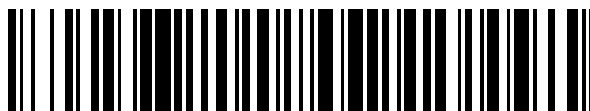


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 813**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/06 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2010** **E 10712904 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2417240**

54 Título: **Granulados de agentes de blanqueo con revestimiento activo**

30 Prioridad:

11.04.2009 DE 102009017722

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

30.12.2014

73 Titular/es:

WEYLICHEM SWITZERLAND AG (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

BORCHERS, GEORG;
REINHARDT, GERD y
SCHOTTSTEDT, ANDREAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 813 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

Granulados de agentes de blanqueo con revestimiento activo

La presente invención se refiere a granulados de agentes de blanqueo, a un procedimiento para su producción, así como a su uso en detergentes y productos de limpieza, en particular en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.

Con el fin de obtener una vajilla intachable, se emplean en los detergentes para lavavajillas a máquina persales tales como perboratos y percarbonatos. Para la activación de estos agentes de blanqueo y con el fin de alcanzar un efecto de blanqueo mejorado durante la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores, los detergentes para lavavajillas a máquina contienen, por norma general, además, activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiéndose manifestado como particularmente eficaces, en particular, los catalizadores de blanqueo.

Los catalizadores de blanqueo se emplean en detergentes para lavavajillas a máquina, preferiblemente en forma de granulados pre-fabricados, con el fin de aumentar su estabilidad al almacenamiento. Así, los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398 y EP 0 530 870 describen catalizadores de blanqueo a base de diversos complejos de metales de transición con contenido en manganeso.

Procedimientos para la producción de granulados de catalizadores de blanqueo se dan a conocer en los documentos EP 0 544 440, WO 95/06710 y WO 2008/069935. Característico de los procedimientos allí descritos es el empleo de grandes cantidades de materiales inertes como soporte, así como aglutinantes que se emplean eventualmente en forma de masas fundidas, incluyendo este modo de proceder etapas de refrigeración y/o de secado que condicionan el empleo de aparatos adicionales tales como instalaciones con lecho turbulento.

No obstante, en la mayoría de los casos el efecto exterminador de gérmenes de los catalizadores de blanqueo es escaso. El rendimiento de agentes de blanqueo en detergentes para lavavajillas a máquina, es por lo tanto mayor cuando los primeros se componen de una combinación de un catalizador de blanqueo con un activador de blanqueo. En este caso, el efecto blanqueante del catalizador es sustentado eficazmente por el ácido peroxycarboxílico formado a partir del activador. Al mismo tiempo, el ácido peroxycarboxílico coopera significativamente en el exterminio de los gérmenes en el artículo lavado, mejora el olor de la lejía del lavado y suprime la formación de una biopelícula en el lavavajillas. Por lo tanto, la combinación de catalizadores de blanqueo y activadores de blanqueo es conveniente para aumentar el comportamiento de blanqueo y para garantizar la higiene en el uso de agentes de blanqueo en detergentes y productos de limpieza. Así, el documento EP 0 616 029 describe un aditivo para agentes de blanqueo que se compone de una mezcla seca a base de percarbonato, un granulado de TAED y un granulado de catalizador de blanqueo. También en este caso, el granulado de catalizador de blanqueo presenta sólo un contenido activo de 1,2% en peso, el resto se compone de materiales de soporte y/o agentes aglutinantes.

El empleo de activadores y catalizadores en granulados separados ofrece, sin embargo, inconvenientes que pueden repercutir negativamente sobre el comportamiento de blanqueo. Las reacciones de la persal o bien del peróxido de hidrógeno liberado a partir de ella con activador y catalizador, discurren en paralelo. Si el granulado de catalizador se disuelve más rápidamente que el granulado de activador, la persal ya se ha consumido antes de que pueda reaccionar con el activador. Lo correspondiente es aplicable al caso inverso. Co-granulados a base de activadores y catalizadores son, además, ventajosos con el fin de garantizar la distribución homogénea de los dos componentes en el detergente y producto de limpieza y con el fin de ahorrar espacio en la formulación. Además, los costes de fabricación se abaratan, dado que en lugar de dos granulados diferentes sólo ha de prepararse un co-granulado.

El documento EP 0 835 926 da a conocer un procedimiento para la preparación de un granulado de activador de blanqueo revestido, revistiendo un granulado a base de activador de blanqueo con una sustancia de revestimiento y, al mismo tiempo y/o a continuación, regulando en temperatura. En el documento EP 0 835 926 se describe que los granulados a base de activador de blanqueo pueden contener, junto al activador de blanqueo y el coadyuvante de granulación, además otros aditivos. Como aditivos se mencionan, por ejemplo, complejos de metales y catalizadores orgánicos para el aumento del rendimiento del perácido.

El documento EP 1 499 702 describe co-granulados que se componen de un catalizador de agente de blanqueo, un activador de agente de blanqueo y, a elección, un revestimiento. Opcionalmente, pueden estar presentes estabilizadores tales como antioxidantes, agentes reductores o ácidos en cantidades de hasta 2,5% en peso.

En este y en otros procesos de preparación de co-granulados de activador y catalizador conocidos por la bibliografía, el activador de blanqueo y el catalizador se presentan en el granulado uno junto a otro en el espacio. Si el granulado se disuelve durante el proceso de lavado, deberían disolverse, con una velocidad de disolución igual de

los componentes, el activador y el catalizador en una relación cuantitativa igual y deberían estar disponibles para la reacción con peróxido de hidrógeno, liberado a partir de una persal. Las reacciones discurren entonces en paralelo, y el activador y el catalizador participan entonces en el proceso de blanqueo en la misma relación cuantitativa. Este no es el caso cuando se ralentiza la velocidad de disolución de uno de los dos componentes, activador o catalizador, lo cual se manifiesta a menudo. Si la velocidad de disolución del catalizador es claramente menor que la del activador, el peróxido de hidrógeno o bien la persal es consumido ya mediante la reacción con el activador, de modo que para la reacción con el catalizador ya no se encuentra a disposición cantidad alguna de peróxido de hidrógeno o sólo una cantidad secundaria. Como ya se ha indicado arriba, sin embargo si el catalizador está principalmente para el rendimiento de blanqueo a baja temperatura, el activador es el responsable, en particular, para la higiene durante el proceso de blanqueo. El foco de nuevos granulados de agentes de blanqueo se encuentra, ante todo, en el sector de los blanqueos a baja temperatura.

Por lo tanto, existe una demanda de nuevos granulados de detergentes que presenten un buen rendimiento a baja temperatura y, sólo en un segundo aspecto, aseguren el aspecto higiénico y el rendimiento a una temperatura media. Por lo tanto, se debe asegurar que los co-granulados de activador/catalizador se disuelvan de manera que primero se libere el catalizador y en una segunda etapa se libere el activador en la lejía del lavado. Este requisito no se cumple por parte del estado conocido de la técnica.

Por lo tanto, la presente invención se basó en habilitar co-granulados de activador de blanqueo-catalizador de blanqueo que, con respecto a los granulados conocidos del estado de la técnica, se distingan porque durante la aplicación en la lejía del lavado, se libere primeramente el catalizador y luego, en una segunda etapa, se libere el activador.

El problema planteado pudo resolverse sorprendentemente mediante la habilitación de co-granulados que contienen un núcleo del granulado y una capa de envuelta o revestimiento que rodea al núcleo del granulado, caracterizados por que el núcleo del granulado contiene

a) uno o varios activadores de blanqueo,

a2) 0% en peso de la cantidad total de uno o varios catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y

c) uno o varios agentes aglutinantes

y la capa de envuelta o de revestimiento contiene

d) 100% en peso de la cantidad total de uno o de varios de los catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y

e) uno o varios agentes de revestimiento,

y la relación ponderal de núcleo del granulado a capa de envuelta o de revestimiento es de 95:5 a 50:50.

El activador presente en el núcleo del granulado se presenta preferiblemente en forma de partículas.

El catalizador presente en la capa de revestimiento se presenta preferiblemente disuelto y/o en forma de partículas.

Por lo tanto, objeto de la presente invención son co-granulados que contienen un núcleo del granulado y una capa de envuelta o de revestimiento que rodea al núcleo del granulado, caracterizados por que el núcleo del granulado contiene

a) uno o varios activadores de blanqueo,

a2) 0% en peso de la cantidad total de uno o varios catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y

c) uno o varios agentes aglutinantes

y la capa de envuelta o de revestimiento contiene

d) 100% en peso de la cantidad total de uno o de varios de los catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y

e) uno o varios agentes de revestimiento,

y la relación ponderal de núcleo del granulado a capa de envuelta o de revestimiento es de 95:5 a 50:50.

- 5 En estos co-granulados de acuerdo con la invención, el núcleo del granulado puede contener eventualmente uno o varios aditivos, preferiblemente uno o varios ácidos orgánicos. La capa de envuelta o de revestimiento puede contener eventualmente uno o varios de otros aditivos y, opcionalmente, uno o varios colorantes.

Preferiblemente, el núcleo del granulado del co-granulado de acuerdo con la invención contiene

- 10 a) 1 a 99% en peso, preferiblemente 69,1 a 99% en peso, y de manera particularmente preferida 70 a 99% en peso de uno o varios activadores de blanqueo y

c) 0,9 a 30% en peso y preferiblemente 1 a 30% en peso de uno o varios agentes aglutinantes,

y la capa de envuelta o de revestimiento del co-granulado de acuerdo con la invención contiene

d) 1 a 99% en peso, preferiblemente 1 a 98,9% en peso y, de manera particularmente preferida 1 a 98,8% en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo, y

- 15 e) 1 a 99% en peso, preferiblemente 1 a 98,9% en peso, y de manera particularmente preferida 1 a 98,8% en peso de uno o varios agentes de revestimiento.

En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, el núcleo del granulado puede contener eventualmente uno o varios ácidos orgánicos, preferiblemente en una cantidad de 0 a 30% en peso y de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 30% en peso.

- 20 En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, la capa de envuelta o de revestimiento puede contener eventualmente uno o varios de otros aditivos, preferiblemente en una cantidad de 0 a 30% en peso y de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 30% en peso.

- 25 En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, la capa envuelta o de revestimiento puede contener eventualmente también uno o varios colorantes, preferiblemente en una cantidad de 0 a 5% en peso, y de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 5% en peso.

De manera particularmente preferida, el núcleo del granulado del co-granulado de acuerdo con la invención contiene

a) 50 a 95% en peso, preferiblemente 79,9 a 95% en peso, y de manera particularmente preferida 80 a 95% en peso de uno o varios activadores de blanqueo y

- 30 c) 4,9 a 20% en peso, preferiblemente 5 a 20, y de manera particularmente preferida 5 a 15 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes,

y la capa de envuelta o de revestimiento del co-granulado de acuerdo con la invención contiene

d) 2 a 60% en peso, preferiblemente 2 a 59,9% en peso y, de manera particularmente preferida 2 a 59,8% en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo, y

- 35 e) 40 a 98% en peso, preferiblemente 40 a 97,9% en peso, y de manera particularmente preferida 40 a 97,8% en peso de uno o varios agentes de revestimiento.

En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, el núcleo del granulado puede contener eventualmente uno o varios ácidos orgánicos, preferiblemente en una cantidad de 0 a 10% en peso y de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 10% en peso.

- 40 En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, la capa de envuelta o de revestimiento puede contener eventualmente uno o varios de otros aditivos, preferiblemente en una cantidad de 0 a 15% en peso,

de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 15% en peso y de manera particularmente preferida en una cantidad de 5 a 15% en peso.

En los co-granulados de acuerdo con la invención recién mencionados, la capa de envuelta o de revestimiento puede contener eventualmente también uno o varios colorantes, preferiblemente en una cantidad de 0 a 5% en peso y de manera particularmente preferida en una cantidad de 0,1 a 5% en peso.

Los datos cuantitativos arriba indicados para los activadores de blanqueo del componente a) y los agentes aglutinantes del componente c), así como de los ácidos orgánicos eventualmente contenidos en el núcleo del granulado de los co-granulados de acuerdo con la invención están referidos a la cantidad total del núcleo del granulado de los co-granulados de acuerdo con la invención. Frente a ellos, los datos cuantitativos arriba indicados para los catalizadores de blanqueo del componente d), los agentes de revestimiento del componente e), así como de los otros aditivos y colorantes eventualmente contenidos en la capa de envuelta o de revestimiento de los co-granulados de acuerdo con la invención están referidos a la cantidad total de la capa de envuelta o de revestimiento de los co-granulados de acuerdo con la invención.

Los co-granulados de acuerdo con la invención se caracterizan por que el núcleo del granulado contiene 0% en peso de la cantidad total del uno o de los varios catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado, y la capa de envuelta o de revestimiento contiene 100% en peso de la cantidad total del uno o de los varios catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado.

La relación ponderal de núcleo de granulado a capa de envuelta o de revestimiento asciende a 95:5 hasta 50:50.

La relación ponderal de núcleo de granulado a capa de envuelta o de revestimiento asciende, de manera particularmente preferida, a 90:10 hasta 60:40.

Activadores de blanqueo

En calidad de activadores de blanqueo, los granulados de acuerdo con la invención pueden contener alquilendiaminas varias veces aciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfatos acilados, en particular n-nonanoiloxi- o n-lauroiloxi-bencenosulfonato (NOBS o bien LOBS), ácidos fenolcarboxílicos acilados, en particular ácido nonanoiloxibenzoico o ácido decanoiloxibenzoico (NOBA o bien DOBA), anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido del ácido ftálico, alcoholes polivalentes acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, así como sorbitol acetilado y manitol o bien sus mezclas (SORMAN), derivados de azúcares acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa, así como glucamina y gluconolactona acetilada, eventualmente N-alquilada, y/o lactamas N-acetiladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Acilacetales y acil-lactamas sustituidos de manera hidrófila se emplean asimismo de manera preferida. Junto a ellos, pueden encontrar uso como activadores de blanqueo derivados de nitrilo tales como metilsulfato de n-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA) o cianomorfolina (MOR). También pueden emplearse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Activadores de blanqueo particularmente preferidos son TAED y DOBA.

Catalizadores de blanqueo

En calidad de catalizadores de blanqueo se utilizan, en el marco de la presente invención, preferiblemente sales o bien complejos de metales de transición potenciadores del blanqueo del manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio o vanadio.

En el caso de utilizar sales de metales se prefieren, en particular, sales de manganeso en las etapas de oxidación +2 o +3, por ejemplo haluros de manganeso, siendo preferidos los cloruros, sulfatos de manganeso, sales de manganeso de ácidos orgánicos tales como acetatos de manganeso, acetilacetatonatos de manganeso, oxalatos de manganeso, así como nitratos de manganeso.

Se prefieren, además, complejos del hierro en las etapas de oxidación II o III y del manganeso en las etapas de oxidación II, III, IV o V, que contienen preferiblemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. Preferiblemente, se emplean ligandos que presentan funciones donantes de nitrógeno.

En calidad de complejos de metales de transición en los co-granulados de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente complejos que, en calidad de ligandos macromoleculares, contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD),

2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (MeMeTACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN) o ligandos puenteados tales como 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclononan-1-il)etano (Me4-DTNE) o derivados del ciclama o cicleno tales como 1,8-dimetilciclama, 1,7-dimetilciclono, 1,8-dietilciclama, 1,7-dietilciclono, 1,8-dibencilciclama y 1,7-dibencilciclono tal como se describen, p. ej., en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 272, WO 96/06154, WO 96/06157 o WO 2006/125517, pero también junto a ellos complejos de manganeso tal como se conocen de los documentos EP 1 445 305, EP 1 520 910 o EP 1 557 457.

Complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{OAc})_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{Cl})_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{OAc})_2$, cloruro de cis-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan)dicloro-hierro (III), cloruro de trans-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan)dicloro-hierro (III), cloruro de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-hierro(II), cloruro de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-manganeso(II) y cloruro de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-manganeso(II).

Catalizadores de blanqueo con contenido en metales particularmente preferidos se eligen de sales de manganeso y complejos de manganeso, en donde entre las sales de manganeso se prefieren de nuevo sales de sulfato de manganeso, acetato de manganeso y oxalato de manganeso, y entre los complejos de manganeso se prefieren de nuevo complejos elegidos de

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{OAc})_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{Cl})_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me4-DTE})](\text{OAc})_2$, cloruro de cis-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan)dicloro-hierro (III), cloruro de trans-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan)dicloro-hierro (III), cloruro de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-hierro(II), cloruro de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-manganeso(II) y cloruro de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-manganeso(II).

Ácidos orgánicos

En calidad de ácidos orgánicos pueden utilizarse tanto ácidos monómeros como también polímeros, ya sea en forma del ácido libre o en forma parcialmente neutralizada. En el marco de la presente invención, la expresión "ácido orgánico" comprende, por lo tanto, tanto los ácidos orgánicos en forma libre como también en forma parcialmente neutralizada.

En calidad de iones antagonistas se prefieren iones Na.

Ácidos orgánicos preferidos son ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos grasos, así como mezclas de éstos. Ácidos orgánicos particularmente preferidos son ácido oxálico, ácido ascórbico, ácido cítrico y ácidos grasos. En calidad de ácidos polímeros encuentran uso polímeros del ácido acrílico así como copolímeros del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico.

Ácidos orgánicos particularmente preferidos, son ácido cítrico, ácido ascórbico y ácido oxálico.

Agentes aglutinantes

Como otra sustancia constitutiva, los co-granulados de acuerdo con la invención contienen uno o varios agentes aglutinantes con el fin de garantizar la cohesión del co-granulado.

En calidad de agentes aglutinantes pueden utilizarse preferiblemente sustancias elegidas de ácidos grasos, etoxilatos de alcoholes, polímeros y minerales arcillosos naturales. Por polímeros se entienden en este caso polímeros sintéticos y naturales, al igual que también polímeros modificados de origen natural. Entre estas sustancias se prefieren de nuevos los minerales arcillosos naturales.

Son adecuados, entre otros, ácidos orgánicos con 8 a 22 átomos de carbono tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido esteárico o mezclas de los mismos. Se prefieren, además, polímeros orgánicos. Los polímeros pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera. Son asimismo empleables polímeros naturales y polímeros modificados de origen natural, al igual que polímeros sintéticos.

Al grupo de los polímeros no iónicos empleados con particular preferencia como agentes aglutinantes pertenecen poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) acetilados, polivinilpirrolidonas y polialquilenglicoles, en particular poli(óxidos de etileno). Poli(alcoholes vinílicos) y poli(alcoholes vinílicos) acetilados preferidos presentan pesos moleculares en el intervalo de 10.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 11.000 a 90.000 g/mol, de manera

particularmente preferida de 12.000 a 80.000 g/mol y, de manera particularmente preferida de 13.000 a 70.000 g/mol. Poli(óxidos de etileno) preferidos tienen masas molares en el intervalo de aprox. 200 a 5.000.000 g/mol, de manera correspondiente, grados de polimerización n de aprox. 5 a > 100.000 .

5 En el caso de los polímeros aniónicos empleados con particular preferencia como agentes aglutinantes se trata, en particular, de policarboxilatos homopolímeros o copolímeros. De manera particularmente preferida, se emplea, por ejemplo, ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, en particular aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.

10 Se prefieren entre ellos poliacrilatos que presentan preferiblemente una masa molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. En virtud de su superior solubilidad, de este grupo se prefieren de nuevo los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2.000 a 10.000 g/mol y preferiblemente de 3.000 a 5.000 g/mol.

15 Entre ellos se prefieren, además, policarboxilatos copolímeros, en particular los del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Como particularmente adecuados se han manifestado copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico que contienen 50 a 90% en peso de ácido acrílico y 50 a 10% de ácido maleico. Su masa molecular relativa, referida a los ácidos libres, asciende preferiblemente a 2.000 hasta 70.000 g/mol, de manera particularmente preferida a 20.000 hasta 50.000 g/mol, y de manera particularmente preferida a 30.000 hasta 40.000 g/mol.

20 Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también unidades estructurales procedentes de ácidos alilsulfónicos tales como, por ejemplo, ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metililsulfónico. Particularmente preferidos son también polímeros biológicamente degradables a base de más de dos unidades monómeras diferentes, por ejemplo los que contienen unidades estructurales a base de sales del ácido acrílico y del ácido maleico, así como del alcohol vinílico o bien derivados de alcohol vinílico y derivados de azúcares, o las unidades estructurales de sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico y a base de derivados de azúcares.

Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan unidades estructurales procedentes de acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

25 Otros polímeros aniónicos empleados ventajosamente como agentes aglutinantes son polímeros con contenido en grupos ácido sulfónico, en particular copolímeros a base de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros con contenido en grupos ácido sulfónico, y eventualmente otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

30 Otros agentes aglutinantes preferidos son alcoholetoxilatos C_8 - C_{22} sólidos a la temperatura ambiente, preferiblemente alcoholetoxilatos C_8 - C_{22} con una media de 10 a 100 unidades de óxido de etileno en la molécula tales como, p. ej., Genapol® T 500 de la razón social Clariant o carboximetilcelulosas.

Entre los minerales arcillosos naturales se prefiere particularmente bentonita.

Capa de revestimiento y materiales de revestimiento

35 Los materiales ya utilizados como agentes aglutinantes (exceptuados los minerales arcillosos naturales tales como, por ejemplo, bentonita) también pueden emplearse como materiales de revestimiento. En este caso, los co-granulados se envuelven, después de su preparación, en una etapa separada con uno o varios materiales de revestimiento, de modo que se forma una capa protectora uniforme. En una forma de realización preferida de la invención, su contenido asciende en el granulado total al menos a 10% en peso.

En otra forma de realización preferida, la capa de revestimiento rodea al núcleo del granulado en la medida de lo posible por completo y uniformemente.

40 Las sustancias preferidas como materiales de revestimiento corresponden a los agentes aglutinantes preferidos, precedentemente mencionados (exceptuados los minerales arcillosos naturales tales como, por ejemplo, bentonita). En otra forma de realización preferida de la invención, los materiales de revestimiento se eligen, por lo tanto, de ácidos grasos, alcoholetoxilatos y polímeros. Por polímeros se entienden en este caso de nuevo polímeros sintéticos y naturales, al igual que también polímeros modificados de origen natural. Entre las sustancias recién mencionadas
45 se prefieren de nuevo los ácidos grasos, en particular ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono.

Colorantes

Los co-granulados de acuerdo con la invención contienen, en otra forma de realización preferida de la invención, uno o varios colorantes. Colorantes preferidos, cuya elección no supone dificultad alguna para el experto en la materia, poseen una elevada estabilidad al almacenamiento y una insensibilidad frente a las restantes sustancias constitutivas de los agentes y frente a la luz, así como sustantividad acusada alguna frente a los sustratos a tratar con los agentes con contenido en colorantes tales como, por ejemplo, materiales textiles, vidrio, material cerámico o vajilla de material sintético, para no colorear a éstos.

En el caso de la elección del colorante ha de tenerse en cuenta que los colorantes presenten una elevada estabilidad al almacenamiento y una insensibilidad frente a la luz. Al mismo tiempo, también en la elección de colorantes adecuados se ha de considerar el hecho de que los colorantes presentan estabilidades diferentes frente a la oxidación. En general, se cumple que colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y, con ello, también de la sensibilidad a la oxidación, varía la concentración del colorante en los detergentes o productos de limpieza. Se prefieren colorantes que en el proceso de lavado puedan ser destruidos de forma oxidativa, así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los denominados tonalizadores azules. Se ha manifestado ventajoso emplear colorantes que sean solubles en agua o, a temperatura ambiente, en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados, por ejemplo, colorantes aniónicos, p. ej. nitroso colorantes aniónicos.

Otros aditivos

Otros aditivos que pueden estar contenidos en los co-granulados de acuerdo con la invención, en particular en su capa de envuelta o de revestimiento, son aditivos que se emplean de manera conocida por el estado de la técnica en granulados de este tipo, en particular en aquellos que están pensados para su empleo en detergentes y productos de limpieza.

En otra forma de realización preferida de la invención, el núcleo del granulado de los co-granulados de acuerdo con la invención se compone de los activadores de blanqueo del componente a) y de los agentes aglutinantes del componente c).

En otra forma de realización preferida de la invención, el núcleo del granulado de los co-granulados de acuerdo con la invención se compone de los activadores de blanqueo del componente a), de los agentes aglutinantes del componente c) y ácidos orgánicos.

En otra forma de realización preferida de la invención, la capa de envuelta o de revestimiento de los co-granulados de acuerdo con la invención se compone de los catalizadores de blanqueo del componente d) y de los agentes de revestimiento del componente e).

En otra forma de realización preferida de la invención, la capa de envuelta o de revestimiento de los co-granulados de acuerdo con la invención se compone de los catalizadores de blanqueo del componente d), los agentes de revestimiento del componente e) y colorantes.

En otra forma de realización preferida de la invención, los co-granulados de acuerdo con la invención se componen de los activadores de blanqueo del componente a), los agentes aglutinantes del componente c), los catalizadores de blanqueo del componente d), los agentes de revestimiento del componente e) y de una o varias sustancias elegidas de ácidos orgánicos contenidos en el núcleo del granulado de los co-granulados de acuerdo con la invención y de colorantes contenidos en la capa de envuelta o de revestimiento de los co-granulados de acuerdo con la invención, y otros aditivos.

Preparación de los co-granulados de acuerdo con la invención

Para la puesta a disposición de los co-granulados de acuerdo con la invención son posibles, básicamente, diferentes procedimientos de granulación.

En otra forma de realización, la granulación tiene lugar mediante granulación por conformación. Al polvo de poliéster molido se aporta por mezcladura un aditivo, de manera que la mezcla se presenta homogéneamente como una masa plastificable. La etapa de mezcladura puede tener lugar en los aparatos de mezcladura arriba mencionados, pero también son imaginables amasadoras o tipos de extrusoras especiales (p. ej. Extrud-o-mix® de la razón social Hosokawa-Bepex Corp.). La masa de granulación se prensa a continuación por medio de herramientas a través de los orificios de la boquilla de una matriz de prensa, de manera que se forman productos extrudidos de forma cilíndrica. Aparatos adecuados para el proceso de extrusión son preferiblemente prensas de rulos anulares (p. ej. de

la razón social Schlüter), o molinos de muelas verticales (p. ej. de la razón social Amandus-Kahl), eventualmente también extrusoras ejecutadas como máquina de un solo árbol (p. ej. de la razón social Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) o preferiblemente como extrusora de doble husillo (p. ej. de la razón social Händle). La elección del diámetro del orificio de la boquilla depende del caso particular y se encuentra típicamente en el intervalo de 0,7 – 4 mm.

5

En una primera variante de procedimiento preferida, una granulación constitutiva tiene lugar en aparatos mezcladores. En este caso, los componentes se elaboran en dispositivos mezcladores habituales que trabajan por tandas o de forma continua, que están equipados, por norma general, con órganos mezcladores rotatorios. En calidad de mezcladores pueden pasar a emplearse aparatos que trabajan de forma moderada tales como, p. ej., mezcladores de rejas de arado (tipos KM de Lödige, tipos K-T de Drais), pero también mezcladores intensivos (p. ej. Eirich, Schugi, tipos CB de Lödige, tipos K-TT de Drais). En el caso de la mezcladura, son imaginables todas las variantes de mezcladura que garanticen una mezcladura a fondo suficiente de los componentes. En una forma de realización preferida se mezclan al mismo tiempo todos los componentes. Sin embargo, también se pueden imaginar procesos de mezcladura de varias etapas, en los que los componentes individuales se incorporan en la mezcla total en diferentes combinaciones, individualmente o junto con otros aditivos. La secuencia de mezcladores lentos y rápidos puede intercambiarse según se requiera. Los tiempos de permanencia en la granulación de los mezcladores ascienden preferiblemente a 0,5 s hasta 20 min, de manera particularmente preferida a 2 s hasta 10 min. El líquido de granulación puede ser bombeado al aparato mezclador a través de sencillos conductos. Sin embargo, para una mejor distribución, son también imaginables sistemas de toberas (toberas para una sustancia o para múltiples sustancias).

En función del líquido de granulación utilizado (disolvente o agente aglutinante en forma de masa fundida), a la etapa de granulación se une una etapa de secado (para disolventes) o bien de refrigeración (para masas fundidas) con el fin de evitar que se peguen los granulados. El tratamiento posterior tiene lugar preferiblemente en un aparato de lecho fluido. A continuación, mediante tamizado se separa la porción de grano grueso y la porción de grano fino. La porción de grano grueso se desmenuza mediante molienda y, al igual que la porción de grano fino, se aporta a un nuevo proceso de granulación.

Granulación con ayuda de un agente plastificante

En otra forma de realización preferida, los componentes en forma de polvo (activador de blanqueo, catalizador de blanqueo y eventualmente otros coadyuvantes) se mezclan con una o varias sustancias plastificantes. Los agentes plastificantes pueden incorporarse en forma de líquido o en forma de masa fundida, siendo preferidas conforme a la invención sustancias en forma de masa fundida.

El agente plastificante líquido se mezcla intensamente con la sustancia activa en forma de polvo y eventualmente con los otros aditivos, de modo que resulta una masa plásticamente moldeable. La etapa de mezcladura puede tener lugar en los aparatos de mezcladura arriba mencionados, pero también son imaginables amasadoras o tipos de extrusoras especiales (p. ej. Extrud-o-mix de la razón social Hosokawa-Bepex Corp.). La masa de granulación se prensa a continuación por medio de herramientas a través de los orificios de la tobera de una matriz de prensa, de manera que se forman productos extrudidos de forma cilíndrica. Aparatos adecuados para el proceso de extrusión son preferiblemente prensas de rulos anulares (p. ej. de la razón social Schlüter, Salmatec, Bühler), molinos de muelas verticales (p. ej. de la razón social Amandus-Kahl) y extrusoras ejecutadas como máquina de un solo árbol (p. ej. de la razón social Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) o preferiblemente como extrusora de doble husillo (p. ej. de la razón social Händle). La elección del diámetro del orificio de la tobera depende del caso particular y se encuentra típicamente en el intervalo de 0,7 - 4 mm.

Los productos extrudidos que salen se han de desmenuzar mediante una etapa de tratamiento posterior a la longitud o bien tamaño de partícula deseado. En muchos casos se desea una relación longitud/diámetro de $L/D = 1$. En el caso de granulados en forma de cilindro, el diámetro de partícula oscila entre 0,2 y 2 mm, preferiblemente entre 0,5 y 0,8 mm, la longitud de las partículas se encuentra en el intervalo de 0,5 a 3,5 mm, de manera ideal entre 0,9 y 2,5 mm. Las longitudes o bien el ajuste por tamaño de los granulados puede tener lugar mediante cuchillas rascadoras, cuchillas de corte rotatorias, alambres o cuchillas de corte. Para redondear los cantos cortados, el granulado se puede redondear a continuación de nuevo en un redondeador (p. ej. de la razón social Glatt, Schlüter, Fuji-Paudal).

Después del ajuste por tamaño de los granulados se requiere una etapa de consolidación subsiguiente en la que se separa el disolvente o bien se consolida la masa fundida. Habitualmente, esta etapa se lleva a cabo en un aparato de lecho fluido que, en función de los requisitos, puede ser hecho funcionar como secador o refrigerador. A continuación, mediante tamizado se separa la porción de grano grueso y la porción de grano fino. La porción de

grano grueso se desmenuza mediante molienda y, al igual que la porción de grano fino, se aporta a un nuevo proceso de granulación.

Compactación

5 En otra forma de realización preferida, las sustancias activas en forma de polvo se mezclan eventualmente con otros aditivos, preferiblemente sólidos, y esta mezcla se compacta, después se muele y, a continuación, se tamiza eventualmente en fracciones de grano individuales. Eventualmente, a la mezcla pueden agregarse también adicionalmente, en cierta medida (p. ej., hasta 10% en peso) aditivos líquidos. Ejemplos de coadyuvantes de compactación son vidrio soluble, polietilenglicoles, tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, copolímeros de policarboxilato, celulosas modificadas y/o no modificadas, bentonita, hectorita, saponita y/u otras sustancias constitutivas de detergentes.

10 La compactación se lleva a cabo preferiblemente en los denominados compactadores de rodillo (p. ej., de la razón social Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern). Mediante la elección del perfil de los rodillos se pueden crear, por una parte, nódulos o briquetas en trozos y, por otra parte, piezas prensadas. Mientras que los comprimidos en trozos habitualmente ya sólo tienen que ser separados de la porción fina, las piezas prensadas deben desmenuzarse en un molino al tamaño de partícula deseado. Típicamente, como tipo de molino pasan a emplearse preferiblemente aparatos de molienda protectores tales como, p. ej., molinos de tamiz y de martillos (p. ej., de la razón social Hosokawa-Alpine, Hosokawa-Bepex) o molinos de rodillos (p. ej., de la razón social Bauermeister, Bühler).

15 A partir del granulado, así creado, se separa mediante 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 máquinas de tamizado habituales tales como, p. ej., tamices oscilantes o tamices de vibración (p. ej. de la razón social Allgaier, Sweco, Vibra).

Procedimiento de revestimiento:

25 Los granulados producidos según uno de los procedimientos precedentemente descritos se proveen en una segunda etapa del denominado revestimiento activo. Para ello, el granulado se envuelve en una etapa adicional, según procedimientos en sí conocidos, con una sustancia formadora de película, en donde la envuelta de revestimiento contiene uno o varios catalizadores de blanqueo, así como, eventualmente, otros aditivos.

30 Para una distribución uniforme en la envuelta de revestimiento, por una parte, y un mejor tratamiento, por otra, se ha manifestado ventajoso desmenuzar el catalizador de blanqueo antes de la incorporación en el revestimiento. El tamaño de partícula máximo a ajustar en este caso del catalizador de blanqueo molido se define, entre otros, por el tamaño de partícula de partida del catalizador de blanqueo, de las dimensiones de la capa de revestimiento a aplicar y de las condiciones del proceso de revestimiento. Típicamente, el tamaño de partícula máximo del catalizador de blanqueo se puede limitar a < 100 µm, preferiblemente a < 50 µm.

35 En la medida en que se necesite la molienda del catalizador de blanqueo, son imaginables, en principio, todos los principios de molienda y grupos de molienda habituales. Por ejemplo, puede tener lugar un desmenuzamiento por impacto en un molino de cruceta. En última instancia, ante todo, las propiedades de molienda del catalizador de blanqueo, tales como, p. ej., la fragilidad, y la finura de molienda deseada determinan la elección del molino.

40 El catalizador de blanqueo preparado se incorpora en la siguiente etapa del proceso en la sustancia de revestimiento. Para ello, el líquido de revestimiento se dispone en un recipiente y se añade por mezcladura, con agitación, el catalizador de blanqueo. En función del sistema fluido son ventajosos, en el caso de sistemas más bien poco viscosos, órganos agitadores para evitar la sedimentación de sólidos o, en el caso de sistemas muy viscosos, mezcladores para la incorporación de la energía de cizalla.

45 Como ya se ha mencionado previamente, los materiales de revestimiento se eligen, en una forma de realización preferida de la invención, de ácidos grasos, alcoholetoxilatos y polímeros.

50 En otra forma de realización preferida, los materiales de revestimiento se eligen de sustancias formadoras de películas tales como ceras, siliconas, ácidos grasos, alcoholes grasos, jabones, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, polímeros aniónicos y catiónicos, así como polialquilenglicoles. Preferiblemente, se utilizan sustancias de revestimiento con un punto de fusión de 30 - 100 °C. Ejemplos de ellas son: ácidos grasos C₈-C₃₁, por ejemplo ácido láurico, mirístico, esteárico; alcoholes grasos C₈-C₃₁; polietilenglicoles con una masa molar de 1.000 a 50.000 g/mol; polialcoxilatos de alcoholes grasos con 1 a 100 mol de EO (EO:

unidad de óxido de etileno); alcanosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, α -olefina-sulfonatos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos con radicales hidrocarbonados C_8 - C_{31} , polímeros, por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), ceras, por ejemplo ceras de Montana, ceras de parafina, ceras de ésteres, ceras de poliolefina, siliconas.

- 5 En la sustancia de revestimiento que se reblandece o funde en el intervalo de 30 a 100°C pueden presentarse, además de ello, otras sustancias que no reblandecen ni funden en este intervalo en forma disuelta o suspendida, por ejemplo homopolímeros, copolímeros o copolímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados y/o ácidos sulfónicos, así como sus sales de metales alcalinos, éteres de celulosa, almidón, almidón-éter, polivinilpirrolidona; ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos éter-carboxílicos con 3 a 8 átomos de C, así como sus sales; silicatos, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, fosfonatos.
- 10 Para la aplicación de las sustancias de la envuelta pueden utilizarse mezcladores (lecho turbulento mecánicamente inducido) y aparatos de lecho turbulento (lecho turbulento inducido neumáticamente). En calidad de mezcladores son posibles, p. ej., mezcladores de reja de arado (de forma continua o por tandas), mezcladores de capa anular o también mezcladores Schugi. La regulación en temperatura puede tener lugar, en el caso de utilizar un mezclador, en un precalentador del granulado y/o en el mezclador directamente y/o en un lecho fluido dispuesto a continuación del mezclador.
- 15 Para la refrigeración del granulado revestido pueden emplearse refrigeradores del granulado o refrigeradores del lecho fluido. En el caso de sistemas de aparatos de lecho turbulento, la regulación en temperatura tiene lugar a través del gas caliente utilizado para la turbulencia. El granulado revestido según el procedimiento en lecho turbulento puede enfriarse, de manera similar a un procedimiento de mezclado, a través de un refrigerador del granulado o de un refrigerador en lecho fluido. Tanto en el caso del procedimiento de mezclado como también
- 20 en el procedimiento de lecho turbulento, la sustancia de revestimiento puede ser pulverizada a través de un dispositivo de tobera para una sola sustancia o para dos sustancias. La regulación en temperatura facultativa se compone de un tratamiento térmico a una temperatura de 30 a 100°C, pero a la misma o por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento de la sustancia de la envuelta respectiva. Preferiblemente, se trabaja a una temperatura que se encuentra un poco por debajo de la temperatura de fusión o de reblandecimiento.
- 25 Además, los agentes de revestimiento pueden aplicarse sobre las partículas primarias en forma de disoluciones o suspensiones, lo cual es posible, en principio, con los aparatos precedentemente mencionados. Preferiblemente, en este caso, pueden pasar a emplearse aparatos de lecho turbulento, dado que éstos ofrecen la ventaja de que simultáneamente puede pulverizarse líquido y secarse la humedad. Con ello, se puede conseguir a menudo una flexibilidad incrementada en el procedimiento y en la calidad del producto alcanzable.
- 30 Característico de los co-granulados de acuerdo con la invención es, en primer término, su composición química. No obstante, se ha manifestado que el efecto de blanqueo de estos co-granulados puede verse ventajosamente afectado también a través de parámetros físicos tales como, por ejemplo, el tamaño de partícula, la porción fina, así como el contenido en catalizador de blanqueo de fracciones de tamizado seleccionadas.
- 35 Co-granulados de acuerdo con la invención preferidos se caracterizan, por este motivo, debido a que el co-granulado presenta un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 1,6 mm, preferiblemente entre 0,2 y 1,2 mm y, de manera particularmente preferida entre 0,3 y 1,0 mm.
- Los co-granulados de acuerdo con la invención se adecúan para su empleo en todos los detergentes o productos de limpieza, habiéndose manifestado particularmente ventajoso su empleo en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.
- 40 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un co-granulado de acuerdo con la invención para la producción de detergentes y productos de limpieza y, preferiblemente, de agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.
- Otro objeto de la presente invención son también detergentes y productos de la limpieza, preferiblemente agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, que contienen un co-granulado de acuerdo con la invención.
- 45 Detergentes y productos de la limpieza de acuerdo con la invención preferidos, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen los co-granulados de acuerdo con la invención en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente en cantidades entre 0,2 y 8% en peso, y de manera particularmente preferida en cantidades entre 0,5 y 6% en peso.
- 50 Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla que pueden presentarse en forma de granulados, sólidos en forma de polvo o tabletas, pero también en forma líquida o pastosa, pueden contener, además del co-granulado de acuerdo con la invención, en principio todas las sustancias constitutivas conocidas y habituales en este tipo de agentes. Los detergentes y

productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener, en particular, sustancias mejoradoras de la detergencia, compuestos peroxigenados, enzimas, soportes de metales alcalinos, tensioactivos, reguladores del pH, disolventes orgánicos y otros coadyuvantes tales como inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión de la plata y reguladores de la espuma.

5 Detergentes y productos de la limpieza particularmente preferidos, en particular agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen

i) 15 a 65% en peso, preferiblemente 20 a 60% en peso de un componente mejorador de la detergencia soluble en agua,

j) 5 a 25% en peso, preferiblemente 8 a 17% en peso de un compuesto peroxigenado, y

10 k) 0,5 a 6% en peso de un co-granulado de acuerdo con la invención, en cada caso referido al agente total. Un agente de este tipo es particularmente poco alcalino, es decir, su disolución al 1 por ciento en peso presenta un valor del pH de 8 a 11,5 y preferiblemente de 9 a 11.

Componentes mejoradores de la detergencia o bien sustancias mejoradoras de la detergencia solubles en agua

15 En calidad de componentes mejoradores de la detergencia solubles en agua en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, entran en consideración, en principio, todos los mejoradores de la detergencia habitualmente empleados en agentes de este tipo, por ejemplo fosfatos de metales alcalinos que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ellos son fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, dihidrógeno-difosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametáfosfato sódico, así como las correspondientes sales de potasio o bien mezclas a base de sales de sodio y potasio. Sus cantidades pueden encontrarse en el intervalo de hasta aproximadamente 60% en peso, preferiblemente de 5 a 20% en peso, referido al agente completo. Otros componentes mejoradores de la detergencia solubles en agua posibles son, junto a polifosfonatos y polifosfonato-
20 alquilcarboxilatos, por ejemplo, polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo de los policarboxilatos que actúan como co-mejoradores de la detergencia, en particular en regiones de agua dura. Entran en consideración, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y copolímeros a base de anhídrido del ácido maleico y del ácido acrílico, así como las sales de sodio de estos ácidos poliméricos. Productos usuales en el comercio son, por ejemplo, Sokalan™ CP 5, CP 10 y PA 30 de la razón social BASF. A los polímeros utilizables como co-mejoradores de la detergencia de origen natural pertenecen, por ejemplo, almidón oxidado y poliaminoácidos tales como ácido glutámico o ácido poliaspártico. Otros componentes mejoradores de la detergencia solubles en agua posibles son ácidos
25 hidroxicarboxílicos que se presentan de forma natural tales como, por ejemplo, ácido monohidroxisuccínico, dihidroxisuccínico, ácido alfa-hidroxi propiónico y ácido glucónico. A los componentes mejoradores de la detergencia solubles en agua orgánicos preferidos pertenecen las sales del ácido cítrico, en particular citrato de sodio. Como citrato de sodio entran en consideración citrato trisódico anhidro y preferiblemente citrato-dihidrato trisódico. Citrato-dihidrato trisódico puede emplearse en forma de un polvo cristalino fino o tosco. En función del valor del pH finalmente ajustado en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los
30 agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden presentarse también los ácidos correspondientes a las sales de co-mejoradores de la detergencia mencionadas.

Compuestos peroxigenados

40 Compuestos peroxigenados preferidos son perboratos y percarbonatos, en particular las correspondientes sales sódicas de estos compuestos.

Enzimas

A las enzimas eventualmente contenidas en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pertenecen proteasas, amilasas, pululanases, cutinasas y/o lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™, Maxapem™, Durazym™, Purafect™ OxP, Esperase™ y/o Sanivase™, amilasas, tales como Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™ y/o lipasas tales como Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ y/o Lipozym™. Las enzimas utilizadas pueden estar adsorbidas a sustancias de soporte y/o embutidas en sustancias de la envuelta, con el fin de protegerlas frente a una inactivación prematura. Están contenidas en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, preferiblemente en
45 cantidades de hasta 10% en peso, de manera particularmente preferida en cantidades de 0,05 a 5% en peso, empleándose de manera particularmente preferida enzimas estabilizadas frente a la degradación oxidativa.

Soportes de metales alcalinos

Preferiblemente, los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen los soportes de metales alcalinos habituales tales como, por ejemplo, silicatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y/o hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos. A los soportes de metales alcalinos habitualmente empleados pertenecen carbonatos, hidrógeno-carbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = átomo de metal alcalino) de 1 : 1 a 2,5 : 1. Los silicatos de metales alcalinos pueden estar contenidos en este caso en cantidades de hasta 40% en peso, en particular de 3 a 30% en peso, referido a todo el agente. El sistema de soporte de metal alcalino empleado preferiblemente en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, es una mezcla a base de carbonato e hidrógeno-carbonato, preferiblemente carbonato e hidrógeno-carbonato de sodio, que puede estar contenido en una cantidad de hasta 50% en peso, y preferiblemente de 5 a 40% en peso.

En otra forma de realización preferida de la invención, en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, está contenido 20 a 60% en peso de mejoradores de la detergencia orgánicos, solubles en agua, en particular citrato de metal alcalino, 3 a 20% en peso de carbonato de metal alcalino y 3 a 40% en peso de disilicato de metal alcalino.

Tensioactivos

A los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden añadirse eventualmente también tensioactivos, en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos de iones híbridos y, preferiblemente, tensioactivos no iónicos, poco formadores de espuma, que sirven para un desprendimiento mejorado de la suciedad con contenido en grasa, como agentes humectantes y, eventualmente, en el marco de la preparación de estos agentes, como co-adyuvantes de la granulación. Su cantidad puede ascender hasta 20% en peso, preferiblemente hasta 10% en peso, y se encuentra de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,5 a 5% en peso. Habitualmente, en particular en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla se emplean compuestos de extremadamente baja formación de espuma. A ellos pertenecen, preferiblemente, alquil C_{12} - C_{18} -polietilenglicol-polipropilenglicoléteres con en cada caso hasta 8 moles de unidades óxido de etileno y de óxido de propileno en la molécula. Sin embargo, también se pueden utilizar otros tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma conocidos tales como, por ejemplo, alquil C_{12} - C_{18} -polietilenglicol-polibutilenglicoléteres con en cada caso hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno en la molécula, éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol rematados en los grupos extremos, así como los alquil C_8 - C_{14} -poliglucósidos ciertamente formadores de espuma pero ecológicamente atractivos, con un grado de polimerización de aproximadamente 1 a 4 y/o alquil C_{12} - C_{14} -polietilenglicoles con 3 a 8 unidades de óxido de etileno en la molécula. Son asimismo adecuados tensioactivos de la familia de las glucamidas tales como, por ejemplo, alquil-N-metil-glucamidas, en las que la parte alquilo procede preferiblemente de un alcohol graso con una longitud de cadena de carbonos C_6 - C_{14} . Es en parte ventajoso que los tensioactivos descritos se empleen en forma de mezclas, por ejemplo la combinación alquilpoliglucósido con etoxilatos de alcoholes grasos o glucamida con alquilpoliglucósidos. También es posible la presencia de aminóxidos, betainas y alquilaminas etoxiladas.

Reguladores del pH

Para el ajuste de un valor del pH deseado, que no resulta por sí mismo de la mezcladura de los restantes componentes, los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener ácidos compatibles con el sistema y el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o hidrógeno-sulfatos de metales alcalinos, o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metales alcalinos. Reguladores del pH de este tipo están contenidos en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, preferiblemente en no más de 10% en peso y de manera particularmente preferida de 0,5 a 6% en peso.

Disolventes orgánicos

A los disolventes orgánicos utilizables en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, en particular cuando se presentan en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc.-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres derivables a partir de las clases de compuestos mencionadas. Disolventes miscibles con agua de este tipo están presentes en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular en los agentes para la limpieza a

máquina de la vajilla, preferiblemente en una cantidad no superior a 20% en peso, y de manera particularmente preferida de 1 a 15% en peso.

Inhibidores de la corrosión del vidrio

5 Con el fin de impedir la corrosión del vidrio durante el proceso de lavado, pueden emplearse en los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, inhibidores correspondientes. Particularmente ventajosos son en este caso silicatos estratificados cristalinos y/o sales de zinc. Los silicatos estratificados cristalinos se comercializan, por ejemplo, por la razón social Clariant bajo los nombres comerciales Na-SKS, p. ej. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit). De éstos se adecúan, ante todo, Na-SKS-5 (alfa- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (beta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en particular Na-SKS-6 (delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Una perspectiva sobre silicatos estratificados cristalinos se encuentra, p. ej., en el artículo publicado en "Seifen-Öle-Fette, Wachse, Año 116, N° 20/1990" en las páginas 805-808.

15 En otra forma de realización preferida de la invención, los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, presentan una cantidad del silicato estratificado cristalino de preferiblemente 0,1 a 20% en peso, de manera particularmente preferida 0,2 a 15% en peso y de manera particularmente preferida de 0,4 a 10% en peso, en cada caso referido al peso total de estos agentes.

20 Para la supresión de la corrosión del vidrio, detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener al menos una sal de zinc o bismuto, preferiblemente elegida del grupo de las sales de zinc orgánicas, de manera particularmente preferida elegida del grupo de las sales de zinc orgánicas solubles, de manera particularmente preferida elegida del grupo de las sales de zinc solubles de ácidos orgánicos monómeros o polímeros y de manera extraordinariamente preferida elegida del grupo de acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, oxalato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. Alternativamente o en combinación con estas sales de zinc pueden emplearse sales de bismuto tales como, p. ej., acetatos de bismuto.

30 Como preferidos se consideran en el marco de la presente invención en este caso detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, en los que la cantidad de la sal de zinc, referida al peso total de este agente, es de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,2 a 7% en peso y de manera particularmente preferida de 0,4 a 4% en peso, y a saber independientemente de qué sales de zinc se empleen, en particular, por lo tanto, independientemente de que se empleen sales de zinc orgánicas o inorgánicas, sales de zinc solubles o no solubles o sus mezclas.

Inhibidores de la corrosión de la plata

35 Con el fin de determinar una protección anticorrosiva de la plata, en detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden emplearse inhibidores de la corrosión de la plata. Inhibidores de la corrosión de la plata preferidos son sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, fenoles bivalentes o trivalentes, triazoles eventualmente alquil- o aril-sustituídos tales como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales y/o complejos de titanio, zirconio, hafnio, cobalto o cerio, en los que los metales mencionados están presentes, en cada caso en función del metal, en una de las etapas de oxidación II, III, IV, V o VI.

Reguladores de la espuma

45 En la medida en que los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, por ejemplo en presencia de tensioactivos aniónicos, formen demasiada espuma durante la aplicación, se les puede agregar a ellos, además, hasta 6% en peso, de preferencia aproximadamente 0,5 a 4% en peso de un compuesto supresor de la espuma, preferiblemente del grupo de los aceites de silicona, mezclas a base de aceites de silicona y ácido silícico hidrofobizado, parafinas, combinaciones de parafinas y alcoholes, ácido silícico hidrofobizado, amidas de ácidos bis-grasos y demás de otros antiespumantes conocidos, adquiribles en el comercio.

50 Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener como otras sustancias constitutivas, por ejemplo, agentes secuestrantes,

electrolitos, activadores peroxigenados adicionales, colorantes o sustancias aromatizantes tales como, por ejemplo, aceites perfumados conocidos del estado de la técnica para este tipo de agentes.

Preparación de los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención

5 La preparación de los detergentes y productos de limpieza sólidos de acuerdo con la invención, en particular agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, no ofrece dificultad alguna y puede tener lugar de manera en principio conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose eventualmente con posterioridad por separado el compuesto peroxigenado y co-granulado de acuerdo con la invención.

10 Detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en forma de disoluciones acuosas o demás disoluciones con contenido en disolventes habituales, en particular correspondientes agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se preparan de manera particularmente ventajosa mediante mezcladura sencilla de las sustancias constitutivas que pueden ser añadidas en forma sólida o como disolución en un mezclador automático.

15 Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se presentan preferiblemente en forma de preparados en forma de polvo, granulares o en forma de tableta que pueden producirse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante mezcladura, granulación, compactación por rodillos y/o mediante secado por pulverización de los componentes térmicamente solicitables y adición con mezcladura de los componentes más sensibles, a los que pertenecen, en particular, enzimas, agentes de blanqueo y el catalizador de blanqueo.

20 Para la producción de detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, en forma de tableta se procede, preferiblemente, de manera que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador, y la mezcla se comprime, mediante prensas para comprimidos habituales, por ejemplo prensas excéntricas o prensas de mesa giratoria, con presiones en el intervalo de $200 \cdot 10^5$ a $1500 \cdot 10^5$ Pa.

25 De esta manera, se obtienen sin problemas comprimidos resistentes a la rotura y, a pesar de ello, lo suficientemente solubles con rapidez bajo las condiciones de aplicación, con resistencias a la flexión normalmente superiores a 150 N. Preferiblemente, una tableta producida de este modo presenta un peso de 15 a 40 g, en particular de 20 a 30 g, con un diámetro de 35 a 40 mm.

30 La producción de detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención, en forma de polvos y/o granulados no formadores de polvo, estables al almacenamiento y capaces de fluir, con densidades aparentes elevadas en el intervalo de 800 a 1.000 g/l, en particular de correspondientes agentes de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de la vajilla, puede tener lugar debido a que, en una primera etapa parcial del procedimiento, los componentes mejoradores de la detergencia se mezclan con al menos una porción de componentes de mezcladura líquidos bajo el aumento de la densidad aparente de esta mezcla previa y, a continuación - en caso deseado, después de un secado intermedio - se reúnen los otros componentes del agente, entre ellos el co-granulado de acuerdo con la invención, con la mezcla previa así obtenida.

35 Agentes de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de la vajilla pueden emplearse tanto en máquinas lavavajillas domésticas como en máquinas lavadoras industriales. La adición tiene lugar manualmente o mediante dispositivos dosificadores adecuados. Las concentraciones de aplicación en el baño de limpieza ascienden, por norma general, a aproximadamente 1 a 8 g/l, preferiblemente a 2 hasta 5 g/l.

40 Un programa de lavado a máquina se completa y finaliza, en general, mediante algunos procesos de lavado intermedio que siguen al proceso de limpieza, con agua limpia, y un proceso de aclarado con un agente de aclarado habitual. Después del secado se obtiene, en el caso de emplear agente de acuerdo con la invención, una vajilla totalmente limpia e irreprochable desde un punto de vista higiénico.

Ejemplos

45 En lo que sigue, los datos en % significan porcentaje en peso (% p), en la medida en que no se indique explícitamente lo contrario. En relación con las humedades del aire relativas indicadas, los datos en % tienen el significado habitual.

El activador de blanqueo TAED (tetraacetiletilendiamina) técnicamente disponible se adquirió de Clariant en forma de polvo, las sales de manganeso se adquirieron de Sigma-Aldrich y los complejos de metales utilizados se prepararon conforme a la bibliografía.

Ejemplo 1: Preparación de co-granulados de acuerdo con la invención con revestimiento activo

En este caso se trata de co-granulados que contienen TAED y un catalizador de blanqueo tal como, p. ej., sulfato de Mn(II) que está aplicado especialmente como revestimiento activo. Adicionalmente, los co-granulados contienen los coadyuvantes de granulación necesarios tales como aglutinantes y sustancia de revestimiento, pero eventualmente también otros aditivos tales como, p. ej., estabilizadores.

Para la preparación del revestimiento activo, ácido esteárico en calidad de sustancia de la envuelta o bien agente de revestimiento se dispone a $T = 95^{\circ}\text{C}$ en un recipiente con agitador y se funde. En la masa fundida agitada se incorpora el catalizador de blanqueo y se reparte uniformemente. El catalizador de blanqueo se desmenuza previamente en un molino de laboratorio.

- 10 Como granulado base para el revestimiento activo se dispone un granulado de TAED (Peractive CB – producto comercial de la razón social Clariant que contiene bentonita) en un mezclador de laboratorio. El granulado se calienta bajo agitación moderada a la temperatura de partida necesaria de $> 70^{\circ}\text{C}$. A una velocidad de agitación algo elevada, se aporta dosificadamente de manera uniforme y lenta la mezcla de masa fundida con el catalizador de blanqueo, de modo que la mezcla se reparta uniformemente sobre los granulados base y se evite una granulación excesiva.
- 15 Después de la aplicación de la cantidad nominal de la mezcla de masa fundida, se continúa mezclando brevemente el granulado revestido, se retira del mezclador y se enfría. A continuación, el producto se tamiza para la separación de porciones toscas y finas de 200 - 1.600 μm .

En el caso del co-granulado A de acuerdo con la invención, en lugar del uso de Peractive CB se mezcla primeramente TAED, bentonita y ácido oxálico, a continuación se granula y los granulados obtenidos se revisten.

- 20 La Tabla 1 muestra una perspectiva de los co-granulados de acuerdo con la invención producidos con revestimiento activo que se dispusieron para los ensayos ulteriores.

Tabla 1: Co-granulados de acuerdo con la invención con revestimiento activo

Ejemplo co-granulado		A	B	C	D
Sustancias					
Activador de blanqueo		TAED	TAED	TAED	TAED
Catalizador de blanqueo		Sulfato de Mn(II)	Sulfato de Mn(II)	Complejo 1	Complejo 2
Activador de blanqueo : catalizador de blanqueo		8,3:1	7,7:1	11,5:1	11,5:1
Agente aglutinante		Bentonita	Bentonita	Bentonita	Bentonita
Ácido orgánico		Ácido oxálico	-	-	-
Agente de revestimiento		Ácido esteárico	Ácido esteárico	Ácido esteárico	Ácido esteárico
Colorante en el revestimiento		-	-	-	rojo
Composición					
Activador de blanqueo	%	70,08 [K; 84,3]	74,32 [K; 92,0]	75,18 [K; 90,8]	74,88 [K; 91,2]
Catalizador de blanqueo	%	8,41 [H; 50,0]	9,61 [H; 50,0]	6,54 [H; 38,0]	6,51 [H; 36,4]
Agente aglutinante	%	6,09 [K; 7,3]	6,46 [K; 8,0]	7,62 [K; 9,2]	7,26 [K; 8,8]
Ácido orgánico	%	7,01 [K; 8,4]	-	--	-
Agente de revestimiento	%	8,41 [H; 50,0]	9,61 [H; 50,0]	10,66 [H; 62,0]	11,05 [H; 61,9]
Colorante	%	-	-	-	0,30 [H; 1,7]
Núcleo : envuelta [relación ponderal]		83,2:16,8	80,8:19,2	82,8:17,2	82,1:17,9

TAED tetraacetiletilendiamina

- 25 Complejo 1 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, preparado según el documento EP 0 458 397

Complejo 2 cloruro de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-manganeso(II),
preparado según el documento EP 1 557 457

- 30 En la Tabla 1 se indica en % p, tanto la cantidad de las sustancias constitutivas, referida al co-granulado total de acuerdo con la invención, como también la cantidad de las respectivas sustancias constitutivas en % p, ya sea referido al núcleo del granulado total o a la capa de envuelta o de revestimiento total, en función de en qué parte del co-granulado de acuerdo con la invención esté contenida la correspondiente sustancia constitutiva. En este caso, el

dato “[K; 84,3]” para el activador de blanqueo del co-granulado A significa que el activador de blanqueo está contenido en el núcleo del granulado y su cantidad - sólo referida a la masa total del núcleo del granulado - es 84% p. De manera correspondiente, por ejemplo el dato “[H; 50,0]” para el catalizador de blanqueo del co-granulado A significa que el catalizador de blanqueo está contenido en la capa de envuelta o bien de revestimiento y su cantidad - sólo referida a la masa total de la capa de envuelta o de revestimiento - es de 50,0% p.

Ejemplo 2: Ensayo de higroscopicidad-estabilidad física

Para examinar la estabilidad física de los co-granulados de acuerdo con la invención, se examina el comportamiento higroscópico a una humedad relativa del aire elevada. Para ello, los co-granulados se almacenan a lo largo de varias horas abiertos a una humedad relativa del aire del 65% y a la temperatura ambiente. A lo largo del período de ensayo se registra la absorción de humedad a través de una balanza y se observa la modificación externa de la muestra. Después de finalizado el ensayo de almacenamiento se enjuicia, en base a notas, junto al aumento en peso, también la capacidad de fluencia o bien el grado de apelmazamiento (nota 1: muy bueno, libremente fluyente a nota 6: totalmente apelmazado, ya no fluyente).

La Tabla 2 muestra los resultados del ensayo de higroscopicidad para los co-granulados descritos precedentemente.

Tabla 2: Ensayo de higroscopicidad

Higroscopicidad – 65% de Hr				
Ejemplo co-granulado	A	B	C	D
Absorción de la humedad %	1,5	1,8	3,3	2,5
Nota (capacidad de fluencia)	1	1	1	1
Evaluación del granulado	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno

Hr: humedad relativa del aire

Los resultados demuestran que los co-granulados de acuerdo con la invención, a pesar de una absorción reconocible de la humedad de > 1,5%, permanecen siendo fluibles y no se apelmazan bajo la acción de una humedad del aire elevada.

Ejemplo 3: Ensayos de almacenamiento en polvos de lavado base – estabilidad al almacenamiento química

Para examinar la estabilidad física de los co-granulados de acuerdo con la invención, se examina el comportamiento al almacenamiento en una formulación de detergente en polvo típica. Para ello, los co-granulados revestidos se incorporan en un detergente en polvo base IEC-A, de modo que la formulación final contiene 5% del co-granulado de acuerdo con la invención. Las mezclas se almacenan a continuación a lo largo de varios días en un clima ambiental y bajo condiciones climatológicas recrudescidas (T = 40°C, humedad relativa del aire 75%). A intervalos regulares se evalúan las muestras en relación con la decoloración de los co-granulados y se valoran con notas (nota 1: muy buena, ninguna decoloración hasta nota 6: intensa decoloración, color muy oscuro).

La Tabla 3 muestra los resultados del ensayo de almacenamiento en el detergente en polvo base para los co-granulados precedentemente descritos.

Tabla 3: Ensayo de almacenamiento en detergente en polvo base

Estabilidad al almacenamiento en detergente en polvo base IEC-A				
Ejemplo co-granulado	A	B	C	D
Tiempo de almacenamiento en clima ambiental [días]	20	20	13	13
Nota (decoloración)	2	1	1	2
Evaluación de la muestra	bueno	muy buena	muy buena	bueno
Tiempo de almacenamiento 40°C, 75% Hr [días]	20	20	13	13
Nota (decoloración)	2	2	3	3
Evaluación de la muestra	bueno	bueno	aceptable	Aceptable

Hr: humedad relativa del aire

Los resultados demuestran que todos los co-granulados de acuerdo con la invención examinados, tanto a un clima ambiental como también bajo condiciones climatológicas recrudescidas, presentan una estabilidad al almacenamiento de buena a muy buena. El revestimiento activo ofrece, por lo tanto, también la ventaja de una estabilidad al almacenamiento incrementada, de modo que se pudo evitar una merma mediante una variación negativa del color de los co-granulados de acuerdo con la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Co-granulado que contiene un núcleo del granulado y una capa de envuelta o revestimiento que rodea al núcleo del granulado, caracterizado por que el núcleo del granulado contiene
 - a) uno o varios activadores de blanqueo,
- 5 a2) 0% en peso de la cantidad total de uno o varios catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y
 - c) uno o varios agentes aglutinantesy la capa de envuelta o de revestimiento contiene
- 10 d) 100% en peso de la cantidad total de uno o de varios de los catalizadores de blanqueo contenidos en el co-granulado y
 - e) uno o varios agentes de revestimiento,y la relación ponderal de núcleo del granulado a capa de envuelta o de revestimiento es de 95:5 a 50:50.
2. Co-granulado según la reivindicación 1, caracterizado por que el núcleo del granulado contiene
 - a) 1 a 99% en peso de uno o varios activadores de blanqueo y
- 15 c) 0,9 a 30% en peso en peso de uno o varios agentes aglutinantes,
 - d) 1 a 99% en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo, y
 - e) 1 a 99% en peso de uno o varios agentes de revestimiento.
3. Co-granulado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el núcleo del granulado contiene
- 20 a) 50 a 95% en peso de uno o varios activadores de blanqueo y
 - c) 4,9 a 20% en peso de uno o varios agentes aglutinantes,y la capa de envuelta o de revestimiento contiene
- d) 2 a 60% en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo, y
- e) 40 a 98% en peso de uno o varios agentes de revestimiento.
- 25 4. Co-granulado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación ponderal de núcleo del granulado a capa de envuelta o de revestimiento es de 90:10 a 60:40.
5. Co-granulado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el uno o los varios activadores de blanqueo se eligen de tetraacetiletilendiamina y ácido decanoiloxibenzoico.
- 30 6. Co-granulado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el uno o los varios catalizadores de blanqueo se eligen de sales de manganeso y complejos de manganeso.
7. Co-granulado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el uno o los varios agentes aglutinantes se eligen de ácidos grasos, alcoholetoxilatos, polímeros y minerales arcillosos naturales, y preferiblemente de minerales arcillosos naturales.

8. Co-granulado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los materiales de revestimiento se eligen de ácidos grasos, alcoholetoxilatos y polímeros, y preferiblemente de ácidos grasos.

9. Uso de uno o varios de los co-granulados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, para la producción de detergentes y productos de limpieza, y preferiblemente de agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.