

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 886**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2007** **E 07727827 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013** **EP 2007864**

54 Título: **Partículas de ácido imidoperoxocarboxílico revestidas**

30 Prioridad:

19.04.2006 DE 102006018344

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

SCHMIEDEL, PETER;
RYBINSKI, WOLFGANG VON;
KAISER, HERIBERT;
SUNDER, MATTHIAS;
HÖLSKEN, SÖREN y
GUCKENBIEHL, BERNHARD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 412 886 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

Partículas de ácido imidoperoxocarboxílico revestidas

5 La presente invención se refiere a detergentes o productos de limpieza acuosos que contienen tensioactivos y blanqueantes y partículas revestidas (forradas), cuyo núcleo está formado por ácido imidoperoxocarboxílico y cuyo forro es una cera de parafina.

10 En el caso de los detergentes y productos de limpieza en forma líquida, en especial cuando contienen agua pero también cuando son anhidros, puede ocurrir que por la incompatibilidad química entre los distintos componentes se produzcan interacciones negativas de estos componentes entre sí y una merma de su actividad, que se traducen en una disminución del poder detergente del producto, incluso cuando el período de almacenaje del mismo sea relativamente corto. Esta merma de la actividad afecta en principio a todos los componentes del detergentes que durante el proceso de lavado intervienen en reacciones químicas, para contribuir al resultado del lavado, en especial los 15 blanqueantes y las enzimas, aunque tampoco poseen una estabilidad ilimitada al almacenaje los componentes tensioactivos o secuestrantes, que intervienen en los procesos de disolución o en los pasos de secuestro, en especial en presencia de los componentes químicamente reactivos recién nombrados, en particular en sistemas acuosos.

20 Los ácidos ftalimidoperoxoalcanoicos, por ejemplo el ácido 6-ftalimidoperoxohehexanoico (PAP) son blanqueantes muy eficaces, pero que químicamente son muy inestables en las formulaciones líquidas convencionales de detergentes. En ellas por lo general se descomponen totalmente en pocos días. Incluso cuando estos productos líquidos están libres de posibles reactivos que puedan interaccionar con el ácido peroxocarboxílico, como son los compuestos insaturados, aldehídos, aminas, cloruros, etc., se descomponen en presencia de tensioactivos, a pesar de no sufrir ningún ataque oxidante. El motivo está en que posiblemente los ácidos ftalimidoperoxoalcanoicos son sólidos difícilmente solubles en agua y en esta forma son estables, pero en presencia de tensioactivos se disuelven y en forma 25 disuelta son muy reactivos y se descomponen no solo por una reacción bimolecular con desprendimiento de oxígeno singulete, sino también por hidrólisis formándose el ácido ftalimidoalcanoico y H_2O_2 . Pero este último prácticamente no es activo como blanqueante en especial a temperaturas bajas de lavado y en las concentraciones existentes, de ello resulta que se pierde el efecto blanqueante del producto durante el almacenaje.

30 Se ha propuesto en múltiples ocasiones recubrir los ácidos peroxocarboxílicos para resolver el problema de su falta de estabilidad. Por ejemplo, en la patente europea EP 0 510 761 B1 se describe un granulado blanqueante recubierto, que lleva como material de forro una parafina que tiene un punto de fusión comprendido entre 40°C y 50°C, mezclada con determinados aditivos elegidos entre los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, ésteres metílicos de colofonia hidrogenada, copolímeros de acrilato de etilo/acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas. Por la solicitud de patente europea EP 0 436 971 A2 se conocen partículas revestidas que tienen del 45 al 65 % en peso de un núcleo sólido, que contiene el blanqueante y del 35 al 55 % en peso de una capa envolvente, que contiene una cera de parafina de un punto de fusión comprendido entre 40°C y 50°C. Pero como blanqueantes no se mencionan los ácidos imidoperoxocarboxílicos. Sin embargo se ha puesto de manifiesto que la aplicación de materiales de recubrimiento no siempre se traduce en un aumento de la estabilidad precisamente de los ácidos imidoperoxocarboxílicos. 40 Con frecuencia ocurre que el revestimiento, incluso con materiales químicamente inertes, produce una desestabilización del PAP. Un revestimiento, que durante la aplicación del producto, que contiene las partículas revestidas, debería ser soluble, por lo general no es completamente estanco a la difusión cuando forma parte de un producto acuoso. Semejante revestimiento puede dificultar ciertamente la disolución del PAP, pero no su hidrólisis y la consiguiente formación del H_2O_2 .

50 Para solucionar este problema se han propuesto en varias ocasiones no incorporar a la vez al producto líquido todos los componentes deseados con vistas a una buen efecto de lavado o de limpieza, sino poner varios componentes a disposición del usuario del producto, dicho usuario añadirá dichos componentes poco antes o durante el proceso de lavado o de limpieza, estos componentes contienen en cada caso solamente aquellos ingredientes que son compatibles entre sí y que se ponen en contacto entre sí solamente en las condiciones de aplicación (de uso). Pero el usuario suele considerar como demasiado laboriosa la dosificación conjunta de varios componentes, si se compara con la dosificación de un único producto líquido.

55 En WO 2004/110611 se describen composiciones de blanqueantes, basadas en ácidos peroxocarboxílicos, estables al almacenaje. Pero siguen existiendo el problema de fabricar un producto líquido estable almacenaje, que además contenga todos los componentes posibles, incluso los incompatibles entre sí, que son necesarios para lograr un buen resultado de lavado o de limpieza.

60 Es objeto de la presente invención, que pretende hacer su aportación en solucionar este problema, un detergente o producto de limpieza líquido acuoso que contiene tensioactivos y blanqueantes, según la reivindicación 1.

65 En el caso en el que el ácido imidoperoxocarboxílico no esté en forma sólida a temperatura ambiente, se podrá formular (confeccionar) en forma de partículas del modo ya conocido empleando materiales soporte inertes; pero se empleará con preferencia un ácido imidoperoxocarboxílico que sea sólido a temperatura ambiente. Se toman en

consideración por ejemplo el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, ácido 7-ftalimidoperoxoheptanoico, ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxo-hexanoico y las mezclas de los mismos. Pertenecen al grupo de los peroxoácidos preferidos los ácidos ftalimidoperoxoalcanoicos, en especial el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico (PAP). El núcleo a revestir estará formado con preferencia por el ácido imidoperoxocarboxílico; de todos modos estará libre de tensioactivos.

El núcleo de ácido imidoperoxocarboxílico está envuelto (forrado) según la invención con una cera de parafina, que funde en el intervalo de 40°C a 65°C. La cera de parafina está formada en general por una mezcla compleja de sustancias, sin un punto de fusión nítido. Para la caracterización se determina normalmente un intervalo de fusión por análisis térmico diferencial (DTA), descrito en "The Analyst" 87, 420, 1962, y/o su punto de solidificación. Se entiende por tal la temperatura, en la que el material fundido pasa por enfriamiento lento del estado líquido al sólido. Es preferido además que las parafinas contengan una fracción lo más pequeña posible de componentes volátiles. Las ceras de parafina preferidas contienen menos del 1 % en peso, en especial menos del 0,5 % en peso de componentes volátiles (evaporables) a 110°C y presión normal. Las ceras de parafina especialmente útiles para la invención son por ejemplo las que la empresa Fuller suministra con el nombre comercial de Lunaflex® y la empresa DEA Mineralöl AG suministra con el nombre de Deawax®. Pertenecen a las ceras de parafina especialmente preferidas las que funden en el intervalo de más de 50°C a 60°C.

La parafina se aplica con preferencia sobre las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico en una cantidad tal que las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico revestidas tengan del 2 % en peso al 30 % en peso, en especial del 5 % en peso al 25 % en peso y con preferencia especial del 7,5 % en peso al 20 % en peso de material de revestimiento (forro). El diámetro de las partículas del ácido peroxocarboxílico forradas se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre 100 µm y 2000 µm, en especial entre 200 µm y 1600 µm; se parte, pues, de material de ácido imidoperoxocarboxílico de partículas consiguientemente más pequeñas y se reviste con la parafina. Para la fabricación de las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico forradas según la invención se procede de modo que se pulverice una masa fundida o eventualmente una emulsión, dispersión o suspensión con preferencia acuosa de la parafina sobre el lecho fluidizado formado por las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico a forrar, a continuación se elimina por evaporación el agua eventualmente presente y/o se solidifica por enfriamiento el material de revestimiento fundido y a continuación se sacan del lecho fluidizado de una manera en principio convencional las partículas ya forradas del ácido imidoperoxocarboxílico. Para el revestimiento de la invención con la cera de parafina es preferido el revestimiento con masa fundida, en el que se calienta la parafina a una temperatura superior en 5-40°C a su punto de fusión y se aplica (se deposita) sobre las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico, que tienen una temperatura inferior al punto de solidificación de la parafina. Se enfrían con preferencia gracias al lecho fluidizado que tiene una temperatura baja adecuada, de modo que la cera de parafina solidifique sobre las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico. De este modo se puede prescindir de los aditivos de la envoltura de parafina previstos según la patente EP 0 510 761.

Las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico forradas con parafina se emplean para la fabricación de los detergentes o productos de limpieza líquidos que contienen tensioactivos y agua.

El pH de los productos líquidos de la invención se sitúa entre 2 y 6, con preferencia entre 3 y 5,5 y con preferencia especial entre 3,5 y 5. El agua puede estar presentes en los productos si se desea en cantidades de hasta el 90 % en peso, en especial del 20 % en peso al 75 % en peso; pero eventualmente estos intervalos podrán rebasarse por encima o por debajo.

El contenido de ácido imidoperoxocarboxílico en los productos de la invención se sitúa con preferencia entre el 1 % en peso y el 25 % en peso, en especial entre el 2 % en peso y el 20 % en peso y con preferencia especial entre el 3 % y el 15 % en peso.

Aparte de agua, tensioactivo y las partículas forradas del ácido imidoperoxocarboxílico, un detergente o producto de limpieza líquido de la invención podrá contener todos los componentes habituales de semejantes productos, por ejemplo disolventes, sustancias soporte (builder), enzimas y otros auxiliares, por ejemplo repelentes de la suciedad (soil repellents), espesantes, colorantes, fragancias o similares.

En una forma preferida de ejecución, el producto contiene tensioactivos no iónicos y/o disolventes orgánicos y eventualmente tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y/o tensioactivos anfóteros.

Como tensioactivos aniónicos se emplean con preferencia tensioactivos de tipo sulfonato, sulfatos de alqu(en)ilo, sulfatos de alqu(en)ilo alcoxilados, estersulfonatos y/o jabones.

Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los bencenosulfonatos de alquilo C₉-C₁₃, olefinasulfonatos, es decir, mezclas de sulfonatos de alqueno y de hidroxialcano y también disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con dobles enlaces en posición terminal o interior por

sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis de los productos de sulfonación en medio básico o ácido.

5 Como sulfatos de alqu(en)ilo son preferidas las sales alcalinas y en especial las sales sódicas de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C_{10} - C_{18} , por ejemplo de los alcoholes grasos de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C_8 - C_{20} y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de esta longitud de cadena. Son también preferidos los sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada, que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, obtenido de una base petroquímica. Por interés técnico detergente son especialmente preferidos los sulfatos de alquilo C_{14} - C_{15} y los sulfatos de alquilo C_{14} - C_{16} . Son también tensioactivos aniónicos apropiados los sulfatos de 2,3-alquilo que por ejemplo la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre comercial de DAN[®].

15 Son también idóneos los monoésteres del ácido sulfúrico con alcoholes C_7 - C_{21} lineales o ramificados que se han etoxilado con 1-6 moles de óxido de etileno, por ejemplo los alcoholes C_9 - C_{11} ramificados con metilo en posición 2 que llevan en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C_{12} - C_{18} que llevan de 1 a moléculas de 4 EO. Debido a su comportamiento de espumación intensa se emplean habitualmente en los detergentes en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades del 0 al 5 % en peso.

20 Son también apropiados los ésteres de ácidos de α -sulfograsos (estersulfonatos), p.ej. los ésteres metílicos de los ácidos grasos de coco hidrogenado, de palmiste o de sebo, sulfonados en posición α .

25 Como tensioactivos aniónicos adicionales se toman en consideración en especial los jabones. Son idóneos en especial los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico y en particular las mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, p.ej. ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. Son preferidos en especial las mezclas de jabones formadas por un 50-100 en peso de jabones de ácidos grasos saturados C_{12} - C_{24} y un 0-50 % en peso de jabones de ácido oleico.

30 Otro grupo de tensioactivos aniónicos es el grupo de los ácidos etercarboxílicos, obtenidos por reacción de etoxilatos de alcoholes grasos con cloroacetato sódico en presencia de catalizadores básicos. Tienen la fórmula general: $RO-(CH_2-CH_2-O)_p-CH_2-COOH$ en la que R es C_1 - C_{18} y p es un número de 0,1 a 20. Los ácidos etercarboxílicos son inertes a la dureza del agua y poseen excelentes propiedades tensioactivas.

35 Los tensioactivos catiónicos contienen un resto hidrófobo de peso molecular elevado que condiciona la actividad superficial después de la disociación en solución acuosa y formación del catión. Los exponentes más importantes de los tensioactivos catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general: $(R^1R^2R^3R^4N^+) X^-$. En ella, R^1 significa alqu(en)ilo C_1 - C_8 , de R^2 a R^4 con independencia entre sí significan $C_nH_{2n+1-p-x}-(Y^1(CO)R^5)_p-(Y^2H)_x$, en la que n significa número entero sin 0 y p y x significan número enteros ó 0. Y^1 e Y^2 con independencia entre sí significan O, N o NH. R^5 significa una cadena alqu(en)ilo C_3 - C_{23} . X es un contraión, que se eligen con preferencia entre el grupo de los alquilsulfatos y los alquilcarbonatos. Son especialmente preferidos los tensioactivos catiónicos, en los que el grupo nitrógeno está sustituido por dos restos acilo largos y dos restos alqu(en)ilo cortos.

45 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia 8-18 átomos de C y en promedio 1-12 moles de óxido de etileno (EO) y/o 1-10 moles de óxido de propileno (PO) por cada mol de alcohol. Son especialmente preferidos los alcoxilatos de alcoholes C_8 - C_{16} , con ventaja los alcoxilatos de alcoholes C_{10} - C_{15} , en especial los alcoxilatos de alcoholes C_{12} - C_{14} , que presentan un grado de etoxilación de 2 a 10, con preferencia de 3 a 8 y/o un grado de propoxilación de 1 a 6, con preferencia de 1,5 a 5. Los grados de etoxilación y propoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que para un producto especial pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Los etoxilatos y propoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos (de sebo) que tienen 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

55 Como tensioactivos no iónicos adicionales pueden utilizarse también los alquilglicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, p.ej. en forma de compuestos en especial con tensioactivos aniónicos, en la que R significa un resto alifático primario de 8-12 átomos de C, con preferencia de 12-18 átomos de C, lineal o ramificado con metilo, en especial ramificado con metilo en posición 2, y G significa una unidad glicosa de 5-6 átomos de C, con preferencia la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,1 y 1,4.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea en forma de tensioactivos no iónicos individuales, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, en especial junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquilglicósidos, es el formado por los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferen-

cia etoxilados o etoxilados y propoxilados, que tienen con preferencia 1-4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en especial los ésteres de metilo de ácidos grasos, por ejemplo los descritos en la solicitud de patente japonesa JP-A-58/217 398 o los obtenidos con preferencia por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533. Son especialmente preferidos los ésteres de metilo de ácidos grasos C_{12} - C_{18} que llevan en promedio 3 - 15 EO, en especial un promedio de 5 - 12 EO.

Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-(alquilo de coco)-N,N-dimetilamina y el óxido de N-(alquilo de sebo)-N,N-dihidroxietilamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior al de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de los mismos.

Como tensioactivos adicionales se toman en consideración los llamados tensioactivos "geminis". Se entiende por ellos en general aquellos compuestos, que tienen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos en cada molécula. Estos grupos están separados entre sí por lo general mediante un grupo llamado "espaciador" (spacer). Este espaciador es por lo general una cadena carbonada, que debería ser lo suficientemente larga para que los grupos hidrófilos guarden una distancia suficiente entre sí para poder actuar con independencia. Estos tensioactivos se caracterizan en general por una concentración micelar crítica inusualmente pequeña y por su capacidad fuertemente la tensión superficial del agua. En casos excepcionales, el término tensioactivos gemini incluyen no solo a los tensioactivos dímeros sino también a los trímeros.

Los tensioactivos gemini apropiados son por ejemplo los hidroxiéteres mixtos sulfatados descritos en la solicitud de patente alemana DE-A-43 21 022 o los bis-sulfatos y etersulfatos de alcoholes dímeros y los tris-sulfatos y etersulfatos de alcoholes trímeros descritos en la solicitud de patente internacional WO-A-96/23768. Los éteres mixtos dímeros y trímeros, cerrados con grupos terminales descritos en la solicitud de patente alemana DE-A-195 13 391, se caracterizan en especial por su bi- y multifuncionalidad. Dichos tensioactivos cerrados con grupos terminales poseen por ejemplo buenas propiedades de humectación y generan poca espuma, de modo que son especialmente indicados para el uso en los procedimientos mecánicos de lavado y limpieza.

Pueden utilizarse también las amidas gemini de ácidos polihidroxisgrasos o las poli(amidas gemini de ácidos polihidroxisgrasos), que se han descrito en las solicitudes de patentes internacionales WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 y WO-A-95/19955.

La cantidad de tensioactivos que pueden estar presentes en los productos o agentes de la invención se sitúa con preferencia entre el 0,1 % en peso y el 50 % en peso, en especial del 10 % en peso al 40 % en peso y con preferencia especial del 20 % en peso al 70 % en peso. Se emplean con preferencia mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

En calidad de disolventes orgánicos pueden utilizarse con preferencia los polidíoles, los éteres, alcoholes, cetonas, amidas y/o ésteres, en cantidades del 0 al 90 % en peso, con preferencia del 0,1 al 70 % en peso, en especial del 0,1 al 60 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la cantidad de agua presente. Son preferidas las sustancias polares de peso molecular bajo, por ejemplo el metanol, etanol, carbonato de propileno, acetona, acetoniacetona, alcohol-diacetona, acetato de etilo, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, dietilenglicol, monometiléter del dipropilenglicol y dimetilformamida o bien sus mezclas.

Como enzimas se toman en consideración en especial las de los grupos de las hidrolasas, por ejemplo las proteasas, esterasas, lipasas o las enzimas que tienen acción lipolítica, las amilasas, las celulasas, o las glicosilhidrolasas y las mezclas de las enzimas recién mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen durante el lavado a la eliminación de las manchas, como son las manchas de proteínas, de grasas o de azúcares y de las zonas agrisadas. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además a eliminar la pelusilla que se haya formado y también las microfibrillas, conservando el color y aumentando la suavidad del material textil. Para el blanqueo o para evitar la transferencia de color pueden utilizarse las oxirreductasas.

Son especialmente indicadas las sustancias activas enzimáticas obtenidas de cepas bacterianas o de hongos, por ejemplo del *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Se emplean con preferencia las proteasas de tipo subtilisina y en especial las proteasas obtenidas del *Bacillus lentus*. Son de un interés especial las mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o de proteasa y lipasa o bien de enzimas de acción lipolítica o proteasa y celulasa o bien de proteasa, lipasa o bien de enzimas de acción lipolítica con celulasa, pero en especial las mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o bien las mezclas de enzimas de acción lipolítica. Son ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica las cutinasas ya conocidas. Pueden ser también apropiadas en algunos casos las peroxidasas o las oxidasas. Pertenecen a las amilasas apropiadas en especial las α -amilasas, las isoamilasas, las pululanases y las pectinasas. Como celulasas se emplean con preferencia las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las β -glucosidasas, también llamadas celobiasas, o bien sus mezclas. Los distintos tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y avicelasa, por lo tanto podrán ajustarse las actividades deseadas empleando mezclas adecuadas de celulasas.

La cantidad de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados enzimáticos puede situarse por ejemplo entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 3 % en peso. En los productos de la invención se utilizan con preferencia confeccionadas y divididas en partículas.

5 Otros ingredientes de los detergentes pueden ser las sustancias soporte (builder), las sustancias soporte concomitantes (cobuilder), los repelentes de suciedad (soil-repellents), las sales alcalinas y los inhibidores de espumación, los secuestrantes, los estabilizadores de enzimas, los inhibidores del agrisado, los blanqueantes ópticos y los absorbentes UV.

10 Como sustancias soporte (builder) pueden utilizarse por ejemplo las zeolitas de cristales finos, sintéticas, que retienen el agua, con preferencia la zeolita A y/o P. Como zeolita P es especialmente preferida por ejemplo la zeolita MAP® (producto comercial de la empresa Crosfield). Pero son también apropiadas la zeolita X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Existe un producto comercial que tiene un interés especial, está formado por aluminosilicato sódico-potásico cocrystalizado de zeolita Z y zeolita X, que se suministra con el nombre de VEOBOND AX® (de la empresa Condea). La zeolita puede utilizarse con preferencia como polvo seco por atomización. En el caso, en que la zeolita se emplee en forma de suspensión, entonces podrá contener pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 al 3 % en peso, porcentaje referido a la zeolita, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ etoxilados que llevan 2 - 5 grupos óxido de etileno, alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ que llevan 4 - 5 grupos óxido de etileno o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas idóneas tienen un tamaño medio de partícula inferior a 10 μm (distribución volumétrica; método de medición: contador de tipo Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22 % en peso, en especial del 20 al 22 % en peso de agua retenida. Pueden utilizarse también como sustancias soporte (builder) los fosfatos.

25 Los sustitutos o sustitutos parciales apropiados de los fosfatos y las zeolitas son silicatos sódicos laminares, cristalinos, de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x-1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en los que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20, mientras que los valores preferidos de x son el 2, 3 ó 4. Semejantes silicatos laminares cristalinos se han descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos laminares cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos, en los que M significa sodio y x adopta los valores 2 ó 3. Son también especialmente preferidos los silicatos sódicos β y también los δ: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dichos disilicatos sódicos β se pueden obtener por ejemplo por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-95/08171.

35 Pertenecen también a las sustancias soporte preferidas los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con retardo y tienen propiedades secundarias de lavado. La disolución retardada con respecto a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede deberse a diferentes causas, por ejemplo al tratamiento superficial, a la fabricación del compuesto, a la compactación o al secado excesivo. En el contexto de esta invención se entiende también por "amorfo" lo que es "radiológicamente amorfo". Es decir, que los silicatos no emiten reflejos radiológicos agudos cuando se someten a ensayos de difracción de rayos X, que son típicos de las sustancias cristalinas, sino que emiten en cualquier caso uno o varios máximos de radiación difusa, que tiene una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Sin embargo, se pueden conseguir incluso propiedades de "builder" especialmente buenas cuando las partículas de silicato emiten máximos de difracción difuminados o incluso agudos durante los ensayos de difracción electrónica. Esto puede interpretarse diciendo que los productos tienen regiones microcristalinas del tamaño de 10 a algunos centenares de nm, siendo preferidos los valores de hasta 50 nm como máximo y en especial de hasta 20 nm como máximo. Semejantes silicatos llamados radiológicamente amorfos, que tienen también un comportamiento de disolución retardado con respecto a los vidrios solubles convencionales, se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados, los silicatos amorfos compuestos y los silicatos radiológicamente amorfos secados en exceso.

50 Obviamente que es también posible la utilización de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto de que no haya motivos ecológicos que impidan dicha utilización. Son apropiadas en especial las sales sódicas de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en especial de los tripolifosfatos. Su contenido se sitúa en general en un valor no superior al 25 % en peso, con preferencia no superior al 20 % en peso, porcentajes referidos al peso del producto acabado. En algunos casos se ha constatado que en especial los tripolifosfatos incluso en pequeñas cantidades, del orden como máximo del 10 % en peso, porcentaje referido al peso del producto acabado, en combinación con otras sustancias soporte pueden conducir a una mejora sinérgica de la capacidad secundaria de lavado. Las cantidades preferidas de fosfatos se sitúan por debajo del 10 % en peso, en especial en torno al 0 % en peso.

60 Como sustancias de soporte adicionales (cobuilder) orgánicas pueden utilizarse los ácidos policarboxílicos que se presentan por ejemplo en forma de ácido libre y/o de sal sódica, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un grupo funcional ácido. Por ejemplo el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos del azúcar, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que no haya objeciones de tipo ecológico a su utilización, así como las mezclas de los mismos.

Además de su acción como sustancias soportes, los ácidos libres poseen normalmente la propiedad de componente acidificador y sirven por tanto para ajustar el valor del pH del detergente o producto de limpieza a un valor bajo o medio. En este sentido cabe mencionar en especial el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido

adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos. Otros agentes acidificantes que pueden utilizarse son los ya conocidos reguladores de pH, por ejemplo el hidrogenocarbonato sódico y el hidrogenosulfato sódico.

Como materiales de soporte son también idóneos los policarboxilatos poliméricos, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol.

Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos poliméricos son en el sentido de este documento pesos moleculares ponderales medios M_w de la forma ácida correspondiente, que se determinan fundamentalmente por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), empleándose después un detector UV. La medición se realiza frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona pesos moleculares realistas. Los datos obtenidos difieren notablemente de los pesos moleculares obtenidos cuando se emplea como patrón un ácido poliestirenosulfónico. Los pesos moleculares obtenidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares que se indican en este documento.

Los polímeros idóneos son en especial los poliacrilatos, que con preferencia tienen un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a que tienen una solubilidad superior, pueden preferirse entre este grupo una vez más los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol y con preferencia especial de 3.000 a 5.000 g/mol.

Los polímeros apropiados pueden abarcar también sustancias que estén formadas en parte o en su totalidad por unidades alcohol vinílico y sus derivados.

Son también indicados los policarboxilatos copoliméricos, en especial los del ácido acrílico con ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2.000 y 70.000 g/mol, con preferencia entre 20.000 y 50.000 g/mol y en especial entre 30.000 y 40.000 g/mol. Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma de solución acuosa o, con preferencia, en forma de polvo.

Para mejorar su solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico o el ácido metalilsulfónico.

Son especialmente preferidos también los polímeros biodegradables formados por más de dos unidades monómeras distintas, por ejemplo aquellos que según la patente DE-A-43 00 772 contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como el alcohol vinílico o los derivados de alcohol vinílico o según la patente DE-C-42 21 381 contienen como monómeros sales del ácido acrílico y de ácidos 2-alquilalilsulfónicos, así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros preferidos son los que se han descrito en las solicitudes de patente alemana DE-A-43 03 320 y DE-A-44 17 734 y contienen como monómeros con preferencia la acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los poliacetales, que se pueden obtener por reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que tengan de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo, por ejemplo las que se han descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0 280 223. Los poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas y de ácidos policarboxílicos, por ejemplo el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias soporte orgánicas apropiadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros o polímeros de hidratos de carbono que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse por los procedimientos habituales, por ejemplo catalizados con ácidos o con enzimas. Los productos de la hidrólisis tienen con preferencia un peso molecular medio comprendido entre 400 y 500.000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tenga un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en especial entre 2 y 30, siendo el DE un índice habitual de la capacidad reductora de un polisacárido por comparación con la dextrosa, a la que se atribuye un DE de 100. Pueden utilizarse igualmente las maltodextrinas, que tienen un DE entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa secos que tienen un DE entre 20 y 37 y también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2 000 y 30 000 g/mol. Una dextrina preferida se ha descrito en la solicitud de patente británica 94 19 091.

Los derivados oxidados de estas dextrinas son los productos de reacción con oxidantes, que son capaces de oxidar por lo menos un grupo funcional alcohol del anillo sacárido para convertirlo en un grupo funcional ácido carboxílico. Semejantes dextrinas oxidadas y los procedimientos para su obtención son conocidos por ejemplo por las solicitudes de patente europea EP-A-0 232 202, EP-A-0 427349, EP-A-0 472 042 y EP-A-0 542 496 y en las solicitudes de patente internacional WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 y WO-A-95/20608. Es también apropiado un oligosacárido oxidado descrito en la solicitud de patente alemana DE-A-196 00 018. Puede ser especialmente ventajoso un producto oxidado en C₆ del anillo sacárido.

Otras sustancias soporte adicionales (cobuilder) apropiadas son los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, con preferencia el etilenodiaminodisuccinato. El etilenodiamino-N,N'-disuccinato (EDDS), cuya síntesis se ha descrito por ejemplo en US-3,158,615, se emplea con preferencia en forma de sus sales sódica o magnésica. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina, que se han descrito por ejemplo en las patentes americanas US 4,524,009, US 4,639,325, en la solicitud de patente europea EP-A-0 150930 y en la solicitud de patente japonesa JP-A-93/339 896. En las formulaciones que incluyen zeolita y/o silicato, las cantidades adecuadas se sitúan entre el 3 y el 15 % en peso.

Otras sustancias soporte orgánicas adicionales (cobuilder) utilizables son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que eventualmente pueden presentarse también en forma de lactona y que tienen por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo y, como máximo, dos grupos ácido. Semejantes sustancias soporte adicionales (cobuilder) se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 95/20029.

Los agentes o productos pueden contener además componentes que influyan positivamente en la eliminación por lavado de aceites y grasas de los materiales textiles, como son los llamados repelentes de suciedad (soil repellents). Este efecto es especialmente marcado cuando se ensucia un material textil que previamente se ha lavado varias veces con el detergente de la invención que contiene este componente que disuelve el aceite y la grasa. Entre los componentes preferidos que disuelven el aceite y la grasa se cuenta por ejemplo los éteres de celulosa no iónicos, como son la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa, con una porción de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del éter de celulosa no iónico, así como los polímeros de ácido ftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados ya conocidos por el estado de la técnica, en especial los polímeros de tereftalato de etileno y/o de poli(tereftalato de etilenglicol) o los derivados aniónicos y/o no iónicos modificados de los mismos. Son especialmente preferidos entre ellos los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

Para la utilización en máquinas lavadoras puede ser ventajoso añadir a los agentes los inhibidores habituales de espumación. Como inhibidores de espumación son apropiados por ejemplo los jabones de origen natural o sintético, que tienen una porción de ácidos grasos C₁₈-C₂₄. Son inhibidores de espumación no tensioactivos apropiados por ejemplo los organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, eventualmente silanizado, y también las parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o con la biesteariletlenodiamida. Pueden utilizarse también con ventaja las mezclas de diversos inhibidores de espumación, p.ej. las formadas por siliconas, parafinas y ceras.

Como secuestrante o como estabilizadores en especial de enzimas, que sean sensibles a los iones de metales pesados, se toman en consideración las sales de ácidos polifosfónicos. Se emplean con preferencia las sales sódicas por ejemplo el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato, pero también el dietilenotriaminopentametilenofosfonato o el etilenodiaminotetrametilenofosfonato en cantidades el 0,1 % en peso al 5 % en peso del producto. Son preferidos los secuestrante no nitrogenados.

Los inhibidores del agrisado tiene la función de mantener en suspensión en el baño de lavado la suciedad, que se ha desprendido de las fibras textiles, impidiendo de este modo que dicha suciedad se deposite de nuevo sobre las fibras. Para ello son indicados los coloides solubles en agua, por lo general de índole orgánica, por ejemplo las sales de ácido carboxílicos (co)polímeros solubles en agua, el engrudo, la gelatina, las sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o las sales de sulfatos ácidos de la celulosa o del almidón, las sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también idóneas para este fin las poliamidas que contienen grupos ácidos y son solubles en agua. Pueden utilizarse también otros derivados de almidón, distintos a los mencionados previamente, por ejemplo los aldehído-almidones. Se emplean con preferencia los éteres de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa (sal Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, porcentaje referido al peso del producto.

Los productos pueden contener como blanqueantes ópticos, p.ej. derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metales alcalinos. Son idóneas por ejemplo las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino poseen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Por lo demás pueden estar presentes también blanqueantes del tipo difenilestirilo sustituido, por ejemplo las sales alcalinas del

4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden emplearse también mezclas de los blanqueantes ópticos recién mencionados.

Pueden utilizarse además los absorbentes UV. Son compuestos que tienen una notable capacidad de absorción de la radiación ultravioleta, que en calidad de filtros solares (estabilizadores UV) contribuyen a mejorar la estabilidad a la luz de los colorantes y pigmentos y también de las fibras textiles y además protegen la piel del portador de productos textiles de las radiaciones UV que puedan penetrar a través de dichos textiles. Estos compuestos eficaces para la desactivación sin radiación son en general derivados de la benzofenona, cuyos sustituyentes, por ejemplo grupos hidroxilo y/o alcoxi, suelen ocupar la posición 2 y/o 4. Por lo demás son también apropiados los benzotriazoles sustituidos, también los acrilatos sustituidos por fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), también los con grupos ciano en posición 2, los salicilatos, los complejos orgánicos de níquel así como las sustancias naturales del tipo umbeliferona y el ácido urocánico segregado por el organismo humano. En una forma preferida de ejecución, los absorbentes UV absorben las radiaciones UV-A y UV-B así como eventualmente la radiación UV-C y emiten seguidamente la radiación en forma de longitudes de onda de luz azul, de modo que tienen además el efecto de un blanqueante óptico. Son también absorbentes UV preferidos los descritos en las solicitudes de patente europea EP-A-0 374 751, EP-A-0 659 877, EP-A-0 682 145, EP-A-0 728 749 y EP-A-0 825 188, por ejemplo los derivados de triazina, p.ej. la hidroxiaril-1,3,5-triazina, la 1,3,5-triazina sulfonada, el o-hidroxifenilbenzotriazol, el 2-aril-2H-benzotriazol, el ácido bis(anilino-triazinilamino)-estilbenodisulfónico y sus derivados. Como absorbente UV pueden utilizarse también pigmentos que absorban la radiación ultravioleta, por ejemplo el dióxido de titanio.

Los productos pueden contener también otros espesantes habituales y agentes antideposición así como reguladores de viscosidad, como son los poliácridatos, ácidos policarboxílicos, polisacáridos y sus derivados, poliuretanos, polivinilpirrolidona, derivados de aceite de ricino, derivados de poliaminas y hexametenodiaminas cuaternarias y/o etoxiladas, así como cualquier mezcla de los mismos. Para aumentar la viscosidad de los productos líquidos de la invención pueden utilizarse también electrolitos, siendo especialmente preferida la utilización del sulfato magnésico. Si se desea, el sulfato magnésico puede estar presente en los productos de la invención en una cantidad de hasta el 30 % en peso. Son preferidas las cantidades comprendidas entre el 3 % en peso y el 20 % en peso, en especial entre el 6 % en peso y el 10 % en peso, pudiendo emplearse también mezclas de sulfato magnésico y sulfato sódico y/o potásico. Los productos preferidos presentan una viscosidad entre 100 y 10000 mPa·s cuando la medición se realiza con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 20°C y con una velocidad de cizallamiento de 20 min⁻¹.

Los productos pueden contener otros ingredientes típicos de detergentes y productos de limpieza, por ejemplo perfumes y/o colorantes, siendo preferidos los colorantes que no tienen efecto coloreante sobre los materiales textiles a lavar o si lo tienen, es despreciable. La cantidad total de colorante empleado será con preferencia inferior al 1 % en peso, con preferencia inferior al 0,1 % en peso, porcentajes referidos al peso del producto. Los productos pueden contener eventualmente pigmentos blancos, p.ej. TiO₂.

Los productos preferidos tienen una densidad de 0,5 a 2,0 g/cm³, en especial de 0,7 a 1,5 g/cm³. La diferencia de densidad entre las partículas forradas del ácido imidoperoxocarboxílico y la fase líquida del producto no supera con preferencia el 10 % de la densidad de uno de los dos y es en especial tan pequeña que las partículas forradas del ácido imidoperoxocarboxílico y con preferencia también las demás partículas sólidas, que los productos puedan contener eventualmente, se mantengan en flotación en la fase líquida.

Ejemplos

Fabricación de un granulado de PAP recubierto (E)

Se emplea como núcleo un granulado del ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, que es el producto comercial "EURECO® Granulat" suministrado por la empresa Solvay Solexis / Bussi / Italia. En primer lugar se tamiza este producto para recoger los tamaños de partícula de 0,6 a 1,2 mm. Una parte se emplea como ejemplo comparativo (V) y una segunda parte se aplica para recubrir el material de núcleo en una máquina de lecho fluidizado de laboratorio de tipo Aeromatic Fieder, equipada como recubridor de macarrón con una boquilla de pulverización calentable de fondo, como recubrimiento se aplica una parafina de punto de fusión comprendido entre 57 y 60°C (Merck) en una cantidad del 20 % del peso del material del núcleo.

Ejemplo 1: fabricación de un detergente líquido de la invención

Se fabrica un detergente completo líquido de la invención (con el granulado E del ejemplo 1) y una formulación comparativa (con el granulado V) de las composiciones siguientes (se indican en cada caso porcentajes en peso):

- 16,5% de alquilbencenosulfonato sódico (Cognis)
- 10 % de alcohol graso etoxilado 7 veces (Dehydol® LT 7, Cognis)
- 1 % de secuestrante (Sequion® 10 H 60, Polygon Chemie)
- 8 % de sulfato sódico

3 % del granulado E o del granulado V
 0,25 % de goma xantano TGCS (Jungbunzlauer Xanthan Ges.m.b.h.)
 1 % de perfume
 0,1% de antiespumante de silicona (Wacker Chemie)
 5 se completa hasta el 100%: con agua

La fabricación se efectúa depositando agua en el reactor provisto de agitador y añadiendo la goma xantano. Una vez hinchada la goma xantano (30 min) se añade el sulfato. A continuación se añaden con agitación los tensioactivos y las demás materias primas. Se ajusta el pH a $5,0 \pm 0,2$ por adición de una solución concentrada de NaOH.

10 Ejemplo 2: evaluación de la estabilidad al almacenaje del granulado de blanqueante

Se determina la estabilidad al almacenaje del granulado de blanqueante guardando las muestras del detergente del ejemplo a una temperatura constante de 35°C. Se determinan el contenido inicial del PAP y los contenidos existentes después de 1, 2, 4 y 8 semanas de almacenaje por valoración yodimétrica a una temperatura de 0°C. Los valores obtenidos se recogen en la tabla siguiente, los contenidos de PAP se indican en forma de % referidos al valor inicial.

producto con	0 semanas	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas
V	100	89	72,5	44	16
E	100	99	91	69	38

20 Se observa que los granulados E recubiertos según la invención tienen una estabilidad al almacenaje mucho mejor que los granulados V sin recubrir.

REIVINDICACIONES

1. Detergente o producto de limpieza líquido acuoso, que contiene tensioactivo y blanqueante, tiene un pH comprendido entre 2 y 6 y contiene el ácido imidoperoxocarboxílico dividido en partículas, caracterizado porque las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico están envueltas por una parafina, que funde en el intervalo de 40°C a 65°C y pueden fabricarse pulverizando en un lecho fluidizado sobre las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico a recubrir con una masa fundida de parafina, el material de envoltura fundido se solidifica por enfriamiento y se sacan las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico recubiertas del lecho fluidizado, o bien pueden fabricarse pulverizando sobre un lecho fluidizado de las partículas del ácido imidoperoxocarboxílico a recubrir con una emulsión, dispersión o suspensión acuosa de la parafina, se elimina el agua por evaporación y se sacan las partículas recubiertas del ácido imidoperoxocarboxílico del lecho fluidizado.
2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene del 1 % en peso al 25 % en peso, en especial del 2 % en peso al 20 % en peso de ácido imidoperoxocarboxílico dividido en partículas.
3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque contiene del 0,1 % en peso al 50 % en peso, en especial del 10 % en peso al 40 % en peso de tensioactivo.
4. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque tiene un pH comprendido entre 3 y 5,5.
5. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque las densidades de las partículas recubiertas del ácido imidoperoxocarboxílico y la fase líquida del producto no difieren entre sí en más del 10 %.
6. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el ácido imidoperoxocarboxílico se elige entre el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, ácido 7-ftalimidoperoxooheptanoico, ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxo-hexanoico y las mezclas de los mismos.
7. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque las partículas llevan del 2 % en peso al 30 % en peso, en especial del 5 % en peso al 25 % en peso de un forro (revestimiento) de parafina.