosa, conjuntamente con 50 a 15 partes en peso de sales tales como sulfato, fosfato o citrato.

Las sales orgánicas, y especialmente aquellas de una sal de metal alcalino tal como sodio o magnesio, pueden ser sales de un ácido carboxílico o ácido hidroxicarboxílico. Los ejemplos adecuados incluyen tartrato, citrato, succinato, glutarato, adipato y ascorbato, y preferiblemente sus sales sódicas, potásicas o magnésicas. Se pueden usar mezclas de tales sales, como por ejemplo mezclas de succinato, glutarato y adipato.

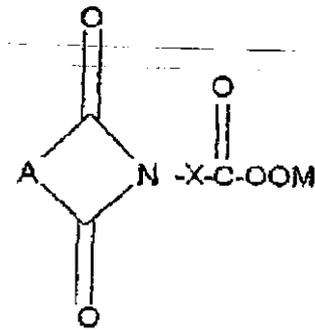
Es muy deseable seleccionar como agentes de correvestimiento aquellos que sean fácilmente solubles en agua en el intervalo de temperatura ambiente a levemente elevada, tal como tal como desde alrededor de 10°C hasta 40°C o 60°C, que engloba temperaturas habitualmente encontradas en el empapamiento en frío y en procesos de lavado de la colada a máquina o a mano a baja temperatura, o en la limpieza de superficies duras. Tales agentes de correvestimiento incluyen sulfatos, fosfatos, y carboxilatos de bajo peso molecular, como citrato, tartrato, adipato o succinato, de metales alcalinos. La elección de un coagente soluble con sacarosa u otro sacárido oligomérico permite la disolución rápida del ácido peroxicarboxílico en uso.

La cantidad total de agente de revestimiento usado, incluyendo tanto sacárido oligomérico no reductor, particularmente sacarosa, como cualesquiera agentes de correvestimiento, habitualmente representa 0,5 a 20% p/p del ácido peroxicarboxílico revestido. Preferiblemente, la cantidad total se selecciona en el intervalo de 1 a 15% p/p, y en muchos casos de 2 a 10% del ácido peroxicarboxílico revestido. En muchas realizaciones prácticas, el peso total de agente de revestimiento se selecciona en el intervalo de 3 a 10%. El peso de sacarosa u otro sacárido oligomérico no reductor incluido en el ácido peroxicarboxílico revestido no es mayor que 10%, habitualmente se selecciona en el intervalo de 1 a 8%, en muchos casos de 1,8 a 6%, y en un número de casos favorables en el intervalo de 3% a 5%, suministrándose el resto del peso total de los agentes de revestimiento mediante cantidades apropiadas de agente o agentes de correvestimiento, y en particular agentes inorgánicos u orgánicos tales como los indicados aquí. El agente de correvestimiento o la mezcla de ellos proporciona a menudo un peso de 0,5 a 8% de revestimiento basado en el peso del material revestido, y en muchos casos de 1 a 5,5%.

La cantidad de sacáridos oligoméricos no reductores a aplicar se determina logrando un incremento real de la estabilidad de los gránulos revestidos de ácidos peroxicarboxílicos en comparación con los gránulos sin revestir, por ejemplo cuando se almacenan en un horno hidrostático en atmósfera controlada de 37°C y 65% de humedad relativa, en presencia de una composición limpiadora de referencia.

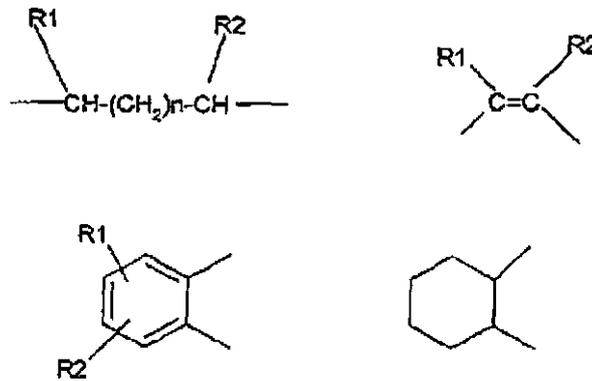
El ácido peroxicarboxílico es preferiblemente un ácido imido-alcano-percarboxílico. Ventajosamente tiene la fórmula

(I)

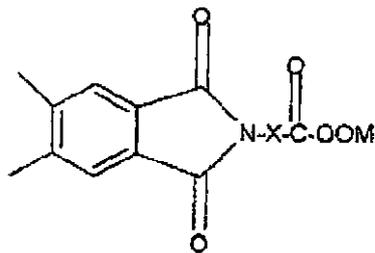


(I)

en la que A indica un grupo elegido de los siguientes:



5



y en los que:

n es un número entero 0, 1 ó 2,

10 R1 tiene uno de los siguientes significados: hidrógeno, cloro, bromo, alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, arilo o alquilarilo,

R2 es hidrógeno, cloro, bromo, o un grupo seleccionado de los siguientes: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M o -OSO₃M,

M significa hidrógeno, un metal alcalino, amonio, o un equivalente de un metal alcalino-térreo,

X indica un alqueno de C₁-C₁₉ o un arileno.

15 El ácido imidoalcanopercarboxílico es muy preferiblemente ácido ε-ftalimido peroxi hexanoico (PAP).

El ácido percarboxílico puede estar en la forma cristalina α o en la forma cristalina β. Los ácidos percarboxílicos en

la forma β están compuestos de cristales que tienen un tamaño medio de generalmente mayor que 100 μm . Los ejemplos de tales ácidos peroxycarboxílicos en forma β se describen en las solicitudes de patentes europeas EP 556769, EP 560155 y EP 780374. Los cristales en forma de β también pueden tener tamaños medios más pequeños (menores que 100 μm) cuando se muelen aquellos de un tamaño medio mayor que 100 μm . Los ácidos peroxycarboxílicos en la forma α tienen generalmente un tamaño medio menor que 30 μm , y muy a menudo se caracterizan con respecto a la forma β en que los espectros obtenidos mediante difracción de rayos X y las técnicas de espectroscopía de infrarrojos de superficie (IR/S) muestran, con respecto a aquellos de la forma β del mismo perácido, una imagen espectral diferente en rayos X y un desplazamiento de la absorción típico en la zona de 1697-1707 cm^{-1} en IR/S frente a mayores frecuencias del orden de alrededor de 8-10 cm^{-1} . Los ácidos peroxycarboxílicos en la forma α se describen en la solicitud internacional WO 2004/007452. Son particularmente adecuados los ácidos peroxycarboxílicos en la forma α descrita aquí.

Los gránulos de ácido peroxycarboxílico de la invención tienen generalmente, antes del revestimiento, un tamaño medio de partículas de al menos 200 μm , en particular al menos 400 μm , y preferiblemente al menos 600 μm . Este tamaño medio de partículas es habitualmente como máximo 2000 μm , especialmente como máximo 1700 μm , siendo los más ventajosos los valores de como máximo 900 μm . Los valores típicos pueden ser, por ejemplo, 650 μm , 780 μm , 800 μm o 910 μm . Los gránulos se pueden obtener mediante cualquier técnica de aglomeración conocida adecuada. Los ejemplos de técnicas de aglomeración se describen en la solicitud de patente europea EP 852259, o en la solicitud internacional en trámite junto con la presente, presentada como EP 2005/051173 el 13 de marzo de 2005. En esta solicitud, el ácido peroxycarboxílico está presente en los gránulos en la forma β , que se obtiene a partir de la forma α correspondiente.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de los gránulos de ácido peroxycarboxílico revestidos descritos anteriormente, que comprende poner en contacto gránulos de ácido peroxycarboxílico con al menos un agente de revestimiento que contiene al menos un sacárido oligomérico no reductor.

El agente de revestimiento o la combinación de agentes de revestimiento de la presente invención se emplea ventajosamente en forma de una disolución o suspensión acuosa. Se prefieren las disoluciones acuosas.

La preparación de las disoluciones de revestimiento se lleva a cabo mezclando los componentes en agua, con calentamiento o a temperatura ambiente, y permitiendo que todos los componentes se disuelvan completamente. Se debe tener cuidado en evitar que la sacarosa entre en contacto con la disolución cuando el pH es menor que 2,5, a fin de evitar la hidrólisis de la sacarosa. Al final del mezclado, cada disolución se ajusta a un pH adecuado, por ejemplo pH de alrededor de 3,7, añadiendo pequeñas cantidades de sosa cáustica diluida o ácido sulfúrico diluido.

En el caso de una disolución, en la práctica, la concentración del agente de revestimiento, es decir, el total del sacárido oligomérico no reductor y cualquier agente de correvestimiento, en la disolución de revestimiento acuosa es al menos la mitad de, y preferiblemente tan próxima como sea conveniente a, su concentración de saturación de la disolución a la temperatura de aplicación. De esta manera, sólo es necesario evaporar subsiguientemente una cantidad comparativamente pequeña y preferiblemente la cantidad más pequeña practicable de agua, o cercana a ella, para producir gránulos secos de ácido peroxycarboxílico, necesitando de ese modo una entrada de calor más pequeña o mínima durante la etapa de secado, pero reteniendo la ventaja de aplicar el agente de revestimiento en una disolución que se puede extender por toda la superficie de los gránulos de ácido peroxycarboxílico. La concentración de agente de revestimiento en la disolución de revestimiento acuosa es generalmente al menos 15% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso. Las concentraciones por encima o igual a aproximadamente 25% en peso son particularmente ventajosas, y en muchos casos los agentes de revestimiento son suficientemente solubles tal que las disoluciones que contienen entre 30 y 35% en peso de soluto en 70 a 65% en peso de agua se pueden emplear a una temperatura de disolución en la región de 30 a 50°C. En algunas combinaciones, tal como con citrato soluble, es posible incluso emplear disoluciones de revestimiento que contienen de 55 a 65% en peso de agente de revestimiento y el resto agua (65 a 55%) a tales temperaturas. Se reconocerá que las disoluciones del agente de revestimiento contempladas aquí siguen fluyendo de manera libre a las temperaturas de aplicación, particularmente cuando se emplea una mezcla de sacárido oligomérico no reductor y agente de correvestimiento, ayudando así a los gránulos de ácido peroxycarboxílico a absorber al menos una fracción de la disolución durante el proceso de aplicación del agente de revestimiento y ayudando en la velocidad de extensión de la disolución por todas sus superficies.

La disolución del agente de revestimiento o sus constituyentes puede tener lugar convenientemente a una temperatura desde 15 hasta 95°C, y preferiblemente desde 20 hasta 70°C.

Se reconocerá que no es necesario que todos los constituyentes del agente de revestimiento se disuelvan en una única disolución, y que cada constituyente o una subcombinación se puede introducir de forma separada, aunque tal empleo separado tenderá a incrementar la cantidad de disolución necesaria por unidad de peso del agente de revestimiento.

También se reconocerá que se puede emplear una suspensión lechosa de los agentes de revestimiento, en

lugar de una disolución, por ejemplo una suspensión de sal inorgánica en partículas en una disolución del sacárido oligomérico no reductor. Esto permitiría que se aplicase un peso relativamente grande de revestimiento en una única pasada, pero en la práctica requiere habitualmente que se procesen particulados pequeños de tamaño medio por debajo de 100 micrómetros.

- 5 Como indicación general, cuando se aplica un agente de revestimiento por el mismo método, el grado en el que se mejora la estabilidad de los gránulos de ácido peroxicarboxílico aumenta a medida que aumenta el grosor del revestimiento, aunque no linealmente. El peso seleccionado de revestimiento tiene en cuenta la manera de revestir, la duración del período durante el cual la composición resultante debería seguir siendo estable, el medioambiente en el que se usarán los gránulos de ácido peroxicarboxílico, tales como la temperatura y humedad de condiciones de
10 almacenamiento, y la proporción de constituyentes de la composición de lavado relativamente agresivos como zeolitas.

15 El procedimiento según la presente invención mediante el cual se revisten los gránulos de ácido peroxicarboxílico con el agente de revestimiento descrito anteriormente puede comprender cualquier método conocido para poner en contacto gránulos de ácido peroxicarboxílico con agente de revestimiento. Un medio preferido para poner en contacto el agente de revestimiento con los gránulos de ácido peroxicarboxílico comprende pulverizar una disolución o suspensión acuosa, preferiblemente una disolución, del agente de revestimiento sobre los gránulos de ácido peroxicarboxílico. Es particularmente deseable que los gránulos de ácido peroxicarboxílico se mantengan en movimiento. De este modo, un procedimiento de revestimiento de la presente invención se puede llevar a cabo de forma deseable en un intervalo de aparatos que pueden agitar partículas, de los cuales los ejemplos prácticos
20 incluyen un lecho fluidizado, una placa de rotación, y una mezcladora giratoria, en cada uno de los cuales es conveniente pulverizarla disolución o suspensión del agente de revestimiento. Durante el contacto, los gránulos de ácido peroxicarboxílico tienden a adsorber, y en cierto grado a absorber, la disolución o suspensión del agente de revestimiento y, con la evaporación simultánea o subsiguiente del disolvente a partir de la disolución o suspensión del agente de revestimiento, se deposita un revestimiento alrededor de los gránulos de ácido peroxicarboxílico.

- 25 Se reconocerá que el procedimiento de revestimiento de esta invención se puede realizar en una sola pasada a través del aparato de revestimiento, o en una pluralidad de pasadas, a discreción del usuario. Una pluralidad de pasadas es particularmente beneficiosa para la aplicación de un revestimiento pesado, por cuanto reduce la cantidad de disolvente que es necesario eliminar en cada pasada, y de este modo reduce o elimina el riesgo de humedecer excesivamente los gránulos de ácido peroxicarboxílico antes de que se seque. Se puede usar un método
30 continuo o discontinuo.

35 El contacto de la disolución del agente de revestimiento con los gránulos de ácido peroxicarboxílico se puede llevar a cabo al mismo tiempo y en la misma vasija que la evaporación del disolvente a partir de la disolución o suspensión y la formación de la capa de revestimiento. Como alternativa, las dos etapas se pueden llevar a cabo separadamente en diferentes aparatos, que en algunos casos puede ser del mismo tipo, por ejemplo ambos en lechos fluidizados, o de tipos diferentes, tales como la etapa de mezclado en una mezcladora giratoria, y la etapa de evaporación en un lecho fluidizado.

Un aparato tal como un lecho fluido es particularmente adecuado para llevar a cabo la pulverización y evaporación simultáneas. En tal operación, la temperatura del lecho fluido se mantiene habitualmente en el intervalo de 30 a 65°C, y preferiblemente 35 a 55°C.

- 40 Una variación del procedimiento particularmente ventajosa comprende poner en contacto una carga de los gránulos de ácido peroxicarboxílico con una disolución del agente de revestimiento de la invención en una mezcladora separada, particularmente una mezcladora giratoria, y secar subsiguientemente en un lecho fluido los gránulos de ácido peroxicarboxílico humedecidos. La disolución se puede introducir en la mezcladora mediante pulverización, o incluso vía una pulverización basta, tal como una o más boquillas. En esta variación de la mezcladora separada, la
45 temperatura de la mezcladora se selecciona a menudo en el intervalo de 10 a 60°C, y preferiblemente 20 a 50°C. La ventaja de emplear una disolución que contiene sacarosa es que es capaz de extenderse fácilmente por las superficies de los gránulos de ácido peroxicarboxílico en la mezcladora. Después, el secado en el lecho fluido se lleva a cabo a menudo a una temperatura de 30 a 65°C, y preferiblemente de 35 a 55°C.

50 El lecho fluido empleado aquí para un procedimiento combinado de revestimiento/secado o simplemente en la etapa de secado se puede operar según procedimientos conocidos para el revestimiento/secado o simplemente el secado, según pueda ser el caso.

De este modo, se puede usar como gas fluidizante cualquier gas no reactivo, incluyendo en particular aire. El gas se puede deshumidificar previamente, si se desea, y precalentar para mantener la temperatura del lecho fluido en el valor deseado. También es posible usar medios de calentamiento directos para el lecho fluidizado, tal como un haz
55 de tubos colocados en el lecho fluido, o una camisa calentada alrededor del lecho. El flujo de aire ascendente de gas fluidizante se regula para mantener los gránulos de ácido peroxicarboxílico en estado agitado, es decir, sin sedimentar, pero no es tan grande como para soplar las partículas, distintas de los finos, fuera de la vasija

fluidizante.

La disolución o suspensión de revestimiento acuosa y las partículas de ácido peroxicarboxílico generalmente se ponen en contacto a una temperatura de alrededor de 30°C entre sí, y preferiblemente dentro de alrededor de 10°C entre sí.

5 Las proporciones de disolución de agente de revestimiento y gránulos de ácido peroxicarboxílico se eligen para dejar, tras secar, el peso deseado de agente de revestimiento alrededor de los gránulos de ácido peroxicarboxílico. En la práctica, es deseable limitar la adición de disolución o suspensión a gránulos de ácido peroxicarboxílico en un lecho fluido o mezcladora hasta un contenido máximo de agua de alrededor de 15% p/p para minimizar o eliminar problemas de impregnación, más preferiblemente a una cantidad seleccionada en el intervalo de alrededor de 3 a 10 12% p/p de agua, y a menudo desde alrededor de 6 a 12% p/p de agua. Normalmente también es deseable continuar secando hasta que los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos tienen un contenido de humedad por debajo de alrededor de 1% p/p, tal como en la región de 0,1 a 0,7% p/p. La duración de la etapa de secado está determinada habitualmente por consideraciones prácticas tales como, entre otras, la cantidad de disolución o 15 suspensión de agente de revestimiento que se aplica por peso unitario de gránulos de ácido peroxicarboxílico, el contenido residual de humedad que se tolerará, la temperatura y contenido de humedad del gas fluidizante influyente, ya sea si se emplea calefacción adicional para el lecho, y la velocidad a la que el gas fluye a través del lecho. En consecuencia, variará de un aparato a otro, y podrá ser controlado por una persona experta en la técnica de revestimiento de gránulos de ácido peroxicarboxílico con la ayuda de ensayos preliminares de intervalos.

20 En realizaciones preferidas, el revestimiento representa 2 a 10% en peso del producto revestido. Esto es especialmente ventajoso, por cuanto se logra el beneficio de una estabilidad excelente con la aplicación de sólo un pequeño peso de agente de revestimiento.

Además, en al menos algunas de las realizaciones particularmente útiles, los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos tienen un tamaño medio de partículas de 200 a 2000 µm, y preferiblemente de 400 a 1700 µm, por ejemplo de 600 a 900 µm.

25 La presente invención también se refiere al uso de los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos descritos aquí anteriormente y/o producidos mediante el procedimiento según la presente invención aquí anteriormente, en aplicaciones detergentes, blanqueantes o de desinfección. Los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos de la invención se pueden usar de hecho en forma sin modificar o como una mezcla con otros ingredientes, que pueden estar en forma granular, y que son típicos de productos de detergencia en forma granular, forma de polvo, y en 30 forma de comprimidos o líquidos. Los mencionados gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos o sus mezclas, como se menciona anteriormente, se pueden usar para aplicaciones blanqueantes y de desinfección intrínsecas al campo de la detergencia, tanto para usos industriales como usos domésticos. Son particularmente adecuados para el blanqueo, especialmente para eliminar marcas de cualquier tipo de tejido blanco o de color, permaneciendo sin cambio las características del tejido que se ha sometido al tratamiento. También constituyen un intermedio adecuado 35 para preparar desinfectantes, que son particularmente valiosos en el mercado de la detergencia, precisamente por la demanda creciente de uso de condiciones suaves en el lavado, lo que se realiza más a menudo a baja temperatura y durante tiempos cortos, que, per se, favorecen la proliferación de la carga bacteriana y son dañinos para la higiene. Las mencionadas disoluciones desinfectantes también encuentran una aplicación útil en el campo de la limpieza e higienización de superficies duras. Los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos también se pueden 40 usar en composiciones para lavar vajillas.

La presente invención también se refiere a composiciones detergentes, blanqueantes o de desinfección que contienen los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos descritos aquí anteriormente y/o producidos mediante el procedimiento según la presente invención descrito anteriormente. Estas composiciones también pueden contener 45 uno o más componentes, escogidos de reforzantes, ya sea zeolíticos o no zeolíticos (tales como reforzantes de fosfato), tensioactivos, agentes antirredeposición y de suspensión de la suciedad, blanqueantes (tales como percarbonato o perborato), activadores del blanqueo, agentes abrillantadores ópticos, agentes de liberación de la suciedad, controladores de las espumaduras, enzimas, agentes de reblandecimiento de tejidos, perfumes, colores y auxiliares del procesamiento.

50 En lo sucesivo se describen ciertas realizaciones de la presente invención con mayor detalle, sólo a título de ejemplo.

Ejemplos 1 a 7

Los gránulos de ácido peroxicarboxílico se han revestido y ensayado en un ensayo de blanqueo y en un ensayo de estabilidad durante el almacenamiento.

55 Como material de partida, se usaron gránulos secos obtenidos de ácido ftalimidoperoxihexanoico en la forma alfa (alfa-PAP), disponible de Solvay Chimica Bussi con el nombre comercial de EURECO®.

Como sacárido oligomérico no reductor, se usó sacarosa en los ejemplos 3 a 7 según la invención. En el ejemplo comparativo 1, no se usó ningún agente de revestimiento, y en el ejemplo comparativo 2 se usó sulfato de sodio como agente de revestimiento.

5 Las disoluciones de revestimiento se prepararon mezclando los componentes en agua, con calentamiento o a temperatura ambiente, y permitiendo que todos los componentes se disolvieran completamente. Las disoluciones se prepararon a 30°C. Se tuvo cuidado de evitar que la sacarosa entrase en contacto con la disolución cuando el pH fue menor que 2,5, a fin de evitar la hidrólisis. Para este fin, al final del mezclamiento, cada disolución se ajustó a un pH de 3,7 añadiendo alternativamente cantidades pequeñas de sosa cáustica diluida o ácido sulfúrico diluido. La Tabla 1 da la lista de las disoluciones preparadas y sus composiciones.

10

Tabla 1

Disolución de revestimiento	CS1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5
% en peso					
Sacarosa		30	30	30	30
MgSO ₄		30			
SAS ^(a) 30% + DB100 ^(b)		1	1	1	
Citrato monosódico GENAPOL X020 ^(d) +			30		30
DB100					1
NaH ₂ PO ₄ * H ₂ O				30	
Sílice					2
Sulfato de sodio anhidro	15				
Agua	para completar				
Materia activa seca	15	61	61	61	63
(a): alcanosulfonato secundario: producto HOSTAPUR® SAS 30 de CLARIANT					
(b): aceite de silicona: producto DB100 de DOW CORNING					
(d): alcohol etoxilado no iónico: producto GENAPOL® X020 de CLARIANT					

15

Los experimentos preliminares demostraron que la tecnología de lecho fluidizado proporciona un procedimiento fiable y permite obtener un recubrimiento uniforme de la superficie de los gránulos con los materiales seleccionados que se pulverizan a través de boquillas. Por esta razón, se seleccionó la misma técnica para la producción de las muestras de la presente invención. En particular, se ha encontrado que lo más adecuado es el uso de la Wurster 15" o 18" (disponible de Glatt GmbH). Ambos modelos se pueden usar para la producción de muestras de tamaño pequeño o medio.

20

25

30

El procedimiento de revestimiento consistió en una serie de operaciones secuenciales en las que se cargó una cantidad adecuada de gránulos a base de ácidos peroxycarboxílicos en la cámara fluidizante: típicamente, esta cantidad fue 10 kg para la Wurster de 15", o 45 kg para la Wurster de 18"; después, a través de una corriente de aire controlada, los gránulos se fluidizaron y se calentaron a una temperatura que se escogió generalmente de 35°C y 65°C o preferiblemente de 37°C y 45°C. En los ensayos, la temperatura fue 40°C. El caudal de la corriente de aire se reguló a fin de generar la turbulencia requerida para el propio proceso. Subsiguientemente, cuando los gránulos suspendidos hubieron alcanzado la temperatura del sistema, la disolución del revestimiento se pulverizó a través de la boquilla. La velocidad de pulverización se controló a fin de evitar una humectación excesiva, la obstrucción o el sobrecalentamiento de los gránulos. Durante el proceso, el agua se evaporó dejando una capa sólida seca sobre la superficie de los gránulos. El proceso se diseñó para mantener la temperatura de los gránulos controlada en un intervalo de temperatura como se establece en la etapa de calentamiento. El grosor de la capa de revestimiento se definió por el tiempo de pulverización de la disolución sobre los gránulos. A lo largo del proceso, fueron necesarios algunos ajustes de etapa de flujo de aire a fin de mantener una fluidización adecuada de los gránulos y para tener en cuenta el incremento de peso de los gránulos debido a la adición de la capa de revestimiento. Al final de la etapa de

pulverización, se dejó que los gránulos revestidos se enfriaran reduciendo la temperatura de la corriente de aire hasta 25°C. Después, el material se descargó en un recipiente de plástico adecuado.

Los ensayos de revestimiento se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

ID. del ensayo	Disolución de revestimiento	Nivel de revestimiento, %	Composición del producto revestido, %	
Ejemplo comparativo 1	ninguna	0	gránulos de per EURECO ®	100
Ejemplo comparativo 2	CS1	10	gránulos de per EURECO ®	90
			Na ₂ SO ₄	10
Ejemplo 3	CS 2	3,66	gránulos de per EURECO ®	96,34
			Sacarosa	1,80
			MgSO ₄	1,80
			SAS 30% + DB100	0,06
Ejemplo 4	CS 3	3,66	gránulos de per EURECO ®	96,34
			Sacarosa	1,80
			Citrato de monosodio	1,80
			SAS 30% + DB100	0,06
Ejemplo 5	CS 3	7,02	gránulos de per EURECO ®	92,98
			Sacarosa	3,45
			Citrato de monosodio	3,46
			SAS 30% + DB100	0,12
Ejemplo 6	CS 4	3,66	gránulos de per EURECO ®	96,34
			Sacarosa	1,80
			NaH ₂ PO ₄ * H ₂ O	1,80
			SAS 30% + DB100	0,06
Ejemplo 7	CS 5	10	gránulos de per EURECO ®	90,00
			Sacarosa	4,76
			Citrato de monosodio	4,76
			GENAPOL X080	0,16
			SÍLICE	0,32

5

Los productos revestidos así obtenidos se ensayaron en un ensayo de blanqueo y en un ensayo de estabilidad durante el almacenamiento.

En cada uno de estos ensayos, el título de PAP se determinó mediante valoración yodométrica con tiosulfato de sodio del yodo que se libera de la reacción de yoduro potásico con el perácido que está presente en los gránulos, según el siguiente método. Se diluyó en 100 ml de agua una cantidad pesada de forma exacta de alrededor de 500 mg del producto a analizar; entonces se añadieron 10 ml de ácido acético glacial y 30 ml de una disolución acuosa al 10% p/p de yoduro potásico. El yodo producido de la reacción se valoró con una disolución acuosa de tiosulfato de

10

5 sodio de título conocido, usando un valorador potenciométrico Mettler® DL 40 equipado con un electrodo de platino y un electrodo de referencia. Cuando el análisis se llevó a cabo sobre las muestras que proceden de los ensayos de estabilidad durante el almacenamiento (mezclas), cada muestra se transfirió cuantitativamente desde la cápsula hasta el matraz de valoración, en la que la mezcla se diluyó en 100 ml de agua, 10 ml de ácido acético glacial, 50 ml de ácido fosfórico (85%) y 30 ml de disolución acuosa al 10% p/p de yoduro potásico. El matraz se agitó fuertemente durante la transferencia de la mezcla, para permitir una neutralización inmediata de todos los álcalis. La valoración se llevó a cabo entonces de la misma manera como se describe anteriormente.

10 El ensayo de blanqueo se llevó a cabo añadiendo 1000 mg de gránulos revestidos (fracción granulométrica de 0,25 mm a 1,40 mm) a un litro de disolución de carbonato de sodio al 2% coloreada con 0,035% de negro de eriocromo T, dejando reposar la mezcla (sin agitación) a 20°C durante cinco minutos. El resultado fue positivo si la dispersión se decoloraba. Los resultados se muestran en la tabla 3.

15 La estabilidad durante el almacenamiento de los productos revestidos se ensayó en tres métodos generales (métodos A, B y C). Para cada muestra, se llevó a cabo una serie de 3 ensayos según cada método. Los resultados se muestran en la tabla 3. El significado del resultado dado en la tabla 3 (un número de 1 a 6) se explica en la tabla 4.

Método A.

20 Se mezclaron 50 partes en peso de gránulos de PAP revestidos con 50 partes en peso de un reforzante detergente, polvo de zeolita 4A obtenido de Aldrich, para dar una distribución uniforme. Se midió el oxígeno disponible (Avox) de la mezcla. La mezcla se almacenó entonces en un vaso de precipitados abierto, alojado en una cámara de medioambiente constante a 37°C y 65% de humedad relativa. Las muestras se recogieron después de 4 semanas de almacenamiento y se analizaron para determinar el Avox residual. Una comparación del Avox antes y después del almacenamiento da una medida de la estabilidad del producto.

Método B.

25 Se mezclaron 15 partes en peso de gránulos de PAP revestidos con 85 partes en peso de respectivamente una composición detergente estándar, es decir, el detergente de IEC tipo A*, sin fosfatos y sin blanqueador. Se midió el Avox de la mezcla. Después se almacenó un número de muestras de 5 g de la mezcla en cápsulas de plástico cerradas, a una temperatura constante de 40°C durante 4 semanas. Se midió y se registró la diferencia entre el Avox de partida y el Avox medido después de cada semana.

Método C.

30 Igual que el Método B, pero usando un detergente en polvo comercial sin blanqueador.

Tabla 3

Ejemplo	Disolución de revestimiento	Nivel de revestimiento, %	Evaluación	
			Ensayo	Resultado
Ejemplo comparativo 1	Sin revestimiento	0	Ensayo de estabilidad- Método A	3
			Ensayo de estabilidad- Método B	1
			Ensayo de estabilidad- Método C	2
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo comparativo 2	CS 1	10	Ensayo de estabilidad- Método A	3
			Ensayo de estabilidad- Método B	2
			Ensayo de estabilidad- Método C	3
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo 3	CS 2	3,66	Ensayo de estabilidad- Método A	3
			Ensayo de estabilidad- Método B	3

ES 2 369 098 T3

			Ensayo de estabilidad- Método C	3
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo 4	CS 3	3,66	Ensayo de estabilidad- Método A	5
			Ensayo de estabilidad- Método B	3
			Ensayo de estabilidad Método C	4
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo 6	CS 4	3,66	Ensayo de estabilidad- Método A	4
			Ensayo de estabilidad- Método B	4
			Ensayo de estabilidad- Método C	5
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo 5	CS 3	7,02	Ensayo de estabilidad- Método A	5
			Ensayo de estabilidad- Método B	5
			Ensayo de estabilidad- Método C	6
			Ensayo de blanqueo	Positivo
Ejemplo 7	CS 5	10	Ensayo de estabilidad- Método A	6
			Ensayo de estabilidad- Método B	5
			Ensayo de estabilidad- Método C	6
			Ensayo	Resultado
			Ensayo de blanqueo	Positivo

En la tabla 4 se define un criterio de clasificación a fin de obtener una clasificación homogénea de las muestras con respecto a la pérdida de PAP activo en cada método.

Tabla 4

Clasificación del ensayo de estabilidad						
Método A	Clasificación	Pérdida de PAP%		Método B o C	Clasificación	Pérdida de PAP%
	1	≥ 20			1	≥ 50
	2	10 - 20			2	40 - 50
	3	5-10			3	30-40
	4	2-5			4	20-30
	5	1-2			5	10-20
	6	≤ 1			6	5-10
					7	≤ 5

REIVINDICACIONES

1. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos que contienen al menos una capa de revestimiento de al menos un sacárido oligomérico no reductor.
- 5 2. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según la reivindicación 1, en los que el ácido peroxicarboxílico es un ácido imido-alcano-percarboxílico.
3. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según la reivindicación 2, en los que el ácido imido-alcano-percarboxílico es ácido ϵ -ftalimido-peroxi-hexanoico.
4. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según la reivindicación 2 ó 3, en los que el ácido imido-alcano-percarboxílico está en la forma cristalina.
- 10 5. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según la reivindicación 2 ó 3, en los que el ácido ϵ -ftalimido-peroxi-hexanoico está en la forma cristalina β , que se obtiene a partir de la forma α correspondiente.
6. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que el sacárido oligomérico no reductor es sacarosa.
- 15 7. Gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que la capa de revestimiento representa de 0,5 a 20% en peso basado en el peso de los gránulos revestidos.
8. Procedimiento para la preparación de los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende poner en contacto gránulos de ácido peroxicarboxílico con al menos un agente de revestimiento que contiene al menos un sacárido oligomérico no reductor.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la puesta en contacto se lleva a cabo en un lecho fluidizado pulverizando una disolución o suspensión de al menos un sacárido oligomérico sobre los gránulos de ácido peroxicarboxílico.
10. Uso de los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en aplicaciones detergentes, de blanqueo o de desinfección.
- 25 11. Composiciones detergentes, blanqueadoras o de desinfección que contienen los gránulos de ácido peroxicarboxílico revestidos de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.