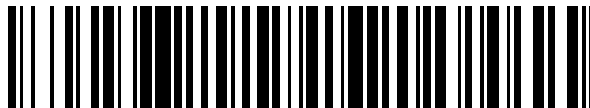


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 152**

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 06112851 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1847590**

54 Título: **Procedimiento para producir partículas blanqueadoras**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2013

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA
CINCINNATI, OHIO 45202, US**

72 Inventor/es:

**SOMERVILLE ROBERTS, NIGEL PATRICK;
ELLIS, JULIE y
GRAHAM, CHRISTOPHER CHARLES**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 427 152 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

Procedimiento para producir partículas blanqueadoras

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar gránulos blanqueadores que comprenden una especie blanqueadora de peróxido de diacilo y/o tetraacilo. El proceso no altera la estabilidad de la especie blanqueadora de peróxido y produce gránulos exentos de polvo con una capacidad de blanqueo, estabilidad y compatibilidad con la formulación excelente, en particular con composiciones detergentes.

10

Antecedentes de la invención

Un problema descubierto en el campo del lavado de vajillas 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 a 1 gramo/cm³. Los componentes hidrófobos incluyen el aceite hidrocarbonado y el aceite comestible. El aceite de parafina es el componente hidrófobo preferido.

20

25

30

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.

35

40

45

Existe la necesidad de procesos menos complejos para introducir especies blanqueadoras de diacilo y tetraacilo dentro de detergentes.

50

Algunos blanqueadores, en particular algunos peróxidos de acilo, están comercializados en forma de escamas y por tanto pueden dar lugar a problemas de separación cuando se incluyen en composiciones detergentes granuladas. Esto puede dar como resultado una importante variabilidad en el blanqueo del producto y afectar al rendimiento del producto.

55

Algunos peróxidos de acilo tienen una consistencia cerúlea y tienden a ser pegajosos lo que los convierte en no deseables para usar en composiciones detergentes sólidas debido a que pueden ocasionar problemas de aglomeración afectando negativamente la fluidez y la disolución del detergente.

60

Una complicación adicional cuando se trata con blanqueadores, en particular algunos peróxidos de acilo, es que se pueden degradar térmicamente a bajas temperaturas, haciendo por tanto que su manipulación y procesamiento sean complejos.

65

El objeto de esta invención es proporcionar un blanqueador, en particular un blanqueador de peróxido, en una forma adecuada para introducirlo en un detergente, en particular en un detergente granular. Además, el blanqueador deberá tener una buena estabilidad.

Sumario de la invención

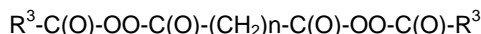
Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar gránulos blanqueadores. El proceso comprende la etapa de granular por vía seca, mediante compactación, un blanqueador seleccionado del grupo de peróxidos de acilo definidos más adelante en la presente memoria. El proceso no afecta la estabilidad térmica del blanqueador y produce gránulos con una estabilidad y fluidez mejoradas cuando se usan en composiciones detergentes.

El proceso preferiblemente no aumenta la temperatura del blanqueador por encima de su temperatura de autodescomposición. Preferiblemente, la temperatura del blanqueador durante el proceso es inferior a aproximadamente 50 °C, más preferiblemente inferior a aproximadamente 40 °C y especialmente inferior a aproximadamente 35 °C.

El blanqueador usado en el proceso de la invención se selecciona del grupo que consiste en peróxido de diacilo, peróxido de tetraacilo y mezclas de los mismos, seleccionado entre peróxidos de diacilo con la fórmula general:



en la que R¹ representa un grupo alquilo C₆-C₁₈ y R² representa un grupo alifático compatible con un resto de tipo peróxido, tal que R¹ y R² contienen conjuntamente un total de 8 a 30 átomos de carbono; el peróxido de tetraacilo se selecciona de peróxidos de tetraacilo con la fórmula general:



en la cual R³ representa un grupo alquilo C₁-C₉ y n representa un número entero de 2 a 12.

En realizaciones preferidas, el blanqueador 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. Los peróxido de dilauroilo proporcionan una eliminación de manchas coloreadas excelente, concretamente las procedentes de sustratos plásticos, así como ventajas antirredeposición.

En realizaciones preferidas, los gránulos blanqueadores comprenden al menos más de aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos más de aproximadamente 65%, especialmente al menos más de aproximadamente 70% en peso del mismo. El proceso de la invención es adecuado para gránulos con un elevado nivel de blanqueador. Los gránulos con al menos aproximadamente 65%, preferiblemente aproximadamente 75% y más preferiblemente incluso con al menos aproximadamente 90% de blanqueador se pueden fabricar con el proceso de la invención. El proceso de la invención no requiere la presencia de vehículos o aglutinantes, aumentando la eficacia del gránulo y simplificando el proceso y el coste de fabricación de la partícula.

En realizaciones en las que sea necesaria una elevada dispersabilidad del blanqueador, el gránulo de blanqueador comprende un elevado nivel de agente solubilizante (es decir, por encima de aproximadamente 30%, preferiblemente por encima de aproximadamente 40% y aún más preferiblemente por encima de aproximadamente 50%). El agente solubilizante preferido para estas realizaciones es la urea.

La operación de granulación por vía seca para su uso en la presente invención es la compactación, preferiblemente compactación mediante rodillos. La compactación mediante rodillos no parece afectar negativamente la estabilidad del peróxido de acilo usado en la presente memoria. Otras formas de compactación incluyen formación de comprimidos, extrusión, etc. Preferiblemente, el producto obtenido a partir del proceso de granulación por vía seca se somete a una operación de reducción de tamaño. Los gránulos que tienen un tamaño de partículas en el intervalo de aproximadamente 500 μm a aproximadamente 1,4 mm no parecen ocasionar problemas de segregación en composiciones detergentes en polvo. Preferiblemente, los rodillos de la compactadora de rodillo están recubiertos con un material inerte. Los materiales inertes preferidos para su uso en la presente invención incluyen polímeros, en particular el caucho. Los cilindros de metal pueden interactuar negativamente con el peróxido de acilo, y se puede decir algo parecido del equipo usado para la reducción de tamaño.

Se prefiere utilizar un agente refrigerante durante la granulación por vía seca, en particular durante la compactación con rodillos. Los agentes refrigerantes preferidos para su uso en la presente invención son aire enfriado, es decir, aire por debajo de 10 °C, preferiblemente por debajo de 5 °C, nitrógeno líquido o agua de refrigeración (es decir, agua por debajo de 10 °C, preferiblemente por debajo de 5 °C) pasada por debajo de los rodillos. Un agente refrigerante contribuye además a la estabilidad del gránulo.

La estabilidad de los gránulos producidos según el proceso de la invención se puede mejorar adicionalmente agregando un agente de estabilidad. Así, las realizaciones preferidas incluyen la etapa de mezclar el blanqueador y el agente de estabilidad y granulando por vía seca la mezcla resultante. Los agentes de estabilidad preferidos para su uso en la

presente invención incluyen inactivadores de radicales, agentes tamponadores de ácidos, quelantes, y mezclas de los mismos.

El gránulo blanqueador comprende preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% y especialmente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2% en peso de la partícula de inactivador de radicales. Se ha descubierto sorprendentemente que un nivel de inactivador de radicales por encima de aproximadamente 5% puede afectar negativamente la estabilidad de la partícula blanqueadora. Las partículas que comprenden un inactivador de radicales presentan un elevado nivel de estabilidad.

Descripción detallada de la invención

La presente invención abarca un proceso para fabricar gránulos blanqueadores que comprenden determinado blanqueador de peróxido de acilo, usando granulación por vía seca realizada mediante compactación. El proceso es menos complejo y más flexible (en lo que respecta a la composición de partículas) que otros procesos conocidos en la técnica, tales como los procesos para fabricar clastratos. El proceso da lugar a gránulos blanqueadores que tienen una estabilidad mejorada por sí mismos, así como productos.

Muchos de los procesos de granulación usados en el campo de la detergencia se pueden clasificar como procesos "húmedos" o "calientes". Utilizan un material en forma líquida como aglutinante de materiales sólidos. El líquido es habitualmente un líquido acuoso o un material en forma fundida. Los procesos de granulación que implican líquidos acuosos pueden necesitar una etapa de secado que habitualmente implica someter el producto a una temperatura elevada. Los procesos de granulación que implican materiales en forma fundida requieren el contacto de los materiales sólidos y fundidos. Estos tipos de procesos no son adecuados para materiales térmicamente inestables como el blanqueador de peróxido de acilo del proceso de la invención.

El proceso de la invención no implica el uso de temperaturas elevadas, esto es básico dada la inestabilidad térmica del blanqueador usado en la presente memoria. Preferiblemente, el proceso de la invención se lleva a cabo a temperaturas inferiores a aproximadamente 50 °C, más preferiblemente inferiores a aproximadamente 40 °C y especialmente inferiores a aproximadamente 30 °C. Preferiblemente, el proceso de la invención no requiere una etapa de calentamiento. También se prefiere que el proceso de la invención no implique un aumento de temperatura del peróxido de acilo superior a aproximadamente 20 °C, más preferiblemente superior a aproximadamente 10 °C.

Los gránulos del proceso de la invención pueden contener solo el blanqueador o el blanqueador junto con el resto de componentes sólidos, por ejemplo, los agentes de estabilización y/o auxiliares del proceso. Si los gránulos contienen blanqueadores y otros componentes sólidos, el blanqueador y el resto de componentes sólidos preferiblemente se mezclan previamente para formar una mezcla homogénea, preferiblemente el mezclado se realiza en una unidad de mezclado (p. ej. mezclador tipo reja de arado, mezclador de tambor de volteo, KM Lodige, etc), la unidad de mezclado puede tener instalaciones de molienda para mejorar el grado de mezcla de los componentes sólidos con el blanqueador. De forma alternativa, el blanqueador y el resto de componentes sólidos se pueden alimentar directamente a la unidad de compactación. En una segunda etapa, el blanqueador, (en el caso de gránulos blanqueadores exclusivamente) o la mezcla se comprime para dar partículas relativamente grandes. Los dispositivos adecuados a este fin incluyen los compactadores de rodillos. A continuación, los compactos se someten a trituración, y se Trituran hasta el tamaño de partículas deseado. El material que tiene un tamaño de partículas fuera de los límites deseados se separa y se devuelve al compactador junto con blanqueador/mezcla nuevos para su compactación.

El equipo adecuado para su uso en la presente invención incluye el compactador de rodillos Chilsonator[®] Roll, concretamente el Modelo IR520. El material a compactar se fuerza entre un rodillo fijo y uno flotante cargado hidráulicamente para formar una "oblea" u hoja densificada de material. La fuerza hidráulica aplicada al cilindro flotante se puede ajustar para variar la dureza y densidad aparente del gránulo resultante. El compactador de rodillos Fitzpatrick Chilsonator[®] va provisto con un sistema de tornillo horizontal y vertical para alimentación, de forma que la dosificación se pueden controlar independientemente de la fuerza de precompresión. En muchos casos, el Chilsonator[®] puede complementarse con un molino para reducir el tamaño del material compactado y, en algunos casos, equipo para recircular y tamizar las partículas finas y gruesas.

La presión de compactación necesaria varía dependiendo de las propiedades deseadas del compacto resultante. Las presiones preferidas a utilizar en la presente memoria se encuentran en un intervalo de aproximadamente 340 Kilopascales a aproximadamente 20.500 Kilopascales, preferiblemente de aproximadamente 700 Kilopascales a aproximadamente 17.000 Kilopascales y con máxima preferencia de aproximadamente 10.000 Kilopascales a aproximadamente 14.000 Kilopascales.

Otra compactadora de rodillos adecuada para su uso en la presente invención es el equipo Pharmapaktor L 200/50 P, suministrada por Hosokawa Bepex GmbH.

El proceso de la invención permite la presencia no solamente del blanqueador, también la de otros materiales tales como un agente de estabilidad, un agente de refuerzo y un agente de solubilización. Los agentes de estabilidad preferidos incluyen: inactivadores de radicales, ácido, agente tamponador, un quelante, y mezclas de los mismos.

5 *Inactivador de radicales*

10 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 el gránulo blanqueador se introduce en las mismas. Se ha descubierto que la estabilidad de las composiciones detergentes durante el almacenamiento, que comprenden el gránulo de la invención, es excelente.

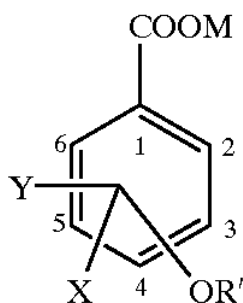
15 El gránulo blanqueador comprende preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 7% y especialmente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2% en peso de la partícula de inactivador de radicales. Se ha descubierto sorprendentemente que un nivel de inactivador de radicales por encima de aproximadamente 10% puede afectar negativamente la estabilidad del gránulo blanqueador. El gránulo de la invención presenta un elevado nivel de estabilidad.

20 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que existen tres mecanismos principales que afectan la estabilidad de la especie blanqueadora de acilo: 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 el gránulo blanqueador contribuye a mejorar la estabilidad de la especie blanqueadora contenida en el gránulo y la del gránulo en la composiciones detergentes. La inestabilidad del gránulo blanqueador contenido en una composición detergente puede, entre otros, generarse por la humedad libre, la alcalinidad, la acidez, y 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, etc.

35 El gránulo blanqueador obtenido según el proceso de la invención es blanco cuando está recién fabricado. Se ha observado que el gránulo puede volverse de color blancuzco 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 una realización preferida de la invención, el gránulo blanqueador comprende un ácido benzoico alcoxilado o sales del mismo.

40 Los inactivadores de radicales adecuados para usar en la presente invención incluyen monohidroxibencenos y dihidroxibencenos y derivados de los mismos, alquilcarboxilatos y arilcarboxilatos y mezclas de los mismos. Los inactivadores de radicales preferidos para uso en la presente invención incluyen di-terc-butil hidroxitolueno (BHT), p-hidroxi-tolueno, hidroquinona (HQ), di-terc-butilo hidroquinona (DTBHQ), mono terc-butilhidroquinona (MTBHQ), terc-butilo-hidroxi anisol (BHA), p-hidroxi-anisol, ácido benzoico, ácido 2,5-dihidroxi ácido benzoico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, ácido toluico, catecol, t-butilcatecol, 4-alil-catecol, 4-acetil-catecol, 2-metoxi-fenol, 2-etoxi-fenol, 2-metoxi-4-(2-propenil)fenol, 3,4-dihidroxi benzaldehído, 2,3-dihidroxi benzaldehído, bencilamina, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, terc-butilo-hidroxi-anilina, p-hidroxi anilina, así como n-propilo-galato. El di-terc-butil hidroxitolueno es de uso muy preferido en la presente invención y es comercializado, por ejemplo, por SHELL con el nombre registrado IONOL CP[®], y/o el terc-butil hidroxianisol y/o el galato de propilo.

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



55 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 C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente R'

se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C₁ a C₅ lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH₃, 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 C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C₁ a C₅ lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH₃, 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 C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C₁ a C₅ lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH₃, 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 X e Y son --OR'; R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente R' se selecciona, independientemente entre sí, de cadenas de alquilo C₁ a C₅ lineal o ramificado, más preferiblemente R' es --CH₃, 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 X e Y son --OR'; R' es --CH₃, 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.

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

Ácido

Las composiciones detergentes, en particular las composiciones para lavavajillas, son habitualmente alcalinas, esto afecta negativamente la estabilidad del gránulo blanqueador. Se ha descubierto que la presencia de un ácido en el gránulo mejora su estabilidad en una composición detergente alcalina. Preferiblemente, el ácido no debe ser perjudicial para la disolución/dispersión del gránulo, más preferiblemente el ácido debe mejorar la disolución/dispersión del gránulo. Para su uso en la presente invención, se prefiere el ácido cítrico, en particular el ácido cítrico anhidro.

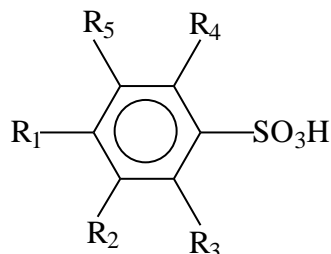
Análogamente, la presencia de un álcali en la partícula blanqueadora debería mejorar su estabilidad en una composición detergente ácida.

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 alcanoicos, ácidos hidroxialcanoicos, 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 (pKa₁) 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 ($pK_a=1,9$) comercializado, p. ej., por Aldrich, William Blythe & Co. Ltd. o Elf. Atochem.

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



10 en el que R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno H o SO_3H , o una 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.

15 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 ($pK_a=0,7$), el ácido toluenosulfónico y el ácido cumenosulfónico.

20 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 pK_a superior a aproximadamente 1, son preferidos para su uso en la presente invención.

25 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 aproximadamente 300 μm , más preferiblemente inferior a 280 μm . Es especialmente preferido el ácido cítrico que tiene un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 250 μm .

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

30 *Agente tamponador*

35 Se ha descubierto que es muy ventajoso incluir en el gránulo blanqueador 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 del gránulo en una composición detergente.

40 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 pK_a .

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

45 En una realización muy preferida, el gránulo obtenido según el proceso de la invención comprende el peróxido de acilo, un inactivador de radicales, un ácido y un agente tamponador. Se ha descubierto que un gránulo que tiene esta composición es muy estable, incluso en condiciones extremas.

50 *Agente reforzante*

55 El blanqueador usado en el proceso de la invención tiene habitualmente forma de escama, tiene consistencia cerúlea, no parece ser muy resistente desde el punto de vista mecánico. Para reducir la inversión en equipo de compactación y mejorar la capacidad de manipulación y las propiedades mecánicas del gránulo, se puede agregar un agente reforzante durante el proceso de la invención. El sílice es el agente reforzante preferido para su uso en la presente invención. 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 el gránulo de la invención, se incorpora de forma típica a un nivel de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% y más preferiblemente de aproximadamente 0,8% a aproximadamente 4% en peso de la partícula.

5

Agente solubilizante

Por “agente solubilizante” se entiende en la presente memoria un agente que mejora la solubilidad/dispersabilidad de los gránulos en la solución de lavado comparado con una partícula exenta del agente solubilizante. Por ejemplo, si un componente del gránulo es un agente solubilizante, esto se puede evaluar introduciendo un peso determinado de gránulos 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 gránulos 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 el residuo se separa y pesa, si el peso del residuo de la solución que comprende los gránulos con el agente solubilizante es inferior a 5%, preferiblemente inferior a 10% y más preferiblemente inferior a 15% que el peso del residuo de la solución que comprende los gránulos 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 los gránulos, el tamaño de abertura del filtro deberá ser menos del 5%, preferiblemente inferior al 10% y más preferiblemente menos del 15% del diámetro de los gránulos ensayados. La persona experta sabrá cómo escoger el filtro correcto para evaluar si un material se puede considerar un agente solubilizante.

25

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.

25

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 7H₂O, acetato de potasio y mezclas de los mismos. El agente solubilizante preferido para su uso en la presente invención es urea.

30

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

35

La presente invención también se refiere composiciones detergentes y blanqueadoras, y que comprenden el gránulo blanqueador 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 de blanqueo, como por ejemplo formulaciones anhídras. 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 de blanqueo puede usarse como aditivos, junto con otras composiciones detergentes o por sí sola.

40

Las composiciones detergente y composiciones de blanqueo 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 de blanqueo 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 blanqueador adicional. Preferiblemente, las composiciones de la invención comprenden un agente blanqueador adicional además del peróxido de diacilo y/o tetraacilo. Preferiblemente el agente blanqueador 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.

55

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 acilo 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.

60

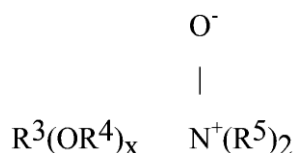
El tensioactivo co-blanqueador puede ser un tensioactivo sencillo o una mezcla de tensioactivos, preferiblemente incluyendo uno o más tensioactivos co-blanqueadores con un punto de enturbiamiento superior a la temperatura de

65

lavado, es decir, preferiblemente superior a aproximadamente 40 °C, más preferiblemente superior a aproximadamente 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).

Los 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 aproximadamente 4 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y son adecuados para su uso en la presente invención. La cadena alquílica de los alcoholes alifáticos generalmente contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 15, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14, átomos de carbono. Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 13 átomos de carbono con una media de aproximadamente 6 a aproximadamente 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 aproximadamente 18, preferiblemente inferior a aproximadamente 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®TO, oxo alcohol C13 etoxilado, comercializado por BASF, siendo especialmente adecuado para su uso en la presente invención Lutensol®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:



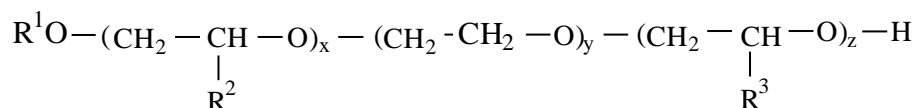
en donde R³ se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R⁴ es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R⁵ 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 R⁵ pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen, en particular, óxidos de alquil C₁₀-C₁₈-dimetilamina y óxidos de alcoxi etil C₈-C₁₈-dihidroxietil-amina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)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-hidroxiocetadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C₁₀-C₁₈ dimetilamina y el óxido de acilamidoalquil C₁₀₋₁₈ dimetilamina.

Supresor de las jabonaduras

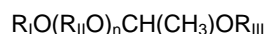
Las composiciones de la invención pueden comprender supresores de las jabonaduras. Los tensioactivos para usar como supresores de las jabonaduras son preferiblemente tensioactivos no iónicos que tienen un punto de enturbiamiento bajo. En la presente memoria, un tensioactivo no iónico con “punto de enturbiamiento bajo” se define como un ingrediente de un sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento de menos de 30 °C, preferiblemente de menos de aproximadamente 20 °C e incluso más preferiblemente de menos de aproximadamente 10 °C y con máxima preferencia de menos de aproximadamente 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 polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Estos tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo incluyen asimismo, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Poly-Tergent® SLF18 de Olin Corporation) y poli(alcoholes oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., la serie Poly-Tergent® SLF18B de tensioactivos no iónicos de Olin Corporation, como se describe, por ejemplo, en US-A-5.576.281).

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



en donde R¹ es un hidrocarburo alquílico lineal que tiene un promedio de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R² es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R³ es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, y es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 y z es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 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 que consiste en radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, alifáticos o aromáticos que tienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono; R_{II} puede ser igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquileo C₂ a C₇ ramificado o lineal en cualquier molécula; n es un número de 1 a aproximadamente 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 R² es (ii) entonces: (A) al menos uno de R¹ es diferente a alquileo C₂ a C₃; o (B) R² tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y con la condición adicional de que cuando R² tiene de 8 a 18 átomos de carbono, R es diferente a alquilo C₁ a C₅.

Si se usan supresores de las jabonaduras no iónicos, se usan preferiblemente a un nivel de aproximadamente 5% a aproximadamente 40%, preferiblemente de aproximadamente 8% a aproximadamente 35% y más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 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 aproximadamente 2% a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 25% y aún más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 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 aproximadamente 2%, más preferiblemente aproximadamente 3% en peso de la composición. En realizaciones preferidas los alcoholes etoxilados están a un nivel superior a aproximadamente 3%, más preferiblemente superior a aproximadamente 4% en peso de la composición.

Ejemplos

	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

Los gránulos que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 se fabricaron con una compactadora de rodillo Pharmapaktor L 200/50P (comercializada por Hosokawa Bepex GmbH). Los cilindros tienen un perfil cóncavo/cilíndrico (perfil WP 12) y una anchura de trabajo de 5 cm.

El BHT, sulfato de sodio, citrato sódico y ácido cítrico se trituraron por separado hasta un tamaño de partículas promedio, en peso de los mismos, o inferior a aproximadamente 250 µm. El BHT se trituró en un molino de rotor con estátor en presencia de nitrógeno líquido para controlar el aumento de temperatura durante la molienda. El material

pretriturado se mezcló con peróxido de dilaurilo en un mezclador de tambor volteador para producir las composiciones A a D.

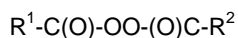
5 La composición A se alimentó a la compactadora de rodillo mediante un alimentador de tornillo a una velocidad de aproximadamente 100 min^{-1} , la mezcla se compactó, con una fuerza de presión de aproximadamente 9 KN y una velocidad de rodillos de aproximadamente 10 min^{-1} para producir escamas, a continuación las escamas se transfirieron a un triturador de escamas (FC 200 con una malla de alambre de 1,5 mm) con el fin de reducir el tamaño de partícula. A continuación, pasaron por un tamiz de producto que separa las partículas finas del producto que tiene el tamaño de partículas deseado (tamiz de vibración que separa partículas finas de los gránulos a $500 \mu\text{m}$). Las partículas finas se pueden recircular al alimentador de tornillo. Los gránulos obtenidos tienen un tamaño de partículas entre 0,5 mm y 1,5 mm. Los gránulos muestran buena fluidez.

10 Análogamente, se granularon las composiciones B a D. Los gránulos resultantes presentan buena fluidez y buena estabilidad.

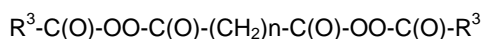
15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para fabricar gránulos blanqueadores que comprende un blanqueador seleccionado del grupo de peróxido de diacilo, peróxido de tetraacilo y mezclas de los mismos, seleccionados de peróxidos de diacilo de la fórmula general:



- 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; seleccionándose el peróxido de tetraacilo de peróxidos de tetraacilo de la fórmula general:



- 15 en la que R^3 representa un grupo alquilo C_1-C_9 y n representa un número entero de 2 a 12, en donde el proceso comprende la etapa de granular por vía seca el peróxido de diacilo y/o tetraacilo **y la granulación con secado se lleva a cabo mediante compactación.**

- 20 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el blanqueador es un peróxido de diacilo en el que R^1 y R^2 son grupos alifáticos C_8-C_{12} .
3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos blanqueadores comprenden más de aproximadamente 50% de blanqueador en peso de los gránulos.
- 25 4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la granulación por vía seca se realiza mediante compactación con rodillos.
- 30 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de reducción de tamaños.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos blanqueadores comprenden un agente de estabilidad y el proceso comprende la etapa de mezclar el blanqueador y el agente estabilizante y granular por vía seca la mezcla resultante.
- 35 7. Un proceso según la reivindicación 5, en el que el agente estabilizante tiene un tamaño de partículas promedio inferior a aproximadamente 300 μm .
- 40 8. Un proceso según la reivindicación 5 ó 6, en el que el agente estabilizante se selecciona del grupo que consiste en: inactivadores de radicales, ácido, agente tamponador, quelante, y mezclas de los mismos.
9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que los gránulos comprenden de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% de inactivador de radicales en peso del mismo.