

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 155**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/39** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2006 E 06112838 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1847589**

54 Título: **Partícula blanqueadora**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.08.2013**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**SOMERVILLE ROBERTS, NIGEL PATRICK;  
GUIDA, VINCENZO;  
GRAHAM, CHRISTOPHER CHARLES y  
BIANCHETTI, GIULIA OTTAVIA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 417 155 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

Partícula blanqueadora

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una partícula blanqueadora que comprende una especie blanqueadora de peróxido de diacilo y/o tetraacilo y un antioxidante. La partícula comprende un elevado nivel de especies blanqueadoras y tiene una estabilidad, compatibilidad con la formulación y capacidad blanqueadora mejoradas.

10

**Antecedentes de la invención**

Un problema descubierto en el campo del lavado de vajillas, y en particular de los lavavajillas es la retirada de manchas de color de vajilla/vajilla, cubertería y cristalería, en particular de sustratos plásticos que han estado en contacto con alimentos de color. Además, el material de color, cuando se retira o se retira parcialmente del sustrato manchado, puede depositarse sobre las piezas de plástico del lavavajillas.

15

Se han propuesto distintas soluciones para abordar la eliminación y deposición de las manchas coloreadas del plástico en un método de lavado de vajillas a máquina. En WO 03/095598 se refiere a un proceso para eliminar las manchas coloreadas del plástico al tratar el sustrato en una máquina LV con una solución acuosa que tiene un valor de peróxido de 0,05 a 40 (los componentes del peróxido contienen terpenos). En WO 03/095599 las manchas coloreadas del plástico se eliminan al tratar el sustrato con una composición que comprende 3-fenil-2-propenal y/o 3,7-dimetil-2,6-octadieno-1-al. En WO 03/095602 se presenta otro proceso alternativo para eliminar las manchas coloreadas del plástico al tratar el sustrato con una composición acuosa que comprende un componente hidrófobo que tiene una densidad en el intervalo de 0,06 gramos/cm<sup>3</sup> a 1 gramo/cm<sup>3</sup>. Los componentes hidrófobos incluyen el aceite hidrocarbonado y el aceite comestible. El aceite de parafina es el componente hidrófobo preferido.

20

25

Las especies blanqueadoras de peróxido de tetracilo y/o de diacilo se pueden utilizar para inhibir la transferencia de manchas coloreadas/blanqueables cuando se emplean en un método de lavado de ropa (WO 93/07086) o en un lavado de vajillas (WO 95/19132). Sin embargo, dichas especies son intrínsecamente inestables por encima de sus puntos de fusión y tienen tendencia a la descomposición térmica autoacelerante. Para proporcionar la estabilidad '086 y '132 estimulan la incorporación de las especies blanqueadoras de diacilo y tetraacilo como moléculas "huésped" en complejos "hospedador-huésped" en las cuales las moléculas de la especie blanqueadora están individualmente separadas unas de otras mediante su inclusión en los sitios del receptor del hospedador. Los hospedadores pueden ser por ejemplo cristales inorgánicos u orgánicos que tienen estructuras relativamente abiertas que proporcionan sitios que pueden estar ocupados por moléculas huésped, formando así los complejos hospedador-huésped. Ejemplos de hospedadores adecuados incluyen determinados clatratos o compuestos de inclusión, incluidos los clatratos de urea y las ciclodextrinas, especialmente las beta-ciclodextrinas. Los hospedadores son con máxima preferencia hidrosolubles, para permitir la liberación y dispersión eficaz de la especie blanqueadora al introducir los complejos de la especie blanqueadora del hospedador en un medio acuoso, tal como solución de lavado. Los clatratos de urea de la especie blanqueadora de diacilo y tetraacilo se han descrito tanto en WO 93/07086 como en WO 95/19132.

30

35

40

Existe necesidad de formas más flexibles que comprendan especies blanqueadoras de peróxido de diacilo y/o tetraacilo que tengan una estabilidad térmica, química y en el producto mejoradas. De forma adicional, existe necesidad de partículas que no se segreguen en los productos detergentes.

45

**Sumario de la invención**

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona una partícula blanqueadora que comprende al menos por encima de 50%, preferiblemente al menos por encima de 55%, más preferiblemente al menos por encima de 60% y especialmente preferido por encima de 65% en peso de las especies blanqueadoras de peróxido de diacilo y/o tetraacilo seleccionadas entre peróxidos de diacilo de la fórmula general:

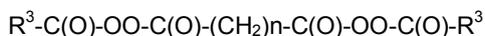
50



en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y R<sup>2</sup> representa un grupo alifático compatible con un resto de tipo peróxido, tal que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> contienen conjuntamente un total de 8 a 30 átomos de carbono; la especie blanqueadora de tipo peróxido de tetraacilo se selecciona de peróxidos de tetraacilo de la fórmula general:

55

60



en la que R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> y n representa un número entero de 2 a 12, y de 0,1% a 10% en peso del mismo de un inactivador de radicales seleccionado de ácido benzoico alcoxilado, una sal del mismo, o una mezcla de los mismos.

La especie blanqueadora de la partícula de la invención proporciona una excelente eliminación de manchas coloreadas de la vajilla/vajilla, cubertería y cristalería en un proceso de lavavajillas, así como evita los problemas de redeposición. Los

65

diferentes tipos de peróxidos de acilo tienen diferentes propiedades físicas y químicas. Los peróxidos de acilo que tienen grupos aromáticos, tal como el peróxido de dibenzoilo, suelen ser insolubles en agua, y aunque pueden proporcionar ventajas de eliminación de manchas pueden dejar residuos sobre los artículos lavados, en particular cuando las partículas de peróxido de acilo tienen un tamaño grande (400 µm - 700 µm). El estado de la técnica (US-A-5.763.378) prevé el uso de partículas de peróxido de diacilo que tiene un tamaño de partículas primario pequeño (inferior a 300 µm). Estas partículas primarias se incorporan a partículas secundarias de mayor tamaño. El nivel de sustancias activas de las partículas secundarias es bajo, debido a la presencia de material vehículo. Las partículas de la invención tienen un elevado nivel de especies blanqueadoras activas. Los peróxidos de acilo que tienen grupos aromáticos tienen habitualmente un punto de fusión superior y son más estables química y térmicamente que las que tienen grupos alifáticos. Las especies blanqueadoras de las partículas de la presente invención se funden habitualmente a la temperatura de lavado de la vajilla. Las especies blanqueadoras de las partículas de la invención son muy inestables y tienen una temperatura de fusión relativamente baja (54 °C - 55 °C) e incluso una temperatura de autodescomposición inferior.

En realizaciones preferidas, la especie blanqueadora se selecciona de peróxidos de diacilo en los que R1 y R2 son C8-C12 grupos alifáticos, más preferiblemente R1 y R2 son C11, es decir, peróxido de dilauroilo. El peróxido de dilauroilo proporciona una eliminación de manchas coloreadas excelente, concretamente las procedentes de sustratos plásticos, así como ventajas antiirredeposición.

La partícula blanqueadora comprende preferiblemente de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,1% a 7% y especialmente de 0,2% a 2% en peso de la partícula de inactivador de radicales, seleccionado de ácido benzoico alcoxilado, una sal del mismo o una mezcla de los mismos. Se ha descubierto sorprendentemente que un nivel de inactivador de radicales por encima de aproximadamente 10% puede afectar negativamente la estabilidad de la partícula blanqueadora. La partícula de la invención presenta un elevado nivel de estabilidad.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que existen tres mecanismos principales que afectan la estabilidad de la especie blanqueadora: descomposición térmica, descomposición inducida por radicales, e hidrólisis/perhidrólisis. Todas estas parecen generar radicales libres que contribuyen a la autodescomposición de las especies blanqueadoras. Se ha descubierto ahora que la presencia de inactivadores de radicales en la partícula blanqueadora contribuye a mejorar la estabilidad de la especie blanqueadora contenida en la partícula blanqueadora y de partícula blanqueadora en una composición detergente. La inestabilidad de la partícula blanqueadora contenida en una composición detergente puede, entre otros, generarse por la humedad libre, la alcalinidad, la acidez o la interacción con otros ingredientes, tales como: i) otros blanqueadores (por ejemplo, percarbonato); ii) tensioactivos, en particular tensioactivos alcoxilados; iii) cationes metálicos, que pueden formar parte de un catalizador del blanqueador o estar presentes en el detergente como contaminantes.

La partícula blanqueadora de la invención es de color blanco cuando está recién fabricada. Se ha observado que partícula puede volverse de color crema o incluso amarillo con el tiempo. Este cambio de color se puede evitar cuando se usa un ácido benzoico alcoxilado o sales del mismo y, en particular ácido 3,4,5- trimetoxibenzoico. Así, según la invención, la partícula blanqueadora comprende un ácido benzoico alcoxilado o sales del mismo.

Las composiciones detergentes, en particular las composiciones para lavavajillas, son habitualmente alcalinas, esto afecta negativamente la estabilidad de la partícula blanqueadora. Se ha descubierto que la presencia de un ácido mejora la estabilidad de una partícula blanqueadora en una composición detergente alcalina. Así, se proporciona una partícula blanqueadora que comprende al menos por encima de 50%, preferiblemente al menos por encima de 55%, más preferiblemente al menos por encima de 60% y especialmente preferido por encima de 65% en peso del mismo de la especie blanqueadora de peróxido de diacilo y/o tetraacilo descrita anteriormente en la presente memoria junto a un ácido. Preferiblemente, el ácido no debe ser perjudicial para la disolución de la partícula, más preferiblemente el ácido debe mejorar la disolución de la partícula. Para su uso en la presente invención, se prefiere el ácido cítrico, en particular el ácido cítrico anhidro.

Análogamente, la presencia de un álcali en la partícula blanqueadora debería mejorar su estabilidad en una composición detergente ácida.

Se ha descubierto que la estabilidad de la partícula blanqueadora se puede mejorar adicionalmente añadiendo un agente tamponador a la partícula. Así, en realizaciones preferidas, la partícula blanqueadora comprende un ácido y un agente tamponador, para resistir los cambios de pH en el interior de la partícula blanqueadora. Preferiblemente, el agente tamponador es la sal alcalina, más preferiblemente la sal sódica del ácido correspondiente. El agente tamponador preferido para su uso en la presente invención es el citrato trisódico.

En una realización muy preferida, la partícula de la invención comprende la especie blanqueadora, un inactivador de radicales, un ácido y un agente tamponador. Se ha descubierto que una partícula que tiene esta composición es muy estable, incluso en condiciones extremas.

La especie blanqueadora de la presente invención tiene habitualmente forma de escama, con una consistencia cerúlea, y no parece ser muy resistente desde el punto de vista mecánico. Para mejorar la manipulación y las propiedades mecánicas de la partícula, se puede añadir un agente reforzante a la partícula de la invención. El sílice es el agente reforzante preferido para su uso en la presente invención.

De forma adicional la partícula blanqueadora puede comprender un agente solubilizado, es decir, un agente que mejore la solubilidad de la partícula y, de esta forma, la dispersabilidad de la especie blanqueadora.

5 Según otro aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente o blanqueadora que comprende la partícula blanqueadora de la invención. En particular, la composición detergente es una composición detergente para lavavajillas.

10 Las manchas de color están causadas sobre todo por suciedades que contienen restos de tomate, tales como lasaña, manchas de caroteno, tales como zanahorias cocinadas (también conocidas como manchas de licopeno), salsa de curry y mezclas de los mismos. Estas manchas son especialmente difíciles de eliminar de las superficies hidrófobas, tales como plástico. La limpieza es más difícil en presencia de suciedad en el lavavajillas. Las composiciones capaces de eliminar las manchas de color en ausencia de otras manchas parecen no ser capaces de alcanzar un grado similar de eliminación en presencia de suciedad (tal como es el caso en una carga normal de lavavajillas), este efecto es más agudo en el caso de cargas de lavavajillas que contienen un alto nivel de suciedad grasienta/oleosa. Una eliminación de manchas satisfactoria puede no alcanzarse incluso con niveles relativamente altos de las especies blanqueadoras. Con las composiciones de la invención se obtiene una mayor eliminación de manchas de color.

15 También se proporciona un método para eliminar manchas de color de un sustrato hidrófobo, preferiblemente plástico, en un lavavajillas, usando las partículas de la invención. El método comprende la etapa de lavar el sustrato en un lavavajillas en presencia de la composición detergente o blanqueadora de la invención.

### 20 Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a una partícula blanqueadora que tiene un elevado nivel de determinadas especies de diacilo/tetraacilo/blanqueador. La partícula preferiblemente comprende un nivel bajo de inactivador de radicales. La partícula de la invención presenta estabilidad mejorada cuando se incluye en una composición detergente. La invención también abarca realizaciones en las que la partícula comprende un ácido, y la combinación de un ácido y un agente tamponador. Otros componentes opcionales de la partícula incluyen agentes reforzantes y agentes solubilizantes.

30 La partícula de la invención es especialmente adecuada para su introducción en composiciones detergentes, especialmente en composiciones detergentes para lavavajillas, proporcionando de esta forma una excelente retirada de suciedad debida a manchas coloreadas en utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería, en particular de sustratos plásticos. La partícula de la invención también es adecuada para usar en un detergente para lavado de ropa.

#### 35 *Especies blanqueadoras de tipo peróxido de diacilo y tetraacilo*

La especie blanqueadora de tipo peróxido de diacilo se selecciona de peróxidos de diacilo de la fórmula general:



40 en la que  $R^1$  representa un alquilo  $C_6-C_{18}$ , preferiblemente grupo alquilo  $C_6-C_{12}$  que contiene una cadena lineal de al menos 5 átomos de carbono y opcionalmente contiene uno o más sustituyentes (p. ej.  $-N^+(CH_3)_3$ ,  $-COOH$  ó  $-CN$ ) y/o uno o más restos intermedios (p. ej.  $-CONH-$  ó  $-CH=CH-$ ) interpolados entre átomos de carbono adyacentes del radical alquilo, y  $R^2$  representa un grupo alifático compatible con un resto peróxido, tal que  $R^1$  y  $R^2$  contienen conjuntamente un total de 8 a 30 átomos de carbono. En un aspecto preferido  $R^1$  y  $R^2$  son cadenas de alquilo  $C_6-C_{12}$  lineal no sustituido. Con máxima preferencia  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos. Los peróxidos de diacilo, en los que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo  $C_6-C_{12}$ , son especialmente preferidos.

La especie blanqueadora de tipo peróxido de tetraacilo se selecciona de peróxidos de tetraacilo de la fórmula general:



en los que  $R^3$  representa un alquilo  $C_1-C_9$ , preferiblemente grupo  $C_3 - C_7$ , y  $n$  representa un número entero de 2 a 12, preferiblemente de 4 a 10 inclusive.

55 Preferiblemente la especie blanqueadora es un peróxido de diacilo en el que  $R^1$  y  $R^2$  son ambos grupos alquilo  $C_6-C_{12}$  no sustituidos iguales o diferentes, los más preferidos para su uso en la presente invención son peróxido de diacilo en el que tanto  $R^1$  como  $R^2$  son  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  ó  $C_{11}$ . El peróxido de dilauroilo es especialmente preferido para su uso en la presente invención, en particular por su comportamiento en una operación lavavajillas.

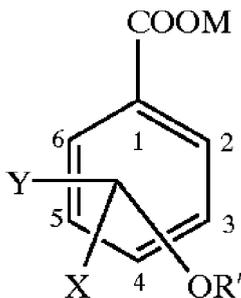
60 Preferiblemente, las especies blanqueadoras de la invención están en forma de escamas antes de que se introduzcan en la partícula blanqueadora. La partícula de la invención tiene un elevado nivel de especie blanqueadora, al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70% y especialmente al menos 80% en peso de la misma. La partícula preferiblemente comprende un bajo nivel (es decir, inferior a 10%, preferiblemente inferior a 5% en peso de la partícula) de materiales limpiadores inactivos, es decir, material que contribuye a la procesabilidad de la partícula pero que no tienen un papel en el proceso de limpieza, tales como materiales vehículo (por ejemplo, zeolitas, polietilenglicoles, y ceras).

65 Los peróxidos de acilo adecuados para usar en la partícula de la invención se han comercializado por Degussa.

*Inactivador de radicales*

Se cree que los inactivadores de radicales atrapan o inactivan los radicales formados a partir de la descomposición del enlace peróxido. Esto evitaría que el radical reaccionara adicionalmente o se propagara la formación de otro radical (descomposición autoacelerada). Los inactivadores de radicales contribuyen adicionalmente a la estabilidad de las composiciones detergentes cuando la partícula blanqueadora se introduce en las mismas. Se ha descubierto que la estabilidad de las composiciones detergentes durante el almacenamiento, que comprenden la partícula blanqueadora, es excelente.

Especialmente adecuado para usar en la partícula de la invención es un ácido benzoico alcoxilado o sales de los mismos que tienen la fórmula general:



en donde: los sustituyentes del anillo benceno X e Y se han seleccionado independientemente de --H, u --OR'; R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH<sub>3</sub>, y; M es hidrógeno, un catión o un resto catiónico. Preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, iones de metal alcalino e iones de metal alcalinotérreo. Más preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, sodio y potasio. Aún más preferiblemente, M es hidrógeno.

Dicho ácido benzoico alcoxilado o sal del mismo pueden ser un ácido benzoico monoalcoxílico o una sal del mismo, en el que en la anterior fórmula general, los sustituyentes del anillo bencénico X e Y son --H; R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH<sub>3</sub>, y; M es hidrógeno, un catión o un resto catiónico. Preferiblemente, dicho ácido monoalcoxi benzoico o una sal del mismo se seleccionan del grupo que consiste en ácidos o-metoxi benzoico/m-metoxi benzoico/p-metoxi benzoico, sales de los mismos y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, dicho ácido monoalcoxi benzoico o una sal del mismo es ácido m-metoxi benzoico (en donde el grupo metoxi está en la posición 3 en la fórmula anterior general) o una sal de los mismos.

Dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo puede ser un ácido benzoico dialcoxílico o una sal del mismo, en el que en la anterior fórmula general: el sustituyente del anillo bencénico X se selecciona de --H; el sustituyente del anillo bencénico Y es --OR'; R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH<sub>3</sub>, y; M es hidrógeno, un catión o un resto catiónico.

Dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo puede ser un ácido benzoico trialcoxílico o una sal del mismo, en el que en la anterior fórmula general: los sustituyentes del anillo bencénico Y y X son --OR'; R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH<sub>3</sub>, y; M es hidrógeno, un catión o un resto catiónico.

En una realización muy preferida de la presente invención dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo es un ácido trimetoxi benzoico o una sal del mismo (TMBA), en donde en la fórmula anterior general los sustituyentes del anillo bencénico Y y X son --OR; R' es --CH<sub>3</sub> y; M es hidrógeno, un catión o un resto catiónico. Preferiblemente, dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido 3,4,5- trimetoxi benzoico, una sal del mismo, ácido 2,3,4-trimetoxi benzoico, una sal del mismo, ácido 2,4,5-trimetoxi benzoico, una sal del mismo y una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo es el ácido 3,4,5- trimetoxi benzoico o una sal del mismo. Aún más preferiblemente, dicho ácido benzoico alcoxilado o la sal del mismo es el ácido 3,4,5- trimetoxi benzoico.

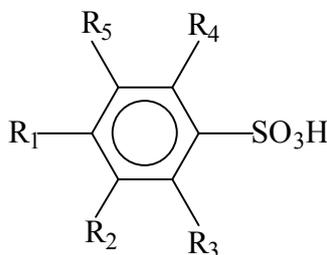
Los ácidos monoalcoxi benzoicos o sales de los mismos adecuados son comercializados por Aldrich, en particular el ácido m-metoxi benzoico es comercializado por Aldrich. Los ácidos trimetoxi benzoicos o sales de los mismos adecuados son comercializados por Aldrich y Merck.

*Ácido*

Los ácidos preferidos para su uso en la presente invención contienen ácidos orgánicos monocarboxílicos y policarboxílicos solubles en agua con de 2 a 6 átomos de carbono en la molécula y opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo. Los tipos adecuados incluyen ácidos alcanóicos, ácidos hidroxialcanóicos, ácidos poli(alquilcarboxílicos) y ácidos poli(hidroxialquilcarboxílicos). En la presente invención se prefieren los ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos que tienen un valor pKa referido a la primera fase de disociación (pKa<sub>1</sub>) de no más de aproximadamente 6. Estos ácidos incluyen, por ejemplo, ácido adípico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido málico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cítrico y mezclas de los mismos. El ácido cítrico es especialmente preferido para usar en la partícula de la invención.

En la presente memoria también se pueden usar ácidos inorgánicos y mezclas de ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos. Ejemplos de ácidos inorgánicos son los derivados del ácido sulfónico, ácido sulfámico (pKa=0,1), ácido clorhídrico (pKa<0), ácido nítrico (pKa<0), ácido fosfórico (pKa=2,1) y ácido sulfúrico (pKa=0,4). Los derivados adecuados del ácido sulfónico incluyen los ácidos alquilsulfónicos y los ácidos arilsulfónicos. Los ácidos alquilsulfónicos adecuados incluyen los ácidos alquil C1-C6 sulfónicos lineales o ramificados o mezclas de los mismos, tales como el ácido metanosulfónico (pKa=1,9) comercializado, p. ej., por Aldrich, William Blythe & Co. Ltd. o Elf. Atochem.

Los ácidos arilsulfónicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los de la fórmula:



en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son, cada uno, H o SO<sub>3</sub>H, o cadena alquílica C1 -C4 lineal o ramificada; o mezclas de los mismos, siendo el número total de cadenas alquílicas C1-C4 preferiblemente no más de 2.

Los ácidos arilsulfónicos preferidos para su uso en la invención son los que no comprenden ninguna cadena alquílica o solamente una cadena alquílica. En especial los ácidos arilsulfónicos adecuados para su uso en la presente invención son el ácido bencenosulfónico (pKa=0,7), el ácido toluenosulfónico y el ácido cumenosulfónico.

Preferiblemente, el ácido (o ácidos) se utiliza en su forma de hidratación menor, más preferiblemente en forma anhidra, por razones de estabilidad. Los ácidos débiles, es decir, ácidos con un pKa superior a 1, son preferidos para su uso en la presente invención.

El ácido cítrico en forma granulada es especialmente preferido para su uso en la presente invención, en particular el ácido cítrico anhidro que tiene un tamaño de partículas promedio (en peso) inferior a 300 μm, más preferiblemente inferior a 280 μm. Es especialmente preferido el ácido cítrico que tiene un tamaño de partículas promedio de 250 μm.

El ácido, si está presente en la partícula de la invención, se incorpora de forma típica a un nivel de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 15% y más preferiblemente de 1% a 12% en peso de la partícula.

*Agente tamponador*

Se ha descubierto que es muy ventajoso incluir en la partícula blanqueadora un agente tamponador de pH, preferiblemente citrato sódico, más preferiblemente citrato trisódico, que se puede usar junto con un ácido, preferiblemente ácido cítrico, para mitigar el desplazamiento de pH que se puede producir durante el almacenamiento de la partícula en una composición detergente.

Los tampones están compuestos habitualmente de ácidos y bases débiles, que no se ionizan por completo en solución. Una combinación de citrato sódico y ácido cítrico es el tampón preferido de la presente invención, debido a la presencia de tres grupos carbonilo, lo que da como resultado tres valores diferentes para el pKa.

El agente tamponador, si está presente en la partícula de la invención, se incorpora de forma típica a un nivel de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 15% y más preferiblemente de 1% a 12% en peso de la partícula.

*Agente reforzante*

La partícula de la invención puede también comprender agentes para mejorar las propiedades mecánicas de la partícula. Los agentes reforzantes se encuentran habitualmente en forma pulverulenta. Los ejemplos preferidos de agentes reforzantes son sílice, talco, tierra de diatomeas, quitosana, etc.

El agente reforzante, si está presente en la partícula de la invención, se incorpora de forma típica a un nivel de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,5% a aproximadamente 15% y más preferiblemente de 1% a 12% en peso de la partícula.

*Agente solubilizador*

Por "agente solubilizador" se entiende en la presente memoria un agente que mejora la solubilidad/dispersabilidad de las partículas que contienen especies blanqueadoras en la solución de lavado comparado con una partícula exenta del agente solubilizante. Por ejemplo, si un componente de la partícula es un agente solubilizante, esto se puede evaluar introduciendo un peso determinado de partículas con y sin el agente solubilizante, por ejemplo 1 gramo, en un determinado volumen de agua, por ejemplo 250 ml, a 40 °C. El agua se agita con, por ejemplo, un agitador magnético, a 250 rpm. Las dos soluciones (agua y partículas con y sin agente solubilizante) se filtran (mediante filtros idénticos) después de un determinado tiempo, por ejemplo 5 minutos, preferiblemente 1 minuto y aún más preferiblemente 30 segundos, los filtros se secan y se pesan; si el peso del filtro usado para filtrar la solución que comprende las partículas con el agente solubilizante es inferior a 5%, preferiblemente inferior a 10% y más preferiblemente inferior a 15% que el del filtro usado para filtrar la solución que comprende las partículas sin el agente solubilizante, se concluye que el agente se clasificaría como un agente solubilizante. El filtro se escoge teniendo en cuenta el tamaño de las partículas, el tamaño de abertura del filtro deberá ser menos del 5%, preferiblemente inferior al 10% y más preferiblemente menos del 15% del diámetro de las partículas ensayadas. La persona experta sabrá cómo escoger el filtro correcto para evaluar si un material se puede considerar un agente solubilizante.

Un material solubilizante también se puede definir como aquel que tiene una solubilidad en agua a 25 °C de al menos 20 gramos, preferiblemente 25 gramos y más preferiblemente 40 gramos por 100 gramos de agua.

Los ejemplos de agentes solubilizantes incluyen sales muy solubles en agua tales como citrato sódico deshidratado, carbonato de potasio, urea, acetato de sodio (anhidro), acetato de sodio trihidratado, sulfato de magnesio 7H<sub>2</sub>O, acetato de potasio y mezclas de los mismos. El agente solubilizante preferido para su uso en la presente invención es urea.

Un agente tamponador también puede actuar como agente solubilizante. El agente solubilizador, si está presente en la partícula de la invención, se incorpora de forma típica a un nivel de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,5 a aproximadamente 15% y más preferiblemente de 1% a 12% en peso de la partícula.

La presente invención también se refiere composiciones detergentes y blanqueadoras que comprenden las partículas blanqueadoras de diacilo y/o tetraacilo. Las composiciones son preferiblemente en forma sólida o de dosis unitaria, por ejemplo en forma de polvo, pastilla o bolsa pero también pueden ser en forma líquida. Las composiciones de tipo líquido incluyen formulaciones en las que el líquido no reacciona con la especie blanqueadora, como por ejemplo formulaciones anhidridas. Las composiciones detergentes son especialmente útiles para la eliminación de manchas de color de sustratos hidrófobos en un proceso de lavado automático de vajillas en presencia de altas cargas de suciedad. La composición blanqueadora puede usarse como aditivos, junto con otras composiciones detergentes o por sí sola.

Las composiciones detergente y composiciones de blanqueadoras en la presente memoria comprenden componentes tradicionales de detergencia. Las composiciones, especialmente las composiciones detergentes, generalmente estarán formadas de y comprenderán uno o más componentes activos de detergente que pueden seleccionarse de colorantes, agentes blanqueantes adicionales, tensioactivos, fuentes de alcalinidad, enzimas, agentes de protección contra la corrosión (p. ej. silicato sódico) y agentes disruptivos (en el caso de polvo, gránulos o pastillas). Los componentes detergentes muy preferidos incluyen un compuesto aditivo reforzante de la detergencia, una fuente de alcalinidad, un tensioactivo, una enzima y un agente blanqueante adicional. Preferiblemente, las composiciones de la invención comprenden un agente blanqueante adicional además del peróxido de diacilo y/o tetraacilo. Preferiblemente el agente blanqueante adicional es un percarbonato, en un nivel de aproximadamente 1% a aproximadamente 80% en peso de la composición, en el caso de una composición detergente el nivel es de aproximadamente 2% a aproximadamente 40%, más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 30% en peso de la composición.

*Tensioactivo co-blanqueador*

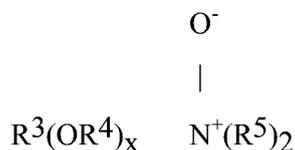
Las composiciones de la invención pueden comprender un "tensioactivo co-blanqueador" es decir, un tensioactivo que ayuda a la especie blanqueadora de diacilo y/o tetraacilo a realizar su función blanqueadora. Los tensioactivos de alcoholes etoxilados para su uso en la presente invención están prácticamente exentos de grupos alcoxi distintos de grupos etoxi.

El tensioactivo co-blanqueador puede ser un tensioactivo sencillo o una mezcla de tensioactivos, preferiblemente incluyendo uno o más tensioactivos co-blanqueadores con un punto de enturbiamiento superior a la temperatura de lavado, es decir, preferiblemente superior a 40 °C, más preferiblemente superior a 50 °C y aún más preferiblemente superior a 60 °C. "Punto de enturbiamiento", en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los

tensioactivos y mezclas de tensioactivos que es el resultado de que el tensioactivo se vuelva menos soluble a medida que aumenta la temperatura, en donde la temperatura a la cual se observa una segunda fase se conoce como el "punto de enturbiamiento" (véase KirkOthmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed., vol. 22, págs. 360-362).

- 5 Los tensioactivos co-blanqueadores preferidos para su uso en la presente invención incluyen productos de condensación de tipo alquilo etoxilado tanto lineales como ramificados de alcoholes alifáticos con un promedio de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, son adecuados para su uso en la presente invención. La cadena alquílica de los alcoholes alifáticos generalmente contiene de 6 a 15, preferiblemente de 8 a 14, átomos de carbono. Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes con un grupo alquilo que contiene de 8 a 13
- 10 átomos de carbono con un promedio de 6 a 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 75%, del tensioactivo es un alcohol primario etoxilado de cadena lineal. También es preferido que el HLB (balance hidrófilo-lipófilo) del tensioactivo sea inferior a 18, preferiblemente inferior a 15 y aún más preferiblemente inferior a 14. Preferiblemente, el tensioactivo está prácticamente exento de grupos propoxilo. Los productos comerciales de uso en la presente invención incluyen la serie Lutensol<sup>®</sup>TO, oxo alcohol C13 etoxilado, comercializado por
- 15 BASF, siendo especialmente adecuado para su uso en la presente invención Lutensol<sup>®</sup>TO7.

Los tensioactivos de tipo óxido de amina también son útiles en la presente invención e incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:



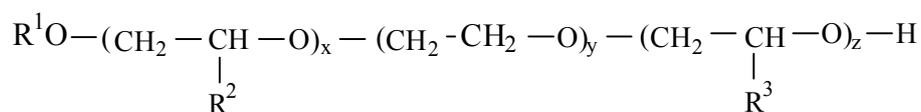
- 20 en donde R<sup>3</sup> se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R<sup>4</sup> es un grupo alquilenilo o hidroxialquilenilo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o
- 25 mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R<sup>5</sup> es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Los grupos R<sup>5</sup> pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

- 30 Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen, en particular, óxidos de alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-dimetilamina y óxidos de alcoxi etil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-dihidroxi-etil-amina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxi-etil)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-hidroxi-octadecilamina.
- 35 Se prefieren el óxido de alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> dimetilamina y el óxido de acilamidoalquil C<sub>10-18</sub> dimetilamina.

#### Supresor de las jabonaduras

- 40 Las composiciones de la invención pueden comprender supresores de jabonaduras. Los tensioactivos para usar como supresores de las jabonaduras son preferiblemente tensioactivos no iónicos que tienen un punto de enturbiamiento bajo. En la presente memoria, un tensioactivo no iónico de "punto de enturbiamiento bajo" se define como un ingrediente de sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento inferior a °C, preferiblemente inferior a 20 °C, e incluso más preferiblemente inferior a 10 °C y con máxima preferencia inferior a 7,5 °C. Los tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo típicos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente derivados etoxilados de alcohol primario, y polímeros de bloques inversos de polioxiopropileno/polioxi-etileno/polioxiopropileno (PO/EO/PO). Estos tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo incluyen asimismo, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Poly-Tergent<sup>®</sup> SLF18 de Olin Corporation) y poli(alcoholes oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., la serie Poly-Tergent<sup>®</sup> SLF18B de tensioactivos no iónicos de Olin Corporation, como se describe, por ejemplo, en US-A-5.576.281).

- 50 Otros tensioactivos de punto de enturbiamiento bajo adecuados son los supresores de las jabonaduras polioxi-alquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



- 55 en donde R<sup>1</sup> es un hidrocarburo alquilo lineal que tiene un promedio de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un hidrocarburo alquilo lineal de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un hidrocarburo alquilo lineal de 1 a 4 átomos de carbono, x es un número entero de 1 a 6, y es un número entero de 4 a 15 y z es un número entero de 4 a 25.

Otros tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo son los polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



en donde  $R_I$  se selecciona del grupo compuesto por radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, alifáticos o aromáticos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono;  $R_{II}$  puede ser igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquileo  $C_2$  a  $C_7$  ramificado o lineal en cualquier molécula;  $n$  es un número de 1 a 30; y  $R_{III}$  se selecciona del grupo compuesto por:

- (i) un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 4 a 8 elementos que contiene de 1 a 3 heteroátomos; y
  - (ii) radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono;
- (b) con la condición de que cuando  $R^2$  es (ii) entonces: (A) al menos uno de  $R^1$  es diferente a alquileo  $C_2$  a  $C_3$ ; o (B)  $R^2$  tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y con la condición adicional de que cuando  $R^2$  tiene de 8 a 18 átomos de carbono,  $R$  es diferente a alquilo  $C_1$  a  $C_5$ .

Si se usan supresores de las jabonaduras no iónicos, se usan preferiblemente a un nivel de 5% a 40%, preferiblemente de 8% a 35% y más preferiblemente de 10% a 25% en peso de la composición.

El tensioactivo co-blanqueador, cuando se utiliza, se usa preferiblemente en las composiciones de la invención a un nivel de 2% a 30%, más preferiblemente de 4% a 25% y aún más preferiblemente de 3% a 20% en peso de la composición. También se prefiere que los alcoholes etoxilados, los tensioactivos de tipo óxido de amina y las mezclas de los mismos estén a un nivel de al menos 2%, más preferiblemente 3% en peso de la composición. En realizaciones preferidas los alcoholes etoxilados están a un nivel superior a 3%, más preferiblemente superior a 4% en peso de la composición.

**Ejemplos** (no están de acuerdo con la presente invención)

BHT, sulfato de sodio, citrato sódico se molturaron hasta tener un tamaño de partículas inferior a 250  $\mu m$ . El tamaño de partículas del peróxido de laurilo fue inferior a 450  $\mu m$ . Los gránulos que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 se prepararon por compactación de las composiciones A a D.

	A (% en peso)	B (% en peso)	C (% en peso)	D (% en peso)
Peróxido de dilaurilo	98,25	79	79	79
BHT	0,75	1	1	1
Sulfato sódico		10		
Citrato de sodio		10	10	10
Ácido cítrico			10	10
Sílice	1			

Tabla 1

## REIVINDICACIONES

1. Una partícula blanqueadora que comprende:
- 5 i) al menos por encima de 50% en peso de la misma de especies blanqueadoras de peróxido de diacilo y/o tetraacilo seleccionadas de los peróxidos de diacilo de la fórmula general:
- $$R^1-C(O)-OO-(O)C-R^2$$
- 10 en la que  $R^1$  representa un grupo alquilo  $C_6-C_{18}$  y  $R^2$  representa un grupo alifático compatible con un resto de tipo peróxido, tal que  $R^1$  y  $R^2$  contienen conjuntamente un total de 8 a 30 átomos de carbono; las especies blanqueadoras de tipo peróxido de tetraacilo se seleccionan de peróxidos de tetraacilo de la fórmula general:
- $$R^3-C(O)-OO-C(O)-(CH_2)_n-C(O)-OO-C(O)-R^3$$
- 15 en la cual  $R^3$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_9$  y  $n$  representa un número entero de 2 a 12; y
- 20 ii) de 0,1% a 10% en peso de la misma de un inactivador de radicales, en donde el inactivador de radicales se selecciona de ácido benzoico alcoxlado, una sal del mismo o una mezcla de los mismos.
2. Una partícula blanqueadora según la reivindicación 1, en donde la especie blanqueadora se selecciona de peróxidos de diacilo en los que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alifáticos  $C_8-C_{12}$ .
- 25 3. Una partícula blanqueadora según la reivindicación 1 ó 2, que comprende un ácido.
4. Una partícula blanqueadora según la reivindicación 3, que comprende un agente tamponador.
5. Una partícula blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente de refuerzo.
- 30 6. Una partícula blanqueadora según la reivindicación 5, en donde el nivel de agente de refuerzo es inferior a 10% en peso de la partícula.
- 35 7. Una partícula blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente solubilizador.
8. Una composición detergente o blanqueadora, que comprende una partícula blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 9. Un método para eliminar manchas coloreadas de un sustrato hidrófobo en un lavavajillas que comprende la etapa de lavar el sustrato en presencia de una composición detergente o blanqueadora según la reivindicación 8.