

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 541**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2005 E 05778930 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1791939**

54 Título: **Mezclas de agentes activadores del blanqueo**

30 Prioridad:

08.09.2004 DE 102004043360

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

06.08.2014

73 Titular/es:

**WEYLICHEM WIESBADEN GMBH (100.0%)
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden , DE**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD y
BORCHERS, GEORG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 483 541 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

Mezclas de agentes activadores del blanqueo

5 El invento se refiere a unas composiciones mejoradas de agentes activadores del blanqueo y de agentes de blanqueo para su empleo en agentes de lavado, limpieza y desinfección. En particular el invento se refiere también a unas composiciones en forma de granulados conjuntos con una potencia blanqueadora mejorada en un gran número de manchas blanqueables.

10 Ciertos compuestos peroxigenados inorgánicos, en particular el peróxido de hidrógeno y unos compuestos peroxigenados sólidos, que se disuelven en agua mediando liberación del peróxido de hidrógeno, tales como el perborato de sodio y el carbonato de sodio perhidrato, se utilizan desde hace mucho tiempo como agentes de oxidación para finalidades de desinfección y blanqueo. El efecto oxidante de estas sustancias depende grandemente de la temperatura en soluciones diluidas; así, por ejemplo, con H_2O_2 o con un perborato en unos baños alcalinos de
15 blanqueo, se obtiene un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles ensuciados tan sólo a unas temperaturas situadas por encima de aproximadamente 80°C.

A unas más bajas temperaturas, el efecto oxidante de los compuestos peroxigenados inorgánicos se puede mejorar mediante una adición de unos denominados agentes activadores del blanqueo. Para ello, se establecieron en el
20 pasado numerosas propuestas, sobre todo entre la clase de sustancias de los compuestos N- ó O-acílicos, por ejemplo, unas alquilen-diaminas aciladas múltiples veces, en particular tetraacetil-etilendiamina y tetraacetil-glicol-urilo, hidantoínas aciladas en N, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, diceto-piperazinas, sulfúril-amidas y cianuratos, además de ello unos anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular el anhídrido de ácido ftálico y unos
25 anhídridos de ácido maleico sustituidos, unos ésteres de ácidos carboxílicos, en particular acetoxi-bencenosulfonato de sodio, benzoiloxi-bencenosulfonato de sodio (BOBS), nonanoiloxi-bencenosulfonato de sodio (NOBS) e isononanoiloxi-bencenosulfonato de sodio (ISONOBS) y unos derivados acilados de azúcares, tales como la pentaacetil-glucosa. Mediante una adición de estas sustancias, el efecto blanqueador de unas soluciones acuosas de peróxidos se puede aumentar en tal grado que ya a unas temperaturas situadas en torno a 40 - 60°C aparecen en lo esencial los mismos efectos que con la solución del peróxido a solas a 95°C.

30 Los agentes activadores del blanqueo son unos componentes esenciales en agentes de lavado pulverulentos o en forma de tabletas, en sales quitamanchas o en agentes para la limpieza mecánica de vajillas, empleándose ellos en particular en una forma granulada. De esta manera, se aumenta manifiestamente su estabilidad en almacenamiento. El resultado de blanqueo alcanzable es determinado en lo esencial por la solubilidad en agua del agente activador,
35 por la estructura del compuesto que se debe de perhidrolizar, por el tipo y la reactividad del perácido formado, del agente coadyuvante de la granulación y por el modo de producción del granulado.

Los agentes activadores del blanqueo se pueden subdividir, en lo que respecta a su reactividad frente a determinadas manchas, en dos clases, los hidrófilos y los hidrófobos. Los agentes activadores del blanqueo
40 hidrófilos eliminan en particular las manchas de té o de vino tinto, mientras que los agentes activadores del blanqueo hidrófobos descolorean de manera preferida unas descoloraciones oleosas tales como las de ketchup y de salsas para parrilladas y barbacoas. Sin embargo, muchas de las manchas que aparecen en la vida diaria no se cuentan entre estas clases (p.ej. las de hierba o curry) o constituyen unas mezclas de manchas de diferente índole (p.ej. las de alimentos para bebés). En este caso, el uso de un único agente activador del blanqueo conduce en la mayoría de
45 los casos a unos resultados insatisfactorios. En lo que respecta a unas temperaturas de lavado que desciendan adicionalmente y a unas formulaciones más eficientes en cuanto al volumen, en el futuro presentarán un interés especial unas mezclas de sustancias ingredientes de agentes de lavado que actúen de una manera sinérgica.

La utilización de unas mezclas especiales de agentes activadores, que se componen de un agente activador hidrófilo y de otro hidrófobo, constituye un estado de la técnica. Como componente hidrófobo se emplean predominantemente unos derivados del fenol-sulfonato de sodio que es bien soluble en agua. Así, p.ej. en el
50 documento de solicitud de patente europea EP-A-0 257 700 se reivindican unas mezclas a base de un nonanoiloxi-bencenosulfonato con tetraacetil-etilendiamina, de un benzoiloxi-bencenosulfonato o de un acetoxi-bencenosulfonato. El documento de solicitud de patente internacional WO-02/083 829 describe una eficacia mejorada de unas mezclas que se componen de la tetraacetil-etilendiamina y del 4-(sulfofenil octil)-carbonato de sodio. Unas mezclas similares se describen también en los documentos EP-A-098 129 y EP-A-0 120 591.

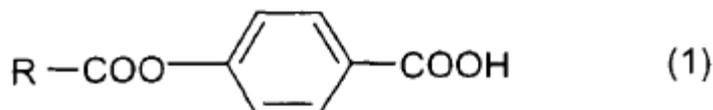
El punto óptimo de blanqueo de las mezclas de agentes activadores depende del tipo y de la relación de mezcladura de los agentes activadores utilizados así como del tipo de las manchas que deben de ser eliminadas, y de acuerdo
60 con la experiencia no puede ser calculado teóricamente de antemano. Por lo tanto, sigue subsistiendo un fuerte interés en encontrar unas nuevas mezclas de agentes activadores del blanqueo, con las que se puedan conseguir unos efectos sinérgicos.

Sorprendentemente, se encontró, por fin, que unas mezclas de agentes activadores del blanqueo constituidas sobre
65 la base de ácidos hidroxibenzoicos y de determinados agentes activadores que ponen en libertad el ácido

peracético, tienen un efecto sinérgico significativo en manchas, que son difíciles de eliminar, tales como las de hierba y de curry.

Son objeto del invento unos agentes activadores del blanqueo que contienen, en forma de unos granulados conjuntos

a) un derivado de ácido hidroxibenzoico de la fórmula



en la que **R** significa alquilo de C₈-C₁₁, y

b) tetraacetileno-etilendiamina y/o 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina.

Entre el conjunto de los compuestos de la fórmula (I) se prefieren el ácido nonanoíloxi-benzoico y el ácido decanoíloxi-benzoico.

En una forma preferida de uso, estas mezclas de agentes activadores se emplean en forma de unos granulados conjuntos como componentes de agentes de blanqueo en común con una sustancia que genera peróxido de hidrógeno en agentes de lavado, limpieza y desinfección.

Unos correspondientes derivados de ácido hidroxibenzoico se describen p.ej. en el documento EP-A-0 337 2754 y en el documento de publicación para información de solicitud de patente alemana DOS 196 54 780, la tetraacetil-etilendiamina se describe en el documento de patente británica GB 907.356, así como la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina se describe en los documentos de patentes de la República Democrática Alemana DD 229 696 y DD 253 634. El documento de patente de los EE.UU. US 6 444 634 B1 divulga unas mezclas de agentes de blanqueo, que contienen una mezcla de varios agentes activadores del blanqueo.

En las mezclas de agentes activadores del blanqueo conformes al invento, la relación del derivado de ácido hidroxibenzoico al compuesto N-acílico es por lo general de 95:5 a 5:95 % en peso, de manera preferida de 75:25 a 25:75 % en peso, pero en particular de 60:40 a 40:60 % en peso. En una forma de realización especialmente preferida, estas mezclas se producen en una forma confeccionada. En este contexto, puede ser ventajosa la utilización de materiales aditivos y/o de agentes de revestimiento. En unas composiciones confeccionadas de tal manera, la proporción de las mezclas de agentes activadores del blanqueo es por lo general de 5 - 98 % en peso, y de manera preferida de 40 - 95 % en peso. El resto recae en sustancias aditivas y/o agentes de revestimiento.

En los agentes de lavado, limpieza y desinfección conformes al invento, las mezclas de agentes activadores del blanqueo se emplean en combinación con el peróxido de hidrógeno o con un compuesto peroxídico inorgánico. A este fin entran en consideración en primer lugar todos los perboratos de metales alcalinos, de manera preferida en forma de los mono- o tetrahidratos y/o de los percarbonatos de metales alcalinos, siendo sodio el metal alcalino preferido. La relación de la mezcla de agentes activadores del blanqueo y del compuesto peroxídico es de 1:0,5 a 1:20 partes en peso, de manera preferida de 1:1 a 1:5 partes en peso.

Las mezclas de agentes activadores del blanqueo se emplean en los agentes de lavado conformes al invento o, en el caso de que al referirse a los agentes de limpieza se trate de unos agentes para la limpieza mecánica de vajillas, en unas concentraciones de 0,1 - 15 %, de manera preferida de 1 - 8 %. No obstante, en las sales quitamanchas o en los agentes de desinfección, la proporción de la mezcla de agentes activadores del blanqueo puede ser también de hasta 50 %.

Adicionalmente, tales agentes de lavado, limpieza y desinfección pueden contener unos agentes de oxidación constituidos sobre una base orgánica en el intervalo de concentraciones de 1 - 20 %. Entre éstos se cuentan todos los ácidos peroxicarboxílicos conocidos, p.ej. el ácido monoperoxi-ftálico, el ácido dodecanodiperoxídico, pero en particular los ácidos ftalimido-peroxicarboxílicos (PAP).

Dentro del concepto del blanqueo se entiende aquí tanto el blanqueo de una mancha que se encuentra sobre la superficie de un material textil, como también el blanqueo de una mancha desprendida desde la superficie textil, que se encuentra en el baño de tratamiento de lavado. Para el blanqueo de unas manchas que se encuentran sobre superficies duras, es válido oportunamente lo mismo. Otros usos potenciales se encuentran en el sector de los cuidados personales (en inglés, Personal Care), p.ej. en el caso del blanqueo de pelos y para el mejoramiento de la actividad de agentes limpiadores de prótesis dentales. Por lo demás, las mezclas conformes al invento encuentran utilización en lavanderías industriales, en el blanqueo de madera y papel, en el blanqueo de algodón y en agentes desinfectantes.

Por lo demás, el invento se refiere a un procedimiento para la limpieza de materiales textiles así como también la de superficies duras, en particular de vajillas, mediando empleo de las mencionadas mezclas de agentes activadores del blanqueo en combinación con el compuesto peroxidico en una solución acuosa, que eventualmente contiene otros componentes de agentes de lavado o respectivamente de limpieza, y unos agentes de lavado así como unos agentes de limpieza para superficies duras, en particular unos agentes de limpieza de vajillas, siendo preferidos éstos para el empleo en procedimientos mecánicos.

La confección de las mezclas de agentes activadores del blanqueo se puede efectuar por diferentes vías, pudiendo tener el estado de agregación de la sustancia activa al comienzo de la confección una importancia especial para la elección del procedimiento. Dentro del concepto de "confección" se ha de entender aquí sobre todo la granulación de la mezcla de agentes activadores del blanqueo.

Mezclas de agentes activadores del blanqueo como un material sólido:

Si la mezcla de agentes activadores se presenta en forma de un material sólido, se recomiendan entonces diferentes vías para la confección. Usualmente, se añaden en estos procesos uno o varios aditivos, que pueden tener una función aglutinante, estabilizante o de complemento. El material aglutinante se añade frecuentemente en una forma líquida, pero éste se puede incorporar también como un material sólido, que es activado en el aparato de granulación por medio de un líquido auxiliar (en la mayoría de los casos agua).

Granulación por acumulación en aparatos mezcladores:

La granulación en mezcladores de los componentes se puede efectuar en unos usuales dispositivos mezcladores que trabajan de una manera discontinua o continua, que, por regla general, están equipados con unos órganos mezcladores rotatorios. Como mezcladores pueden pasar a emplearse unos aparatos que trabajan moderadamente, tales como p.ej. unos mezcladores de reja de arado (los tipos de Lödige KM y Drais K-T) pero también unos mezcladores intensivos (p.ej. los de Eirich, Schugi, los tipos de Lödige CB y Drais K-TT). Al realizar la mezcla son concebibles todas las variantes de mezcla, que garantizan una suficiente entremezcladura de los componentes. En el caso de una forma preferida de realización, se mezclan todos los componentes simultáneamente. Sin embargo, también son concebibles unos procesos de mezcla en múltiples etapas, en los que los componentes individuales se incorporan en la mezcla global en diferentes combinaciones individualmente o común con otros aditivos. El orden de sucesión de los mezcladores lentos o rápidos se puede permutar según sea el requisito. Los periodos de tiempo de permanencia en la granulación en un mezclador son de manera preferida de 0,5 s a 20 min, de manera especialmente preferida de 2 s a 10 min.

En dependencia del líquido de granulación utilizado (un disolvente o un aglutinante en forma de una masa fundida), a la etapa de granulación le sigue una etapa de desecación (para disolventes) o respectivamente una etapa de refrigeración (para masas fundidas), con el fin de evitar un pegamiento de los granulados. El tratamiento posterior tiene lugar de manera preferida en un aparato de lecho fluidizado. A continuación, mediante un tamizado, la porción de grano grueso y la de grano fino son separadas. La porción de grano grueso es desmenuzada mediante una molienda y, al igual que la porción de grano fino, es aportada de nuevo a un proceso de granulación.

Granulación con ayuda de una agente plastificante:

En otra forma preferida de realización, la mezcla sólida de agentes activadores es reunida con una o varias sustancias plastificantes. Otros aditivos sólidos y líquidos son asimismo posibles. Las sustancias plastificantes pueden ser incorporadas en estado líquido (como un disolvente o en la mayoría de los casos agua) o en forma de una masa fundida. Según sea el sistema de plastificación, en el proceso se ha de procurar una conducción especialmente cuidadosa de la temperatura (una mezcla con una masa fundida) o respectivamente un control exacto del balance de humedad (mezcla con un disolvente y agua), a fin de evitar una indeseada modificación de la plasticidad de la mezcla (sobre todo una disminución mediante refrigeración, una solidificación o respectivamente una desecación).

El agente plastificante líquido se mezcla intensamente con la mezcla pulverulenta de agentes activadores y eventualmente con los otros aditivos, de tal manera que resulta una masa deformable plásticamente. La etapa de mezcla puede efectuarse en los aparatos mezcladores más arriba mencionados, pero también son concebibles unos amasadores o unos tipos especiales de extrusoras (p.ej. la Extrud-o-mix de la entidad Hosokawa-Bewex Corp.). La masa de granulación es prensada a continuación mediante unas herramientas a través de los taladros de toberas de una matriz de prensada, de tal manera que se forman unos materiales extrudidos conformados cilíndricamente. Unos aparatos adecuados para el proceso de extrusión son las prensas de muelas anulares (p.ej. de la entidad Schlüter), los molinos de muelas verticales (p.ej. de la entidad Amandus-Kahl) y unas extrusoras, estructuradas en forma de una máquina de un solo árbol (p.ej. de la entidad Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) o de manera preferida como una extrusora de doble husillo (p.ej. de la entidad Händle). La elección del diámetro del taladro de tobera depende de cada caso individual y se sitúa típicamente en el intervalo de 0,7 - 4 mm.

Los materiales extrudidos salientes se deben de desmenuzar mediante una etapa de elaboración posterior a la longitud deseada o respectivamente al tamaño de partículas deseado. En muchos casos, se desea una relación de

la longitud al diámetro de $L/D = 1$. En el caso de granulados cilíndricos, el diámetro de partículas se sitúa entre 0,2 mm y 2 mm, de manera preferida entre 0,5 mm y 0,8 mm, la longitud de las partículas se sitúa en el intervalo de 0,5 mm a 3,5 mm, idealmente de entre 0,9 mm y 2,5 mm. El ajuste de las longitudes o respectivamente de los tamaños de los granulados se puede efectuar, por ejemplo, por medio de unas cuchillas raspadoras fijas, unas cuchillas de corte rotatorias o unos/as alambres u hojas cortantes. Para el redondeo de las aristas de corte, el granulado se puede redondear a continuación de nuevo en un aparato redondeador (p.ej. de las entidades Glatt, Schlüter y Fuji-Paudal).

En otra forma preferida de realización, el material extrudido es triturado previamente sólo de una manera grosera y los cordones de materiales extrudidos son transferidos directamente a un aparato redondeador. La conformación ulterior de los granulados (son posibles unas partículas desde cilíndricas hasta esféricas) se efectúa en una etapa de redondeo, en una forma preferida de realización el proceso se lleva a cabo en un funcionamiento en cascada. El tamaño y la forma de las partículas pueden ser influidos y determinados por medio de varios parámetros en el procedimiento de redondeo. El proceso de conformación es determinado por la cantidad cargada, por la temperatura de la mezcla, por el período de tiempo de permanencia de la mezcla en el aparato redondeador, por la velocidad de rotación del disco de redondeado, así como por la conformabilidad plástica de la mezcla. Con una cantidad cargada decreciente en el aparato redondeador se obtienen unos granulados cilíndricos más cortos y una distribución más estrecha de los tamaños de partículas. Con una plasticidad decreciente se obtienen unos granulados, que son primeramente más largos, y con una disminución todavía mayor de la plasticidad, la proporción de polvo fino aumenta grandemente, y ya no se puede conseguir ninguna conformación deliberada de las partículas.

Después del ajuste del tamaño de los granulados, es necesario realizar una etapa final de consolidación, en cuyo caso se elimina el disolvente o respectivamente se solidifica la masa fundida. Usualmente, esta etapa se lleva a cabo en un aparato de lecho fluidizado que, según sean las necesidades, se hace funcionar como un aparato secador o refrigerante. A continuación, mediante un tamizado se separan las porciones de grano grueso y de grano fino. La porción de grano grueso se desmenuza mediante una molienda y, al igual que la porción de grano fino, se aporta a un nuevo a un proceso de granulación.

Compactación

En otra forma preferida de realización, la mezcla pulverulenta de agentes activadores se reúne eventualmente con otros aditivos, que son preferiblemente sólidos, y esta mezcla se compacta, después de ello se muele y a continuación se tamiza eventualmente en fracciones granulares individuales. Eventualmente, a la mezcla se le pueden añadir adicionalmente unos aditivos líquidos también en un cierto grado (p.ej. en hasta en un 10 %). Ejemplos de agentes auxiliares de la compactación son un vidrio soluble, unos poli(etilenglicoles), unos agentes tensioactivos no iónicos, unos agentes tensioactivos aniónicos, unos copolímeros de policarboxilatos, unas celulosas modificadas y/o no modificadas, unas bentonitas, hectoritas, saponitas y/u otras sustancias constituyentes de agentes de lavado.

La compactación se lleva a cabo de manera preferida en unos denominados compactadores de rodillos (p.ej. de la entidad Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk o Köppern). Mediante la elección del perfil de los rodillos se pueden producir por una parte unos gránulos o briquetas troceado(a)s y, por otra parte unas cáscaras de prensa. Mientras que los cuerpos prensados troceados usualmente sólo son separados todavía con respecto de la porción fina, las cáscaras se tienen que desmenuzar en un molino al deseado tamaño de partículas. Típicamente, como tipo de molino pasan a emplearse de manera preferida unos aparatos de molienda moderados y suaves, tales como p.ej. unos molinos de tamizado y de martillos (p.ej. de las entidades Hosokawa-Alpine y Hosokawa Bepex) o unos molinos de rodillos (p.ej. de las entidades Bauermeister y Bühler).

A partir del granulado producido de esta manera se separan mediante un tamizado la porción de grano fino y eventualmente la porción de grano grueso. La porción de grano grueso se aporta de nuevo al molino y la porción de grano fino se aporta de nuevo a la compactación. Para la clasificación de los granulados pueden pasar a emplearse p.ej. unas máquinas de tamizado de las entidades Allgaier, Sweco o Rhewum.

Mezclas de agentes activadores en forma de una solución o suspensión:

Si la mezcla de agentes activadores se presenta en forma de una solución o suspensión, para la confección se recomiendan sobre todo la desecación por atomización o respectivamente la granulación en capa fluidizada. En el caso de la desecación por atomización se obtiene usualmente un polvo de atomización con un tamaño de partículas $< 200 \mu\text{m}$, pudiéndose elaborar este polvo a continuación en otra etapa de confección para formar unas partículas más grandes. En una forma de realización preferida, la solución o suspensión, que contiene la mezcla de agentes de blanqueo, es transformada directamente en un granulado en un proceso de granulación en capa fluidizada. Según sean las propiedades de elaboración de la mezcla de agentes activadores o respectivamente de la deseada formulación del granulado, al líquido de atomización se le pueden añadir uno o varios aditivos, pudiendo introducirse estos aditivos en la mezcla tanto en una forma líquida como también en una forma sólida. Junto a la función de agente aglutinante, los aditivos pueden tener también la misión de una estabilización o de constituir un componente

de complemento para la sustancia activa propiamente dicha. Especialmente, en el caso de que se añadan a la mezcla unos aditivos sólidos es ventajosa una óptima preparación previa de la suspensión de atomización para el proceso de atomización, tal como p.ej. una etapa de molienda para el desmenuzamiento de las partículas de materiales sólidos, pudiendo pasar a emplearse frecuentemente unos molinos de coloides de discos dentados. Para el ajuste deliberado de la viscosidad del líquido de atomización se pueden llevar a cabo una dilución y/o un atemperamiento.

De acuerdo con otra forma preferida de realización, se pueden introducir dosificadamente en el proceso uno o varios aditivos por separado en una forma sólida. También las porciones de polvo fino existentes en el granulado acabado, tal como ellas resultan usualmente, se pueden devolver como un material sólido a la capa fluidizada. Esta devolución de las porciones de polvo fino es posible fundamentalmente en los casos de todas las variantes de procesos para la granulación. La adición dosificada por separado de los materiales sólidos permite p.ej. la aportación deliberada de un material de soporte para la acogida de las sustancias activas pegajosas. Además de esto, la alimentación por separado de materiales sólidos puede manifestarse como un instrumento de regulación para el crecimiento del granulado en el proceso.

Los descritos procesos en capa fluidizada se pueden llevar a cabo en unos aparatos, que están ejecutados con unas geometrías tanto circulares como también rectangulares.

20 Materiales aditivos:

Tal como se ha mencionado múltiples veces, en muchos casos es necesario añadir uno o varios aditivos en el proceso de granulación. En particular, estos aditivos pueden tener la siguiente función.

25 Materiales de soporte sólidos:

Como materiales de soporte se adecuan, por ejemplo, silicatos, arcillas, carbonatos, fosfatos, sulfatos y citratos. Las arcillas son unos silicatos, cristalinos o amorfos que se presentan en la naturaleza, de aluminio, hierro, magnesio, calcio, potasio y sodio, por ejemplo, caolín, talco, pirofilita, atapulgita, sepiolita, saponitas, hectoritas, esmectitas tales como montmorillonita, en particular bentonitas, bauxita y zeolitas. Se adecuan en especial unos silicatos de metales alcalinos estratificados cristalinos de la fórmula $MM'SixO(2x-1)*yH_2O$ ($M, M' = Na, K, H, x = 1,9-23; y = 0-25$), de manera preferida unos silicatos de sodio, por ejemplo, de los tipos obtenibles bajo los nombres comerciales SKS-6 y Nabion 15.

Asimismo se adecuan unas zeolitas de los tipos A y P, así como unas bentonitas tales como las que se encuentran en el comercio bajo la denominación Laundrosil[®] DGA, Laundrosil[®] EX 0242 o Ikomont[®] CA weiss (blanco). Unos silicatos estratificados se pueden emplear también en una forma modificada ácidamente, tal como los que están a disposición en los productos comerciales Tonsil[®] EX 519, Tonsil Optimum 210 FF, Tonsil Standard 310 FF y 314 FF, así como Opazil[®] SO de la entidad Südchemie.

Otros materiales de soporte adecuados son ciertos fosfatos de metales alcalinos, que se pueden presentar en forma de sus sales de sodio o potasio de carácter alcalino, neutro o ácido. Unos ejemplos de ellas son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrógeno-difosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio, un fosfato de trisodio oligomérico con unos grados de oligomerización de 5 a 1.000, en particular de 5 a 50, así como unas mezclas de sales de sodio y potasio.

Unos útiles materiales de soporte orgánicos son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos que se emplean de manera preferida en forma de sus sales de sodio, tales como el ácido cítrico y un nitriloacetato (NTA), y el ácido etilendiamina-tetraacético. Análogamente a esto, se pueden emplear también unos carboxilatos poliméricos y sus sales. Entre ellas se cuentan, por ejemplo, las sales de poliácridatos homopoliméricos o copoliméricos, polimetacrilatos y en particular unos copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, de manera preferida los que se componen de 50 a 10 % de ácido maleico, de un poli(ácido aspártico) y también una poli(vinil-pirrolidona) y de uretanos. La masa molecular relativa de los homopolímeros se sitúa por lo general entre 1.000 y 100.000, la de los copolímeros se sitúa entre 2.000 y 200.000, de manera preferida es de 50.000 a 120.000, referida al ácido libre. En particular se adecuan también unos poliácridatos solubles en agua, que están reticulados de modo cruzado por ejemplo con aproximadamente un 1 % de un poli(alil-éter) de la sacarosa, y que poseen una masa molecular relativa situada por encima de un millón. Unos ejemplos de ellos son los polímeros obtenibles bajo los nombres Carbopol 940 y 941.

Agentes aglutinantes:

Como agentes aglutinantes entran en cuestión celulosas y almidones, así como sus éteres o ésteres, por ejemplo, una carboximetil-celulosa (CMC), una metil-celulosa (MC) o una hidroxietil-celulosa (HEC) y los correspondientes derivados de almidones, pero también unos polímeros formadores de películas, por ejemplo, unos poli(ácidos acrílicos) y copolímeros de unos productos usuales en el comercio y de ácido acrílico, así como las sales de estos ácidos poliméricos. Unos productos usuales en el comercio son, por ejemplo, Sokalan[®] CP 12 S o 45, Sokalan CP 12 S o CP 13 S.

Como agentes aglutinantes y agentes coadyuvantes de la granulación pueden emplearse también unos agentes tensioactivos, en particular unos agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, unas composiciones de agentes tensioactivos, unos di- y polisacáridos, unas ciclodextrinas, unos poliésteres fusibles, unos poli(alquilenglicoles), en particular unos poli(etilenglicoles) y poli(propilenglicoles), de manera especialmente preferida unos poli(etilenglicoles) con unos pesos moleculares de 1.000 a 10.000, de manera preferida de 3.000 a 6.000, de manera especialmente preferida de 4.000, unos ácidos grasos, en particular unos ácidos grasos saturados, tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcido hidrogenado y ácido behénico, así como en particular unas mezclas que se derivan de ácidos grasos naturales, p.ej. de los ácidos grasos de coco, de pepita de palma o de sebo, unos jabones, en particular unos jabones de ácidos grasos saturados y unas ceras.

Unos agentes tensioactivos aniónicos preferidos son ciertas sales de metales alcalinos, sales de amonio, sales de aminas y sales de aminoalcoholes de los siguientes compuestos: alquil-sulfatos, alquil-éter-sulfatos, alquilamido-sulfatos y -éter-sulfatos, alquilaril-poliéter-sulfatos, monoglicérido-sulfatos, alcano-sulfonatos, α -olefina-sulfonatos, alquilaril-sulfonatos, aril-sulfonatos, en particular cumeno-, xileno- y toluenosulfonatos, alquilamido-sulfonatos, alquil-sulfosuccinatos, alquil-éter-sulfosuccinatos, alquilamido-sulfosuccinatos, alquil-sulfoacetatos, alquil-pioglicerol-carboxilatos, alquil-fosfatos, alquil-éter-fosfatos, alquil-sarcosinatos, alquil-polipeptidatos, alquilamido-polipeptidatos, alquil-isetionatos, alquil-tauratos, ácidos alquil-pioglicol-éter-carboxílicos o unos ácidos grasos, tales como ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, una sal de ácidos de aceite de copra o unas sales hidrogenadas de ácidos de aceite de copra. El radical alquilo de todos estos compuestos contiene normalmente 8 - 32, de manera preferida 8 - 22 átomos de C.

Como agentes tensioactivos no iónicos entran en cuestión unos ésteres alquílicos de ácidos grasos polietoxilados, polipropoxilados y poliglicerolados, ésteres polietoxilados de ácidos grasos y de sorbita, amidas de ácidos grasos polietoxiladas o polihidroxi-amidas de ácidos grasos de la fórmula $R_2\text{-CO-N}(R_3)\text{-Z}$, en la que $R_2\text{-CO}$ representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R_3 representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y Z representa un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y con 3 a 10 grupos hidroxilo, pero también se emplean unos alquil-glicósidos de la fórmula general $\text{RO}(G)_x$, realizándose que R representa un radical alifático primario, lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, que tiene de 8 a 22, de manera preferida de 12 a 18 átomos de carbono, y G representa una unidad de glicosa con 5 ó 6 átomos de C, preferiblemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es de manera preferida un número comprendido entre 1 y 10, de manera especialmente preferida x se encuentra situado entre 1,2 y 1,4.

35 Aditivos ácidos:

Como aditivos ácidos se adecuan ácido sulfúrico, hidrógeno-sulfato de sodio, ácido fosfórico, hidrógeno-fosfato de sodio, ácidos fosfónicos y sus sales, ácidos carboxílicos o sus sales, tales como p.ej. ácido cítrico en una forma anhídrido o hidratada, ácido glicólico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido de ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido de ácido adípico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido láctico, pero también unos polímeros de carácter ácido. Unos aditivos ácidos especialmente adecuados son un poli(ácido acrílico), un poli(ácido maleico) o unos copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico (los tipos Sokalan®).

45 Revestimiento:

Los granulados obtenidos conforme al invento se adecuan directamente para su empleo en agentes de lavado y limpieza. En una forma de utilización especialmente preferida, ellos pueden ser provistos, no obstante, de una envoltura de revestimiento según procedimientos en sí conocidos. Para ello, el granulado se reviste en una etapa adicional con una sustancia que forma películas, con lo que se puede influir considerablemente sobre las propiedades de los productos.

Como agentes de revestimiento se adecuan todas las sustancias que forman películas, tales como ceras, siliconas, ácidos grasos, alcoholes grasos, jabones, agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos catiónicos, polímeros aniónicos y catiónicos, así como poli(alquilenglicoles). De manera preferida se utilizan unas sustancias de revestimiento con un punto de fusión de 30 - 100°C. Ejemplos de ellas son: unos ácidos grasos de $C_8\text{-}C_{31}$, (por ejemplo, los ácidos láurico, mirístico y esteárico); unos alcoholes grasos de $C_8\text{-}C_{31}$; unos poli(etilenglicoles) con una masa molar de 1.000 a 50.000 g/mol; unos compuestos polialcoxilados de alcoholes grasos con 1 a 100 moles de OE (óxido de etileno); alcano-sulfonatos, alquil-bencenosulfonatos, α -olefina-sulfonatos, alquil-sulfatos, alquil-éter-sulfatos con radicales hidrocarbilo de $C_8\text{-}C_{31}$; unos polímeros p.ej. poli(alcoholes vinílicos), unas ceras, p.ej. ceras montánicas, ceras parafínicas, ceras ésteres, ceras poliolefinicas, y unas siliconas.

En la sustancia de revestimiento, que se reblandece o se funde en el intervalo de 30 a 100°C, pueden presentarse en una forma disuelta o suspendida, además de esto, otras sustancias, que no se reblandecen ni se funden en este intervalo, por ejemplo unos homopolímeros, copolímeros o copolímeros por injerto de ácidos carboxílicos

insaturados y/o de ácidos sulfónicos así como de sus sales de metales alcalinos, éteres de celulosas, almidones, éteres de almidones, una poli(vinil-pirrolidona); unos ácidos carboxílicos, ácidos hidrox-carboxílicos o ácidos éter-carboxílicos mono- y plurivalentes con 3 hasta 8 átomos de C, así como sus sales; silicatos, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfonatos.

5 Según sean las propiedades deseadas del granulado revestido, el contenido de una sustancia de envoltura puede ser de 1 a 30 % en peso, de manera preferida de 5 a 15 % en peso, referido al granulado revestido.

10 Para la aplicación de las sustancias de envoltura se pueden utilizar unos mezcladores (con una capa fluidizada inducida mecánicamente) y unos aparatos de capa fluidizada (con una capa fluidizada inducida neumáticamente). Como mezcladores son posibles p.ej. mezcladores de reja de arado (de funcionamiento continuo y discontinuo), mezcladores de capas anulares o mezcladores de Schugi. El atemperamiento se puede efectuar, en el caso de la utilización de un mezclador, en un aparato precalentador de granulados y/o directamente en el mezclador y/o en un lecho fluidizado dispuesto detrás del mezclador. Para la refrigeración del granulado revestido se pueden emplear unos refrigeradores de granulados o unos refrigeradores de lecho fluidizado. En el caso de unos equipos de capa fluidizada, el atemperamiento se efectúa a través del gas caliente utilizado para la fluidización o el arremolinamiento. El granulado revestido según el procedimiento de capa fluidizada se puede enfriar de una manera similar a como en el procedimiento de mezclado por medio de un refrigerador de granulados o de un refrigerador de lecho fluidizado. Tanto en el caso del procedimiento realizado en un mezclador así como en el caso del procedimiento realizado en una capa fluidizada se puede aplicar por atomización la sustancia de revestimiento a través de un dispositivo de boquillas para un solo material o para dos materiales. El atemperamiento facultativo consiste en un tratamiento térmico a una temperatura de 30 a 100°C, pero igual a, o situada por debajo de, la temperatura de fusión o de reblandecimiento de la respectiva sustancia de envoltura. De manera preferida, se trabaja a una temperatura que se encuentra escasamente por debajo de la temperatura de fusión o de reblandecimiento.

25 Las mezclas de agentes activadores del blanqueo conformes al invento se pueden emplear en agentes de lavado, limpieza y desinfección en común con el peróxido de hidrógeno o con compuestos peroxídicos inorgánicos. Unos componentes esenciales de tales agentes de lavado, limpieza y desinfección deben de ser expuestos en lo sucesivo.

30 Sustancias tensioactivas

Agentes tensioactivos aniónicos

35 Los agentes de lavado y limpieza pueden contener uno o varios agentes tensioactivos, entrando en cuestión en particular agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos y mezclas de éstos, pero también agentes tensioactivos catiónicos, iónicos híbridos y anfóteros. Tales agentes tensioactivos están contenidos en los agentes de lavado conformes al invento en unas proporciones cuantitativas de preferiblemente 1 % en peso a 50 % en peso, particularmente de 3 % a 30 % en peso, mientras que en los agentes de limpieza para superficies duras ellos están contenidos normalmente en unas proporciones más pequeñas, es decir, en unas proporciones de hasta 20 % en peso, en particular de hasta 10 % en peso, y de manera preferida en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso. En los agentes de limpieza destinados a su empleo en procedimientos de lavado de vajillas a máquina se emplean normalmente unos compuestos pobres en espuma.

45 Unos agentes tensioactivos aniónicos adecuados son en particular ciertos jabones y aquellos que contienen grupos de sulfato o sulfonato. Como agentes tensioactivos del tipo de sulfonatos entran en consideración de manera preferida (alquil de C₉-C₁₃)-bencenosulfonatos, olefina-sulfonatos, es decir una mezclas de alqueno- e hidroxialcano-sulfonatos, así como unos disulfonatos, tales como los que se obtienen, por ejemplo, a partir de unas monoolefinas con un enlace doble situado en un extremo o en el interior, mediante una sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y una subsiguiente hidrólisis en condiciones alcalinas o ácidas de los productos de sulfonación. También se adecuan unos alcano-sulfonatos, que se obtienen a partir de unos alcanos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo mediante una sulfocloración o una sulfoxidación con una subsiguiente hidrólisis o respectivamente neutralización. También se adecuan los ésteres de ácidos alfa-sulfo-grasos (éster-sulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos alfa-sulfonados de los ácidos grasos de coco, de pepita de palma o de sebo hidrogenados, que se han preparado mediante una sulfonación de los ésteres metílicos de ácidos grasos de origen vegetal y/o animal con 8 hasta 20 átomos de C en la molécula de ácido graso y una subsiguiente neutralización para formar las mono-sales solubles en agua.

55 Otros adecuados agentes tensioactivos aniónicos son unos ésteres glicerólicos de ácidos grasos sulfonados, que constituyen mono-, di- y triésteres así como unas mezclas de éstos. Como alqu(en)il-sulfatos se prefieren las sales de metales alcalinos y en particular las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo a base de un alcohol graso de coco, un alcohol graso de sebo, de un alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico, o de los oxoalcoholes de C₈-C₂₀ y de aquellos semiésteres de alcoholes secundarios que tienen esta longitud de cadena. Por lo demás, se prefieren unos alqu(en)il-sulfatos con la mencionada longitud de cadena, que contienen un radical alquilo lineal sintético, preparado sobre una base petroquímica. También unos 2,3-alquil-sulfatos, que son preparados por ejemplo de acuerdo con los documentos de patentes de los EE.UU. 3 234 158 y US 5 075 041, constituyen unos agentes tensioactivos aniónicos adecuados. También se adecuan los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes lineales o ramificados, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de

etileno, tales como unos alcoholes de C₉-C₁₁ ramificados con metilo en la posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (OE), o unos alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE.

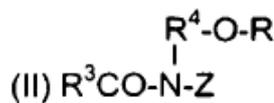
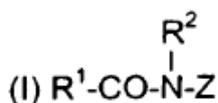
5 Entre los agentes tensioactivos aniónicos preferidos se cuentan también las sales de los ácidos alquil-sulfosuccínicos, que son designadas también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico, y que constituyen unos monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con unos alcoholes, de manera preferida con unos alcoholes grasos y en particular con unos alcoholes grasos etoxilados. Unos sulfosuccinatos preferidos contienen unos radicales de alcoholes grasos de C₈ a C₁₈ o unas mezclas de éstos. Como otros agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración unos derivados de ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo, de N-metil-aurina (tauridas) y/o N-metil-glicina (sarcosinatos). Como otros agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración en particular unos jabones, por ejemplo en unas proporciones de 0,2 a 5 % en peso. Se adecuan en particular unos jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y los de ácido erúxico y ácido behénico hidrogenados, así como en particular las mezclas de jabones que se derivan de ácidos grasos naturales, por ejemplo, de los ácidos grasos de coco, de pepita de palma y de sebo.

Los agentes tensioactivos aniónicos, inclusive los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como de sales solubles de bases orgánicas, tales como las de mono-, di- o trietanol-amina. De manera preferida, los agentes tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio. Los agentes tensioactivos aniónicos están contenidos en los agentes de lavado conformes al invento de manera preferida en unas proporciones de 0,5 a 10 % en peso, y en particular en unas proporciones de 5 a 25 % en peso.

Agentes tensioactivos no iónicos

25 Como agentes tensioactivos no iónicos se emplean de manera preferida unos alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, que tienen preferiblemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por cada mol de alcohol, en los cuales el radical de alcohol puede ser lineal o de manera preferida puede estar ramificado con metilo en la posición 2, o respectivamente puede contener en una mezcla radicales lineales y ramificados con metilo, tal como los que se presentan usualmente en radicales de oxo-alcoholes. En particular son preferidos, sin embargo, unos compuestos etoxilados de alcoholes con unos radicales lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, p.ej. los de coco, palma, grasa de sebo u alcohol oleílico, y en promedio con 2 a 8 OE por cada mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo los alcoholes de C₁₂-C₁₄ con 3 OE o 4 OE, los alcoholes de C₉-C₁₁ con 7 OE, los alcoholes de C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, los alcoholes de C₁₂-C₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y unas mezclas de éstos, tales como unas mezclas de un alcohol de C₁₂-C₁₄ con 3 OE y de un alcohol de C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los indicados grados de etoxilación constituyen unos valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionario. Los preferidos compuestos etoxilados de alcoholes presentan una distribución estrechada de homólogos (en inglés, narrow range ethoxylates, NRE). De modo adicional a estos agentes tensioactivos no iónicos, se pueden emplear también unos alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ellos son unos alcoholes grasos (de sebo) con 14 OE, 16 OE, 20 OE, 25 OE, 30 OE ó 40 OE.

Entre los agentes tensioactivos no iónicos se cuentan también unos alquil-glicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un radical alifático con 8 a 22, preferiblemente con 12 a 18 átomos de C, primario, lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, y G representa una unidad de glicosa con 5 ó 6 átomos de C, de manera preferida representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número arbitrario, -que como magnitud que se ha de determinar analíticamente puede adoptar también unos valores fraccionarios- comprendido entre 1 y 10, de manera preferida x se encuentra situado entre 1,2 y 1,4. Son apropiadas asimismo unas polihidroxi-amidas de ácidos grasos de la fórmula (I), en la que el radical R¹ CO representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un radical polihidroxi-alquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y con 3 a 10 grupos hidroxilo.



55 De manera preferida, las amidas de polihidroxi-ácidos grasos se derivan de unos azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, en particular de la glucosa. Al conjunto de las polihidroxi-amidas de ácidos grasos pertenecen también unos compuestos de la fórmula (II), en la que R³ significa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R⁴ significa un radical alquileo lineal, ramificado o cíclico, o un radical arileno con 2 a 8 átomos de carbono y R⁵ representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un radical arilo, o un radical oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los radicales alquilo de C₁-C₄ o fenilo, y [Z] representa un

radical polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con por lo menos dos grupos hidroxilo, o unos derivados alcoxilados, de manera preferida etoxilados o propoxilados, de este radical. [Z] se obtiene también aquí de manera preferida mediante una aminación en condiciones reductoras de un azúcar tal como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi se pueden transformar entonces, por ejemplo por reacción con unos ésteres metílicos de ácidos grasos, en presencia de un alcóxido como catalizador, en las deseadas polihidroxi-amidas de ácidos grasos.

Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos empleados de manera preferente, que se emplean o bien como un único agente tensioactivo no iónico o en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos, en particular en común con unos alcoholes grasos alcoxilados y/o unos alquil-glicósidos, son unos ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, de manera preferida etoxilados o propoxilados, de manera preferida con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular un éster metílico de ácido grasso.

También pueden ser apropiados unos agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de aminas, por ejemplo un óxido de N-alquil de coco-N,N-dimetil-amina y un óxido de N-alquil de sebo-N,N-dihidroxi-etilamina, y del tipo de las alcanol-amidas de ácidos grasos.

Como otros agentes tensioactivos entran en consideración los denominados agentes tensioactivos geminales (gemelos). Por este concepto se entienden en general los compuestos que poseen dos grupos hidrófilos por molécula. Estos grupos están separados unos de otros por lo general mediante un denominado espaciador (en inglés "spacer"). Este espaciador es por lo general una cadena de carbonos, que debería ser lo suficientemente larga como para que los grupos hidrófilos tengan una suficiente distancia, con el fin de que ellos puedan actuar independientemente unos de otros. Tales agentes tensioactivos se distinguen por lo general por una concentración micelar crítica desacomodadamente pequeña y por la capacidad de reducir en gran manera la tensión superficial del agua. Sin embargo, también se pueden emplear unas polihidroxi-amidas geminales de ácidos grasos o unas poli(poli-hidroxi-amidas de ácidos grasos), tal como las que se describen en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 95/19953, WO 95/19954 y WO 95/19955. Otros tipos de agentes tensioactivos pueden tener unas estructuras dendrímeras.

Sustancias mejoradoras de detergencia

Sustancias mejoradoras de detergencia inorgánicas

Un agente de lavado conforme al invento contiene de manera preferida por lo menos una sustancia mejoradora de detergencia orgánica o inorgánica, soluble en agua y/o insoluble en agua.

Como sustancias mejoradoras de detergencia inorgánicas, solubles en agua, entran en consideración en particular unos silicatos de metales alcalinos y unos fosfatos poliméricos de metales alcalinos, que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio de carácter alcalino, neutro o ácido. Ejemplos de ellas son el fosfato de trisodio, el difosfato de tetrasodio, el dihidrógeno-difosfato de disodio, el trifosfato de pentasodio, el denominado hexametafosfato de sodio, así como las correspondientes sales de potasio o respectivamente mezclas de sales de sodio y potasio. Como materiales mejoradores de detergencia inorgánicos, dispersables en agua e insolubles en agua, se emplean en particular unos alumosilicatos de metales alcalinos cristalinos o amorfos, en unas proporciones de hasta 50 % en peso. Dentro de éstos se prefieren los alumosilicatos de sodio cristalinos en una calidad para agentes de lavado, en particular las zeolitas A, P y eventualmente X, a solas o en mezclas, por ejemplo en forma de un material cristalizado concomitante a base de las zeolitas A y X. Su capacidad de fijación de calcio está situada por regla general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Unas apropiadas sustancias mejoradoras de detergencia son además unos silicatos de metales alcalinos cristalinos, que pueden presentarse a solas o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos de metales alcalinos, útiles como sustancias mejoradoras de detergencia, presentan de manera preferida una relación molar de un óxido de metal alcalino al SiO_2 situada por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden presentarse en una forma amorfa o cristalina. Unos preferidos silicatos de metales alcalinos son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos con una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos, que pueden presentarse a solas o en mezcla con silicatos amorfos, se emplean de manera preferida unos silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4, e y es un número de 0 a 20, y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4. Unos preferidos silicatos estratificados cristalinos son aquellos en los que x, en la fórmula general mencionada, adopta los valores de 2 ó 3. En particular, son preferidos tanto los α - como también los β -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$). También se pueden emplear unos silicatos de metales alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, que han sido preparados a partir de silicatos amorfos, que tienen la fórmula general arriba mencionada, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma preferida de realización de tales agentes, se emplea un silicato estratificado de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como el que se puede preparar a partir de arena y carbonato sódico. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo situado en el intervalo de 1,9 a 3,5, se emplean en otra forma preferida de realización de los agentes conformes al invento. En una forma de ejecución preferida de los agentes conformes al invento, se emplea una composición granular a base de un silicato de metal alcalino y un carbonato de metal alcalino, tal como es obtenible en el comercio por ejemplo bajo el nombre de

Nabion®. En el caso de que esté presente como otra sustancia mejoradora de detergencia también un aluminosilicato de metal alcalino, en particular una zeolita, la relación ponderal del aluminosilicato al silicato, en cada caso referida a unas sustancias activas anhidras, es de manera preferida de 1 : 10 a 10 : 1. En unos agentes, que contienen unos silicatos de metales alcalinos tanto amorfos como también cristalinos, la relación ponderal del silicato de metal alcalino amorfo al silicato de metal alcalino cristalino es de manera preferida de 1 : 2 a 2 : 1 y en particular de 1 : 1 a 2 : 1. Tales sustancias mejoradoras de detergencia están contenidas en los agentes conformes al invento, de manera preferida, en unas proporciones hasta de 60 % en peso, en particular de 5 % en peso a 40 % en peso.

Sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas

A las sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas solubles en agua pertenecen ciertos ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos de azúcares, ácidos amino-policarboxílicos, en particular el ácido metil-glicina-diacético, el ácido nitrilo-triacético y el ácido etilendiamina-tetraacético así como un poli(ácido aspártico).

También se pueden emplear ciertos ácidos polifosfónicos, en particular el amino-tris(ácido metilen-fosfónico), el etilendiamino-tetrakis(ácido metilen-fosfónico) y el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Son preferidos también ciertos ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos que son accesibles por oxidación de polisacáridos o respectivamente dextrinas, unos ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y ácidos maleicos poliméricos y unos polímeros mixtos de éstos, que también pueden contener, incorporadas en la polimerización, unas pequeñas proporciones de sustancias polimerizables sin ninguna funcionalidad de ácido carboxílico. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados está situada por lo general entre 5.000 y 200.000, la de los copolímeros está situada entre 2.000 y 200.000, y de manera preferida es de 50.000 a 120.000, en cada caso referida al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico especialmente preferido tiene una masa molecular relativa de 50.000 a 100.000. Unos productos usuales en el comercio son, por ejemplo, los Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la entidad BASF. Son apropiados por lo demás ciertos copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico con éteres vinílicos, tales como vinil-metil-éteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los cuales la proporción del ácido es por lo menos de 50 % en peso. Como sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas solubles en agua se pueden emplear también unos terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales, así como los que en calidad de tercer monómero contienen el alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido, o respectivamente una de sus sales, se deriva de un ácido carboxílico de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y de manera preferida de un ácido monocarboxílico de C₃-C₄, en particular de un ácido (met)acrílico.

El segundo monómero ácido, o respectivamente una de sus sales, puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico de C₄-C₈, siendo especialmente preferido el ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alil-sulfónico, que está sustituido en la posición 2 con un radical alquilo o arilo. Tales polímeros tienen por lo general una masa molecular relativa comprendida entre 1.000 y 200.000. Otros copolímeros preferidos son los que como monómeros contienen de manera preferida acroleína y ácido acrílico / sales de ácido acrílico, o respectivamente acetato de vinilo.

Las sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas, en particular para la preparación de agentes líquidos, se pueden emplear en forma de unas soluciones acuosas, de manera preferida en forma de unas soluciones acuosas al 30 hasta 50 % en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales de metales alcalinos.

Tales sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas pueden estar contenidas en caso deseado en unas proporciones hasta de 40 % en peso, en particular hasta de 25 % en peso, y de manera preferida de 1 a 8 % en peso. Unas proporciones cercanas al mencionado límite superior se emplean de manera preferida en unos agentes pastosos o líquidos, que en particular contienen agua.

Como componentes mejoradores de detergencia solubles en agua en agentes de limpieza conformes al invento para superficies duras, entran en cuestión en principio todos los mejoradores de detergencia usualmente empleados en agentes para la limpieza mecánica de vajillas, por ejemplo los fosfatos de metales alcalinos que más arriba se han mencionado. Sus proporciones pueden estar situadas en el intervalo de hasta aproximadamente 60 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, referidas al agente total. Otros posibles componentes de mejoradores de detergencia solubles en agua son, junto a unos polifosfonatos y fosfonato-alquil-carboxilatos, por ejemplo unos polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo arriba expuesto de los policarboxilatos, que actúan como mejoradores de detergencia concomitantes en particular en regiones con aguas duras, y unos ácidos hidroxil-carboxílicos presentes en la naturaleza, tales como por ejemplo los ácidos mono- y di-hidroxil-succínicos, el ácido alfa-hidroxil-propiónico y el ácido glucónico. A los preferidos componentes de mejoradores de detergencia orgánicos pertenecen las sales del ácido cítrico, en particular un citrato de sodio. Como citrato de sodio entran en cuestión el citrato de trisodio anhidro y de manera preferida el citrato de trisodio dihidrato. El citrato de trisodio dihidrato puede emplearse en forma de un polvo cristalino fino o grueso. Dependiendo del valor de pH que se ha ajustado a fin de cuentas en los agentes de limpieza conformes al invento, pueden presentarse también los ácidos correspondientes a las mencionadas sales mejoradores de detergencia concomitantes.

Enzimas

5 A las enzimas eventualmente contenidas en los agentes conformes al invento pertenecen unas proteasas, amilasas, pululanastas, celulasas, cutinasas y/o lipasas, por ejemplo unas proteasas tales como BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® y/o Savinase®, unas amilasas tales como Termamyl®, Amylase-LT, Maxamyl®, Duramyl®, Purafectel OxAm, unas celulasas tales como Celluzyme®, Carezyme®, K-AC® y/o unas lipasas tales como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®. Las enzimas utilizadas pueden estar adsorbidas a unas sustancias de soporte y/o embebidas en unas sustancias de envoltura, con el fin de protegerlas contra una desactivación prematura. Ellas están contenidas en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, de manera preferida, en unas proporciones hasta de 10 % en peso, en particular de 10 0,05 a 5 % en peso, pudiéndose emplear de manera especialmente preferida unas enzimas estabilizadas contra una degradación por oxidación.

15 De manera preferida, los agentes para la limpieza mecánica de vajillas conformes al invento, contienen los portadores de metales alcalinos usuales tales como por ejemplo unos silicatos de metales alcalinos, unos carbonatos de metales alcalinos y/o unos hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos. Entre los portadores de metales alcalinos usualmente empleados se cuentan unos carbonatos, hidrógeno-carbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = un átomo de metal alcalino) de 1 : 1 a 2,5 : 1. Los silicatos de metales alcalinos pueden estar contenidos en tal caso en unas proporciones hasta de 40 % en peso, en particular de 20 3 a 30 % en peso, referidas al agente total. El sistema de portadores de metales alcalinos, que se emplea de manera preferente en los agentes de limpieza conformes al invento, es una mezcla de un carbonato y un hidrógeno-carbonato, de manera preferida el carbonato y el hidrógeno-carbonato de sodio, que puede estar contenida en una proporción de hasta 50 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.

25 En otra forma de realización de los agentes conformes al invento destinados a la limpieza automática de vajillas, están contenidos de 20 a 60 % en peso de un mejorador de detergencia orgánico soluble en agua, en particular un citrato de metal alcalino, de 3 a 20 % en peso de un carbonato de metal alcalino y de 3 a 40 % en peso de un disilicato de metal alcalino.

30 Con el fin de dar lugar a una protección contra la corrosión de la plata, en los agentes para la limpieza de vajillas conformes al invento se pueden emplear unos agentes inhibidores de la corrosión de la plata. Unos preferidos agentes protectores contra la corrosión de la plata son unos sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, unos fenoles di- o tervalentes, unos triazoles eventualmente sustituidos con alquilo o arilo tales como benzotriazol, ácido isocianúrico, unas sales y/o unos compuestos complejos de titanio, zirconio, hafnio, molibdeno, vanadio o cerio, así como unas sales y/o unos compuestos complejos de los metales contenidos en los compuestos complejos apropiados conformes al invento con otros ligandos distintos de los preestablecidos en la fórmula (I). 35

40 Si los agentes, en el caso de su uso, forman espuma en un grado demasiado fuerte, se les puede añadir además todavía hasta 6 % en peso, de manera preferida de aproximadamente 0,5 a 4 % en peso, de un compuesto regulador de la espuma, tomado de manera preferida entre el conjunto que comprende siliconas, parafinas, combinaciones de parafinas y alcoholes, ácidos silícicos hidrofugados, bis-amidas de ácidos grasos, así como sus mezclas y otros agentes inhibidores de la espuma conocidos, obtenibles en el comercio. De manera preferida, los agentes inhibidores de la espuma, en particular los agentes inhibidores de la espuma que contienen siliconas y/o parafinas, están fijados a una sustancia de soporte granular, soluble o respectivamente dispersable en agua. En particular, son preferidas en este contexto unas mezclas de parafinas y de la bis-estearil-etilendiamida. Otras 45 sustancias ingredientes facultativas en los agentes conformes al invento son por ejemplo unos aceites esenciales de perfumes.

50 A los disolventes orgánicos utilizables en los agentes conformes al invento, en particular cuando ellos se presentan en una forma líquida o pastosa, pertenecen los alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc.-butanol, los dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas, y los éteres que se pueden derivar de las mencionadas clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en los agentes de limpieza conformes al invento, de manera preferida, en una proporción no superior a 20 % en peso, en particular de 1 a 15 % en peso.

55 Para el ajuste de un valor del pH deseado, que no se establece por sí sólo por la mezcladura de los demás componentes, los agentes conformes al invento pueden contener ciertos ácidos compatibles con los sistemas y con el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutámico y/o ácido adípico, pero también ciertos ácidos inorgánicos, en particular ácido sulfúrico o hidrógeno-sulfatos de metales alcalinos, o ciertas bases, en particular hidróxidos de amonio o de metales alcalinos, tales agentes reguladores del pH están contenidos en los agentes conformes al invento, de 60 manera preferida, en una proporción no superior a 10 % en peso, en particular de 0,5 % en peso a 6 % en peso.

65 Los agentes conformes al invento se presentan de manera preferida en forma de formulaciones pulverulentas, granulares o en forma de tabletas, que se pueden preparar de una manera de por sí conocida, por ejemplo por mezcladura, granulación, compactación con rodillos y/o mediante una desecación por atomización de los componentes que se pueden cargar térmicamente y por adición a las mezclas de los componentes más sensibles,

entre los cuales se han de contar en particular las enzimas, los agentes de blanqueo y el catalizador del blanqueo. Los agentes conformes al invento en forma de soluciones, que contienen disolventes acuosos u otros usuales disolventes, se preparan de una manera especialmente ventajosa por simple mezcladura de las sustancias ingredientes, que se pueden añadir como tal sustancia o como una solución a un mezclador automático.

Para la preparación de agentes en forma de partículas con una densidad aparente elevada, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, es preferido un procedimiento que comprende una etapa de extrusión, que es conocido a partir del documento de patente europea EP 0 486 592. Otra modalidad de preparación preferida con ayuda de un procedimiento de granulación, se describe en el documento de patente europea EP 0 642 576. La producción de unos agentes conformes al invento en forma de polvos y/o granulados capaces de corrimiento, estables en almacenamiento y que no desprenden polvillo, con unas altas densidades aparentes situadas en el intervalo de 800 a 1.000 g/l, puede efectuarse también mediante el recurso de que, en una primera etapa del procedimiento, los componentes mejoradores de detergencia se mezclan con por lo menos una cierta proporción de componentes líquidos de las mezclas mediando elevación de la densidad aparente de esta mezcla preliminar, y a continuación, con la mezcla preliminar así obtenida se reúnen - en caso deseado después de una desecación intermedia - los demás componentes del agente, entre ellos el catalizador del blanqueo.

Para la preparación de unos agentes conformes al invento en forma de tabletas, se procede preferiblemente de tal manera que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador y la mezcla se prensa mediante unas habituales prensas para tabletas, por ejemplo unas prensas de excéntrica o prensas de cursor circular, con unas presiones de prensado situadas en el intervalo de $200 \cdot 10^5$ Pa a $1.500 \cdot 10^5$ Pa. De esta manera se obtienen sin problemas unas tabletas resistentes a la rotura y a pesar de todo solubles con suficiente rapidez en las condiciones de utilización, con unas resistencias a la flexión situadas normalmente por encima de 150 N. De manera preferida, una tableta producida de tal manera tiene un peso de 1-5 g a 40 g, en particular de 20 g a 30 g, con un diámetro de 3-5 mm a 40 mm.

Ejemplos

Ejemplo 1

Rendimiento de blanqueo del ácido nonanoíloxi-benzoico (NOBA) en combinación con la tetraacetil-etilen-diamina (TAED)

El rendimiento de blanqueo de los agentes activadores individuales y de las mezclas conformes al invento se investigó en un aparato Linitest (de la entidad Heräus) a 40°C. Para ello se disolvieron 2 g/l de un agente de lavado de base exento de agentes de blanqueo (WMP, WFK, Krefeld, Alemania) y 0,5 g/l del percarbonato de sodio (de la entidad Degussa) en un agua que tenía el escalón de dureza 3. A continuación, se añadieron 250 mg/ml del agente activador o respectivamente de la mezcla de agentes activadores. El período de tiempo de lavado fue de 30 min. Como tejidos para el ensayo de blanqueo sirvieron unos tejidos con manchas de curry, hierba y té sobre algodón (BC-4, CS-8 y BC-1, WFK, Krefeld). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después del lavado en comparación con un tejido lavado con un agente de lavado de base y un percarbonato.

Agentes activadores / mezcla de agentes activadores	Diferencia de remisiones (ddR%)		
	BC-4	CS-8	BC-1
100 % de TAED	1,3	0,9	3,7
75 % de TAED, 25 % de NOBA	3,4	3,9	4,8
50 % de TAED, 50 % de NOBA	4,7	5,2	5,0
25 % de TAED, 75 % de NOBA	4,1	4,4	4,7
100 % de NOBA	4,1	4,1	4,2

(Todos los datos en %, aquí y en los siguientes Ejemplos, están como % en peso).

Se reconoce que las mezclas conformes al invento consiguen un efecto de blanqueo significativamente mejor que el de los agentes activadores individuales a solas. Se obtuvieron esencialmente los mismos resultados cuando el percarbonato de sodio se reemplazó por el perborato de sodio monohidrato.

Ejemplo 2

Rendimiento de blanqueo del ácido decanoíloxi-benzoico (DOBA) en combinación con la tetraacetil-etilen-diamina (TAED)

El rendimiento de blanqueo de los agentes activadores individuales y de las mezclas conformes al invento se investigó en un aparato Linitest (de la entidad Heräus) a 40°C. Para ello se disolvieron 2 g/l de un agente de lavado de base exento de agentes de blanqueo (WMP, WFK, Krefeld, Alemania) y 0,5 g/l del percarbonato de sodio (de la

entidad Degussa) en un agua que tenía el escalón de dureza 3. A continuación, se añadieron 250 mg/ml del agente activador o respectivamente de la mezclas de agentes activadores. El período de tiempo de lavado fue de 30 min. Como tejidos para el ensayo de blanqueo sirvieron unos tejidos con manchas de hierba y té sobre algodón (CS-8 y BC-1, WFK, Krefeld). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después del lavado en comparación con un tejido lavado con un agente de lavado de base y un percarbonato.

5

Agentes activadores / mezcla de agentes activadores	Diferencia de remisiones (ddR%)	
	CS-8	BC-1
100 % de TAED	0,9	3,7
75 % de TAED, 25 % de DOBA	3,9	4,8
50 % de TAED, 50 % de DOBA	5,2	5,0
25 % de TAED, 75 % de DOBA	4,4	4,7
100 % de NOBA	4,1	4,2

Se reconoce que las mezclas conformes al invento consiguen un efecto de blanqueo significativamente mejor que el de los agentes activadores individuales a solas.

10 Se obtuvieron esencialmente los mismos resultados cuando se reemplazó la tetraacetil-etilen-diamina por la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina (DADHT).

15 Ejemplo 3

Rendimiento de blanqueo de ácido decanoíloxi-benzoico (DOBA) en combinación con tetraacetil-etilen-diamina (TAED) en la lavadora

15

20 Los ensayos se llevaron a cabo en una lavadora Miele Novotronic W927 en una fase corta de lavado a 40°C. Para ello se disolvieron por cada fase de lavado 72 g de un agente de lavado de base (WMP, WFK, Krefeld, Alemania), 12 g del percarbonato de sodio (de Degussa) y 2,5 g de un agente activador o respectivamente una mezcla de 1,5 g de TAED y 1,0 g de DOBA. Como mancha de ensayo sirvió un agente vigilante de manchas múltiples conocido como Multi-Stain-Swatch (EMPA). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después del lavado en comparación con la mancha de ensayo no lavada.

25

Agentes activadores / mezcla de agentes activadores	Diferencia de remisiones (ddR %)			
	Agente de maquillaje	Carotina	Alimento para bebés	Mantequilla
2,5 g de TAED	50,3	40,6	37,0	56,6
1,5 g de TAED, 1,0 g de DOBA	58,8	42,9	39,3	60,2
2,5 g de DOBA	47,6	41,4	36,1	59,3

Se reconoce que las mezclas conformes al invento consiguen un efecto de blanqueo significativamente mejor que el de los agentes activadores individuales a solas.

30 Ejemplo 4

35 Rendimiento de blanqueo del ácido nonanoíloxi-benzoico (NOBA) en combinación con la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina (DADHT) en la máquina lavadora. Los ensayos se llevaron a cabo en una lavadora Miele Novotronic W927 en una fase corta de lavado a 40°C. Para ello se disolvieron por cada fase de lavado 72 g de un agente de lavado de base (WMP, WFK, Krefeld, Alemania), 12 g del percarbonato de sodio (de Degussa) y 2,5 g de un agente activador o respectivamente una mezcla de 1,5 g de TAED y 1,0 g de DOBA. Como mancha de ensayo sirvió un un agente vigilante de manchas múltiples conocido como Multi-Stain-Swatch (EMPA). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después del lavado en comparación con la mancha de ensayo sin lavar.

40

Agentes activadores / mezcla de agentes activadores	Diferencia de remisiones (ddR %)			
	Agente de maquillaje	Curry	Carotina	Hierba
2,5 g de DADHT	63,5	41,6	28,9	59,0
1,5 g de DADHT, 1,0 g de NOBA	72,2	44,3	37,4	62,0
2,5 g de NOBA	57,7	41,7	36,0	58,6

Se reconoce que la mezcla conforme al invento consigue un efecto de blanqueo significativamente mejor que el de los agentes activadores individuales a solas.

45 Ejemplo 5

Producción de un granulado conjunto a base de TAED y DOBA

5 En un mezclador de laboratorio (del tipo: Eirich R-02) se dispusieron previamente 0,9 kg de un polvo de TAED (contenido activo aproximadamente 99 %), 0,94 kg de un polvo de DOBA (contenido activo aproximadamente 95 %) y 0,17 kg de una bentonita (p.ej. Ikomont NA weiss (= blanca) - producto comercial de la entidad S&B Industrial Minerals GmbH). Los productos se mezclaron intensamente durante 2 min con un número de revoluciones del recipiente mezclador de $n = 32 \text{ min}^{-1}$ (etapa I) y un número de revoluciones del ciclón de $n = 750 \text{ min}^{-1}$.

10 La mezcla de polvos producida de esta manera se prensó a continuación en un compactador de rodillos (del tipo: Hosokawa-Bepex Pharmapaktor L 200/30 P). El número de revoluciones de los rodillos se hizo variar en el intervalo de aproximadamente $3 - 6 \text{ min}^{-1}$, y el número de revoluciones del tornillo sinfín de estanqueidad se hizo variar en el intervalo de aproximadamente $15 - 20 \text{ min}^{-1}$, a fin de conseguir una suficiente compactación del polvo. Los trozos prensados se desmenuzaron moderadamente a continuación en un molino de tamizado (del tipo: Alexanderwerk SKM/NR), trabajándose con una pieza inserta de tamiz con una anchura de mallas de 1.600 mm y un número de revoluciones de 33 min^{-1} . El producto desmenuzado se fraccionó finalmente en un tamiz de laboratorio (del tipo Retsch AS 200 control), a fin de separar las porciones finas $< 400 \mu\text{m}$ a partir del producto diana. El granulado acabado se presentó con una composición de aproximadamente 44,3 % de TAED (activo), 44,4 % de DOBA (activo) y 8,5 % de una bentonita.

20 La producción de un granulado conjunto con NOBA se puede efectuar de manera análoga.

Ejemplo 6

Producción de un granulado conjunto a base de TAED y NOBA

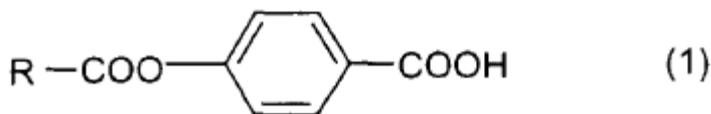
25 En un mezclador de reja de arado de laboratorio (del tipo: Lödige M5R con una cabeza de cuchillas) se dispusieron previamente 0,6 kg de un polvo de TAED (contenido activo aproximadamente 99 %), 0,41 kg de un polvo de NOBA (contenido activo aproximadamente 97 %) y 0,147 kg de una carboximetil-celulosa (p.ej. Finnfix BDA - producto comercial de la entidad Noviant CMC Oy, Finlandia). Los productos se mezclaron previamente en seco durante aproximadamente 30 segundos con un número de revoluciones de $n = 100 \text{ min}^{-1}$. A continuación, el número de revoluciones del mezclador se aumentó a $n = 225 \text{ min}^{-1}$, se conectó la cabeza de cuchillas y se inició la adición dosificada del agua de proceso que se requería para la granulación: En este caso, a lo largo de un período de tiempo de 60 segundos se introdujo en el mezclador una cantidad total de 250 ml de agua. El proceso de mezclado y granulación se continuó durante otros 5 min con un número constante de revoluciones y con la cabeza de cuchillas conectada, a fin de conseguir una suficiente granulación de la mezcla. A continuación, se descargó la mezcla húmeda desde el mezclador y se secó inmediatamente en un secador de lecho fluidizado de laboratorio (del tipo Retsch TG 100) a una temperatura de $T = 80^\circ\text{C}$. El período de tiempo total de desecación fue de aproximadamente 15 min, disminuyéndose escalonadamente, durante el proceso de desecación, la potencia del ventilador desde el escalón 5 hasta el escalón 1. El producto secado se fraccionó a continuación en un tamiz de laboratorio (del tipo Retsch AS 200 control), con el fin de separar las porciones finas $< 200 \mu\text{m}$ y las porciones gruesas $> 1.400 \mu\text{m}$ a partir del producto diana. El granulado acabado se presentó con una composición de aproximadamente 51,4 % de TAED (activo), aproximadamente 34,3 % de NOBA (activo) y aproximadamente 12,7 % de CMC. La producción de un granulado conjunto con DOBA se puede efectuar de una manera análoga.

40

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos que contienen

5 a) un derivado del ácido hidroxibenzoico de la fórmula 1



10 en la que **R** significa alquilo de C₈-C₁₁, y

b) tetraacetilen-etilen-diamina y/o 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina.

15 2. Mezclas de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la relación del derivado de ácido hidroxibenzoico de la fórmula 1 a la tetraacetilen-etilen-diamina y/o a la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina es de 95:5 a 5:95 % en peso.

20 3. Mezclas de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la relación del derivado de ácido hidroxibenzoico de la fórmula 1 a la tetraacetilen-etilen-diamina y/o a la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina es de 75:25 a 25:75 % en peso.

4. Mezclas de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la relación del derivado de ácido hidroxibenzoico de la fórmula 1 a la tetraacetilen-etilen-diamina y/o a la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-1,3,5-hexahidrotiazina es de 60:40 a 40:60 % en peso.

25 5. Mezclas de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** ellas contienen adicionalmente unas sustancias aditivas, unos agentes de granulación y/o unos agentes de revestimiento.

30 6. Agentes de lavado, limpieza y desinfección, que contienen una mezcla de agentes activadores del blanqueo en forma de unos granulados conjuntos de acuerdo con la reivindicación 1, así como el peróxido de hidrógeno o un compuesto de oxígeno peroxigenado inorgánico.