

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 343**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/66** (2006.01)

**C11D 3/395** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2004 E 04805015 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 1706474**

54 Título: **Formulaciones acuosas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos**

30 Prioridad:

**08.01.2004 IT MI20040004**

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

**12.09.2016**

73 Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.  
(100.0%)  
Via Lombardia, 20  
20021 Bollate (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BIANCHI, UGO y  
GARAFFA, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 582 343 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

Formulaciones acuosas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos

5 La presente invención se refiere a formulaciones acuosas concentradas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en la forma cristalina  $\beta$ , que se pueden obtener por calentamiento de formulaciones concentradas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en la forma cristalina  $\alpha$ , teniendo dichas formulaciones acuosas las siguientes propiedades: viscosidad de menos de 2000 mPa.s a una temperatura de 25°C, mediante la aplicación de una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>; el mantenimiento de la estabilidad física, es decir, variaciones en la viscosidad de no más de 300 mPa.s, preferiblemente menos de 150 mPa.s y aún más preferiblemente menos de 100 mPa.s, cuando dichas formulaciones se sometieron a la prueba de envejecimiento acelerado durante siete días a 40°C; el  
10 mantenimiento de la estabilidad química, es decir, la pérdida de contenido de peróxido de oxígeno de no más de 2% y preferiblemente no más de 1%, con relación al valor inicial, cuando dichas formulaciones se someten al ensayo de envejecimiento acelerado tal como se define anteriormente; eficacia de blanqueo y desinfección mejorada junto con tiempos de disolución reducidos para los ácidos imidoalcanopercarboxílicos.

15 Más en particular, las formulaciones de la presente invención son formulaciones acuosas concentradas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en la forma cristalina  $\beta$ , que pueden ser obtenidas mediante calentamiento de formulaciones concentradas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en la forma cristalina  $\alpha$ , en que la concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos oscila entre 7% y 40% y preferiblemente de 10% a 20% en peso con respecto al peso de la formulación, y que tienen una viscosidad de menos de 2000 mPa.s a una temperatura de 25°C, mediante la aplicación de una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>.

20 La solicitud de patente PCT/EP 03/07303 a nombre de la solicitante describe ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma  $\alpha$  y formulaciones relacionadas. En particular, se describen formulaciones a base de agua que contienen microcristales en forma  $\beta$  y que se caracteriza por tiempos de disolución reducidos. Se ilustran formulaciones con 5% en peso de PAP que tienen tiempos de disolución  $t_{99}$ , medidos a 25°C, de menos de 10 minutos. Formulaciones con una alta concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos, de más de 5% en peso, no se ilustran en la citada  
25 solicitud de patente y, en particular, no se describen la viscosidad y la estabilidad física de las formulaciones acuosas, entendidos como una variación de la viscosidad con el tiempo. Las formulaciones acuosas con una alta concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos deben tener una viscosidad de menos de 2000 mPa.s, medida en las condiciones indicadas anteriormente, y una variación de la viscosidad, en la prueba de estabilidad física indicada anteriormente, de menos de 300, preferiblemente menos de 150 e incluso más preferiblemente menos de  
30 100 mPa.s, para ser capaz de ser utilizada como formulaciones líquidas.

Hay una necesidad de formulaciones líquidas concentradas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma cristalina  $\beta$  que tiene la siguiente combinación de propiedades:

- viscosidad de menos de 2000 mPa.s a una temperatura de 25°C, mediante la aplicación de una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>;
- 35 ■ mantenimiento de la estabilidad física, es decir, variaciones en la viscosidad de no más de 300 mPa.s, preferiblemente menos de 150 mPa.s y aún más preferiblemente menos de 100 mPa.s, cuando dichas formulaciones se someten a la prueba de envejecimiento acelerado durante siete días a 40°C y después se enfrían a 25°C para la determinación de la viscosidad;
- 40 ■ mantenimiento de la estabilidad química, es decir, la pérdida de contenido de peróxido de oxígeno de no más de 2% y preferentemente de no más de 1% en relación con el valor inicial, cuando dichas formulaciones se someten al ensayo de envejecimiento acelerado tal como se define anteriormente;
- eficacia de blanqueo y desinfección mejorada, junto con tiempos de disolución reducidos para los ácidos imidoalcanopercarboxílicos.

45 La solicitante ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, formulaciones de dispersiones acuosas de ácidos imidoalcanopercarboxílicos que resuelven el problema técnico indicado arriba.

Un objeto de la presente invención son las formulaciones líquidas de acuerdo con la reivindicación 1.

Las formulaciones acuosas de la invención se pueden obtener por molienda de los cristales de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma  $\alpha$  dispersados en un exceso de agua, en presencia de un tensioactivo elegido entre tensioactivos no iónicos; enfriar la dispersión líquida a una temperatura por debajo de 30°C.

50 La expresión "forma cristalina  $\alpha$  de ácidos imidoalcanopercarboxílicos" significa una forma cristalina que es estable al almacenamiento en forma sólida y que, cuando se dispersa en agua, se convierte en cristales de la forma cristalina  $\beta$ , que es la forma cristalina conocida en la técnica y es estable en medio acuoso, teniendo dichos cristales de forma cristalina  $\beta$  dimensiones medias de menos de 30 micras, preferiblemente menos de 10 micras, más

preferiblemente menos de 8 micras y en especial de menos de o igual a 2 micras; caracterizándose la forma cristalina  $\alpha$ , en relación con la forma cristalina  $\beta$  que se conoce en la técnica, en que los espectros relacionados obtenidos a través de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja (IR/S) muestran, en relación con los de la forma cristalina  $\beta$  del mismo perácido, una imagen espectral diferente de rayos X y un desplazamiento de la absorción típica en la región de 1697-1707  $\text{cm}^{-1}$  en IR/S hacia frecuencias más altas, del orden de aproximadamente 8-10  $\text{cm}^{-1}$ . Los cristales de la forma  $\alpha$  son de la misma solubilidad en agua que los cristales de la técnica anterior (forma  $\beta$ ). Por lo tanto, forman dispersiones acuosas.

5

En particular, en el caso del ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico (PAP), la forma  $\beta$  conocida en la técnica anterior muestra:

- 10
- en el espectro de rayos X: picos típicos en 18,0 y 18,7 y en ningún cuarteto a 24,2-25,0 [ $^{\circ}2\theta$ ],
  - en el espectro IR/S: un pico típico con un máximo de absorción en el intervalo de 1699-1704  $\text{cm}^{-1}$ , para cristales anhidros, con una absorción de agua a 3450-3500  $\text{cm}^{-1}$  de menos de 5%;
- mientras que, para el mismo compuesto PAP, la forma  $\alpha$  muestra las siguientes características espectrales:
- 15
- en el espectro de rayos X: picos típicos en 17,5 y 19,0 y un cuarteto típico a 24,2- 25,0 [ $^{\circ}2\theta$ ],
  - en el espectro IR/S: un pico típico con un máximo de absorción en el intervalo de 1707-1712  $\text{cm}^{-1}$ , para cristales anhidros, con una absorción de agua a 3450-3500  $\text{cm}^{-1}$  de menos de 5%.

El espectro de rayos x se adquiere en muestras de polvos secados durante 48 horas a 20°C bajo vacío (presión residual de 10 mm Hg).

20

Dicha forma cristalina  $\alpha$  es, por lo tanto, distinguible de la forma cristalina  $\beta$  conocida en la técnica anterior de este ácido imidoalcanopercarboxílico no sólo a través de las técnicas de caracterización indicadas anteriormente, sino también y principalmente por el hecho de que, cuando se suspende en agua, se transforma espontáneamente en cristales estables de una forma diferente ( $\beta$ ), que son estables en agua y que tienen dimensiones medias de menos de 30 micras, preferiblemente menos de 10 micras, más preferiblemente menos de 8 micras y, en particular, de aproximadamente 2 micras.

25

Las formulaciones de la presente invención se pueden utilizar en el campo de la detergencia y desinfección.

Además, las formulaciones líquidas con una alta concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos, componente A), de composiciones de la presente invención muestran una alta estabilidad química, tal como se demuestra por la prueba de estabilidad a 40°C durante siete días, en el que dichos ácidos muestran una pérdida de contenido de peróxido de oxígeno de no más de 2% y preferentemente no más de 1% en relación con el título inicial.

30

Los ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma cristalina  $\alpha$ , obtenidos mediante el procedimiento indicado arriba, son estables en forma sólida y, como se ha mencionado, se distinguen claramente de dichos ácidos en la forma cristalina  $\beta$  por la propiedad de convertirse espontáneamente en los microcristales correspondientes de forma  $\beta$  por el simple contacto con una fase acuosa. En las formulaciones de la presente invención, el ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico se utiliza preferiblemente como componente perácido A).

35

La solicitante ha encontrado, de manera sorprendente e inesperada, que en la preparación de formulaciones líquidas con una alta concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos, por ejemplo a 10% en peso o más, con respecto al peso total de la formulación, en ausencia de tensioactivos o en presencia de tensioactivos aniónicos, a partir de perácidos en la forma  $\alpha$ , en la fase para la conversión del ácido de la forma  $\alpha$  a la forma  $\beta$ , la viscosidad de las preparaciones aumenta sin control y la formulación se convierte de una dispersión acuosa a una masa de consistencia pastosa. En consecuencia, esta masa pastosa ya no se puede utilizar como una formulación líquida para aplicaciones de blanqueo y desinfección de dispersiones de ácidos imidoalcanopercarboxílicos.

40

Los ensayos realizados por la solicitante han demostrado que sólo es posible obtener las formulaciones descritas anteriormente, con concentraciones de ácido imidoalcanopercarboxílicos de más de o igual a 7%, con una viscosidad de menos de 2000 mPa.s y una variación de la viscosidad en el ensayo de estabilidad física se ha indicado anteriormente de menos de 300 mPa.s, si el procedimiento se realiza de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

45

Las formulaciones líquidas de la invención permiten una reducción sustancial de los costes de fabricación, almacenamiento y transporte de ácidos imidoalcanopercarboxílicos para formulaciones líquidas que pueden ser utilizados para el blanqueo y la desinfección. La razón de esto es que se pueden preparar también concentraciones muy altas de los ácidos imidoalcanopercarboxílicos.

50

Cualquier tensioactivo no iónico o mezcla de tensioactivos no iónicos se puede utilizar en las formulaciones líquidas de acuerdo con la presente invención. Dichos tensioactivos son sustancias que son bien conocidas para los expertos en la técnica. Se puede hacer mención, por ejemplo, al libro "Nonionic surfactants", Ed. M.J. Schick, Marcel Dekker 1967, págs. 76-85 y 103-141. Preferiblemente, son tensioactivos no iónicos etoxilados, polietoxilados, propoxilados o

polipropoxilados o tensioactivos que contienen una o más unidades repetitivas propoxi y una o más unidades etoxi. Ejemplos de estos tensioactivos son los tensioactivos conocidos en la industria con los nombres comerciales Triton® X100 (Dow), Tergitol® TMN100x (Dow), Antarox® 863 (Rhodia), Rhodasurf® 870 (Rhodia), Genapol® X080 (Clariant), Genapol® X020 (Clariant), Genapol® X060 (Clariant), Genapol® X040 (Clariant) y Lutensol® XL40 (BASF). Tensioactivos no iónicos polietoxilados o polipropoxilados con un número de grupos etoxi o propoxi menor que o igual a 15 son aún más preferidos; incluso más preferiblemente, el número de grupos etoxilados es menor que o igual a 5; para tensioactivos no iónicos que contienen unidades propoxi y etoxi, el número de grupos etoxi no es mayor que 10 y el número de unidades propoxi no es mayor que 2.

Se utiliza preferiblemente los tensioactivos polietoxilados tal como se definió anteriormente.

La velocidad de disolución se determina mediante el siguiente ensayo. Una muestra de 500 mg de la formulación se dispersa en un litro de disolución preparada con agua con una dureza igual a 10°F y 1,70 g de base detergente estándar, en ausencia de aditivos de blanqueo (IEC detergente tipo B, con fosfatos - publicación IEC 60456), con agitación y se mantiene termostáticamente a una temperatura de 18°C o 40°C. Se toman muestras sucesivas de fase líquida, filtradas cuidadosamente a través de un filtro de 0,45 micras. Los tiempos en los que se toman las muestras, medidos desde el momento de la mezclado de las dos composiciones, se representan en un gráfico en el eje x, y las áreas del pico de ácido imidoalcanopercarboxílico, determinado mediante análisis HPLC, se representan en el eje y. Se determina a partir del gráfico el momento en que la cantidad de peroxiácido disuelto corresponde al 99% ( $t_{99\%}$ ) del peroxiácido se vuelve a calcular tomando la concentración obtenida asintóticamente en el tiempo infinito (concentración teórica) como 100%.

El ensayo de estabilidad a 40°C durante siete días se lleva a cabo en un horno ventilado, las formulaciones líquidas se mantienen en recipientes herméticamente cerrados, de manera que la superficie libre de la dispersión es de 2-3 mm desde la superficie interior de la tapa.

Las composiciones líquidas de la presente invención pueden contener opcionalmente otros aditivos o ingredientes convencionales conocidos para las formulaciones detergentes y desinfectantes. Estos ingredientes se pueden disolver en disolución acuosa y/o dispersar en la suspensión junto con los ácidos imidoalcanopercarboxílicos. Ejemplos de aditivos opcionales son los que pueden contribuir a aumentar aún más la estabilidad química y física de la formulación. Se puede hacer mención a parafinas, ácidos fosfónicos, ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos opcionalmente hidroxilados, etc. Otros ingredientes opcionales pueden coadyuvantes para el lavado y/o agentes para optimizar el pH del baño de lavado. Ejemplos de estos ingredientes son los ácidos ftálicos, por ejemplo ácido tereftálico y ácido adípico.

La forma "cristalina  $\alpha$ " se obtiene mediante el procedimiento sintético que comprende los siguientes pasos:

I) peroxidación en presencia de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y un ácido fuerte, generalmente a una temperatura de entre 5°C y 50°C, de un precursor de ácido imidoalcanocarboxílico que se puede obtener por reacción de:

a) anhídrido ftálico o ácido ftálico;

b) epsilon-caprolactama (CPL) agua;

c) agua;

a una temperatura de entre 100°C y 250°C, bajo la presión de un gas inerte de 1 a 30 bares (0,1-3 MPa), para tiempos de reacción de 1 a 20 horas;

II) producción de una fase fundida de composición eutéctica de los ácidos imidoalcanoperoxicarboxílicos de fórmula (I) (ref. página 8) mediante el calentamiento de una suspensión acuosa de dichos perácidos hasta que el sólido se haya fundido por completo, teniendo dicho material eutéctico una composición molar de no más de dos moles de agua/mol de perácido;

III) separación de la fase orgánica fundida de composición eutéctica de la fase acuosa en equilibrio y recuperación de la fase orgánica fundida que contiene el ácido imidoalcanopercarboxílico;

IV) enfriamiento rápido (inactivación) de la fase orgánica fundida y producción de la fase  $\alpha$ , que es estable en forma sólida.

El enfriamiento rápido (inactivación) en la etapa IV) del procedimiento puede realizarse de diversas maneras, por ejemplo por goteo de la fase orgánica fundida de composición eutéctica en nitrógeno líquido. Otro método de inactivación es, por ejemplo, el goteo en agua fría, con agitación, a una temperatura, por ejemplo, de menos de 15°C. Para obtener la forma  $\alpha$  sólo, una persona experta en la técnica es fácilmente capaz de determinar la temperatura más adecuada, teniendo en cuenta que mediante el aumento de la temperatura junto con la forma  $\alpha$ , la forma  $\beta$  puede obtenerse simultáneamente. Otro método de inactivación es percolar la fase fundida en una superficie, por ejemplo una superficie de metal, o en dos superficies acopladas, por ejemplo superficies metálicas, enfriadas a temperaturas por debajo de 30°C.

En el paso I), la relación molar generalmente entre a/(b1 o b2)/c está comprendida entre 1/0,8:1,2/0,5:3. Preferiblemente, la relación molar a/(b1 o b2)/c está comprendida entre 1/1,01:1,1/0,5:2,5 y más preferiblemente entre 1/1,05:1,1/1-2.

En el paso I), se prefiere hacer reaccionar el anhídrido a), o el ácido correspondiente, con la lactama b2).

Preferiblemente, en la etapa I), la temperatura está entre 130°C y 180°C y la presión es de entre 4 y 8 bares.

Al final de la etapa I), se añade un disolvente, preferiblemente, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>, más preferiblemente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para facilitar la peroxidación posterior del producto.

- 5 En efecto, estos últimos disolventes, tal como se describe en la solicitud de patente EP 780 373 a nombre de la solicitante, son los más adecuados para realizar la operación de peroxidación posterior.

10 En la fase II), se pueden añadir agentes secuestrantes a la fase acuosa para reducir la cantidad de agua. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido cítrico; ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo ácido etilendiaminotetrametilfosfónico (EDTMP); ácidos piridincarboxílicos, por ejemplo ácido dipicolínico; ácidos polifosfónicos, por ejemplo ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfónico (HEDP).

Los ácidos imidoalcanopercarboxílicos de forma cristalina  $\alpha$ , obtenidos mediante el procedimiento indicado anteriormente, son estables en forma sólida y, como se mencionó, se distinguen de forma notoria de los mismos ácidos en forma cristalina  $\beta$  por la propiedad de convertirse espontáneamente en los microcristales de forma  $\beta$  correspondientes por el simple contacto con una fase acuosa.

15 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de las formulaciones acuosas de los ácidos imidoalcanopercarboxílicos según se define anteriormente, que comprende:

- 20 ■ moler, a una temperatura de 40°C a 65°C, cristales de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma  $\alpha$  dispersados en un exceso de agua, siendo dicho exceso preferiblemente de al menos 2 partes en peso de agua/1 parte en peso de ácido percarboxílico, en presencia de un tensioactivo elegido entre tensioactivos no iónicos;
- enfriar la dispersión líquida a una temperatura por debajo de 30°C, preferiblemente por debajo de 25°C, opcionalmente con la adición de aditivos viscosificantes.

En las composiciones de acuerdo con la presente invención, no deben estar presentes simultáneamente otros tipos de tensioactivos distintos de tensioactivos no iónicos.

25 Preferiblemente, la molienda se realiza en un molino coloidal o en otro tipo de molino provisto de un rotor y estator y opcionalmente con flujo radial, por ejemplo un molino Silverson.

En general, las temperaturas a las que se enfría la dispersión líquida no están a menos de 4°C.

30 El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede realizarse en un corto tiempo, por ejemplo del orden de unas pocas horas; esto es ventajoso para el uso de una planta química, ya que es compatible con los tiempos de funcionamiento habituales.

35 Tal como se ha mencionado, las formulaciones de la presente invención mantienen sustancialmente la misma viscosidad con el tiempo, que se mantiene en menos de 2000 mPa.s, y una variación de la viscosidad en el ensayo de estabilidad física mencionado anteriormente de menos de 300 mPa.s, preferiblemente menos de 150 mPa.s y aún más preferiblemente menos de 100 mPa.s, determinándose la viscosidad bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

Además, las formulaciones líquidas con una alta concentración de ácidos imidoalcanopercarboxílicos de la presente invención muestran una alta estabilidad química, tal como se muestra por el ensayo de estabilidad indicado anteriormente, en el que dichos ácidos muestran una pérdida de contenido de peróxido de oxígeno de no más de 2% y preferiblemente no más de 1% en relación con el valor inicial.

40 Además, los tiempos de disolución de los ácidos imidoalcanopercarboxílicos, contenidos en forma de una dispersión en las formulaciones de la invención, para usos en el lavado doméstico o industrial de tejidos, o para otros usos, son muy cortos. Por lo tanto, el poder de blanqueo y de desinfección de las formulaciones concentradas de la invención se mantiene en los niveles óptimos durante el uso.

45 Las formulaciones acuosas de la invención, que se pueden obtener a partir de ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma cristalina  $\alpha$ , son particularmente ventajosas en aplicaciones de tipo industrial, cuando es importante garantizar la calidad de la formulación tanto con respecto a la consistencia sustancial de la viscosidad entre subsiguientes lotes de producción, como con respecto a la ausencia de residuos sólidos capaces de ensuciar los circuitos de alimentación de agua y, en particular, las válvulas de retención de las bombas dosificadoras. Tal como se mencionó anteriormente, esto es sorprendente e inesperado. En concreto, la solicitante ha encontrado que cuando 50 formulaciones acuosas de los ácidos imidoalcanopercarboxílicos en forma  $\beta$  de la técnica anterior se preparan a escala industrial, utilizando técnicas de molienda conocidas, por ejemplo molienda coloidal, se obtienen lotes de

producción en los que la variación de la viscosidad entre diferentes lotes aumenta a medida que el contenido de ácido percarboxílico aumenta. Por lo tanto, en este caso, no es posible obtener formulaciones concentradas cuyas características son extremadamente uniformes de un lote a otro, como sería deseable.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones no limitantes de la presente invención.

## 5 EJEMPLOS

### Determinación de la viscosidad dinámica

Se determinó la viscosidad en un viscosímetro rotatorio de TA Instruments® modelo AR 500, a una temperatura de 25°C y a una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>, utilizando un husillo paralelo de 4 cm de diámetro.

### Determinación del título de PAP

- 10 El análisis se realiza por titulación yodométrica, por titulación con tiosulfato de yodo, que se libera de la reacción con el compuesto en la formulación, de acuerdo con el siguiente método.

- 15 Una cantidad exactamente pesada de 500 mg de la formulación se diluye en 100 ml de agua, y se añaden a continuación 10 ml de ácido acético glacial y 30 ml de disolución acuosa al 10% p/p de yoduro de potasio. El yodo producido de la reacción se titula con una disolución acuosa de tiosulfato de sodio de título conocido, utilizando un titulador potenciométrico Mettler® DL 40 equipado con un electrodo de platino y un electrodo de referencia.

### Determinación de la velocidad de disolución del PAP de una formulación en una disolución acuosa de una base detergente estándar

La velocidad de disolución se determina mediante el siguiente método.

- 20 Una muestra de 500 mg de la formulación se dispersa en un litro de disolución preparada con agua con una dureza de 10°F y 1,70 g de base detergente estándar, libre de aditivos blanqueadores (detergente IEC tipo B, con fosfatos - publicación IEC 60456), se mantiene en agitación y se regula termostáticamente a una temperatura de 18°C o 40°C. Se toman muestras sucesivas de fase líquida, filtradas cuidadosamente a través de un filtro de 0,45 micras. Los tiempos en los que se toman las muestras, medidos desde el momento de la mezclado de las dos composiciones, se representan en una gráfica en el eje x. Los tiempos utilizados, expresados en minutos, fueron los siguientes: 1, 3, 25 5, 10, 15, 30, 60, 120. Las áreas del pico de PAP, determinadas mediante HPLC, se representan en el eje y de la gráfica. Los tiempos en los cuales la cantidad de PAP disuelto corresponde, respectivamente, a 98% (t<sub>98%</sub>), 99% (t<sub>99%</sub>) y 99,8% (t<sub>99,8%</sub>) del peroxiácido presente, determinados tomando la concentración de PAP obtenida asintóticamente en el tiempo infinito (concentración teórica) como 100%, son determinados a partir del gráfico obtenido.

### 30 Ensayo de estabilidad durante siete días a 40°C

El ensayo de estabilidad a 40°C durante siete días se lleva a cabo en un horno ventilado, manteniendo las formulaciones líquidas en recipientes herméticamente cerrados, de manera que la superficie libre de la dispersión es de 2-3 mm desde la superficie interior de la tapa.

### EJEMPLO 1A Comparativo

### 35 Preparación fría de una formulación concentrada a base de agua, que comprende un tensioactivo aniónico y una cantidad de PAP igual a 20% en peso con relación al peso total a partir de PAP en forma cristalina β

- 40 Una formulación con una concentración final de 20% en peso de PAP activo se prepara a partir de un lote comercial de peroxiácido en forma β (Eureco W Solvay Solexis, título de 73%) que contiene en 719 g de agua 274 g de PAP y las siguientes sustancias en las cantidades indicadas, expresadas como porcentajes en peso con respecto al producto acabado:
- Tensioactivo aniónico Hostapur SAS (Clariant), 0,1%;
  - HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto), 0,1%.

- 45 La suspensión se muele a temperatura ambiente (20°C) en un molino coloidal Fryma MZ80, reduciéndose gradualmente las dimensiones de la abertura de flujo a través del rotor y el estator del aparato hasta que, después de repetidos tratamientos en el molino, la suspensión fluye libremente incluso a través de la abertura más pequeña presente en el molino. A continuación, la suspensión se trata en un molino de microesferas de tipo Coball. La sustancia que figura más abajo se añade a continuación, en la cantidad indicada, expresada como porcentaje en

peso con respecto al producto acabado, a la suspensión con agitación, durante 30 minutos, a una temperatura de 20°C:

- goma xantano Kelzan S (Kelco), 0,5%.

El ejemplo se resume en la Tabla 1.

- 5 La suspensión obtenida es química y físicamente estable, incluso después de un acondicionamiento a una temperatura de 40°C y en un horno durante siete días. Los datos relativos al ensayo de estabilidad (pH, viscosidad dinámica y título del PAP) se dan en la Tabla 1.

Los tiempos de disolución para el perácido presente en la formulación, determinados a una temperatura de 40°C,  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  en la disolución detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

- 10 Las Tablas ilustran que la preparación de este ejemplo tiene buena estabilidad química y física, pero la velocidad de disolución es insatisfactoria.

#### EJEMPLO 2 Comparativo

##### Preparación de PAP en forma cristalina $\alpha$

- 15 1000 ml de agua desmineralizada "Micropure Grade" y 5 g de ácido hidroxietilidendifosfónico (HEDP) (de Bozzetto: HEDP 10H60) se introducen en un vaso de precipitados de 2000 ml equipado con una válvula de drenaje de fondo con camisa, y la disolución se calienta a aproximadamente 78°C. A continuación se añaden 1000 g de PAP cristalino de calidad técnica (Ausimont, Eureco® tipo W). La mezcla se agita a una velocidad de aproximadamente 250 rpm hasta que el PAP se ha fundido, lo cual tiene lugar cuando la temperatura del sistema asciende de nuevo a un valor de aproximadamente 78°C. A esta temperatura, las dos fases líquidas que se han formado, la fase orgánica que  
20 consiste en el material eutéctico PAP con agua y la fase acuosa, respectivamente, son transparentes. La agitación se reduce a 20 rpm y se obtiene una separación limpia de las dos fases, recogiendo la fase orgánica más pesada en el fondo.

- 25 Aproximadamente 2500 ml de nitrógeno líquido se colocan en un matraz Dewar y un anclaje magnético se coloca en el mismo para agitar el líquido mediante agitación magnética, disponiéndose este recipiente directamente debajo de la válvula de drenaje del vaso de precipitados con camisa que contiene la fase orgánica fundida en el fondo.

- La válvula del fondo del vaso de precipitados con camisa se abre lentamente y se permite que el líquido gotee en la fase de nitrógeno líquido.

- 30 La operación se detiene tan pronto como el nivel superior de la fase orgánica fundida en el vaso de precipitados con camisa llega a la válvula del fondo. El PAP solidificado se separa del nitrógeno, que todavía es líquido, recogiendo el sólido recogido con una espátula redondeada y transfiriéndose a un cuenco de plástico resistente a bajas temperaturas.

- 35 Después de llevar el producto a temperatura ambiente, los gránulos de PAP se secan por secado en vacío, a una presión residual de aproximadamente 10 mm de Hg, a una temperatura de no más de 20°C. La muestra, con un peso de aproximadamente 70 g de PAP cristalino, se caracteriza por las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja de superficie (IR/S). Los espectros obtenidos son consistentes con la forma  $\alpha$ .

Rayos X: picos típicos en 17,5 y 19,0 y cuarteto típico en 24,2-25,0 [ $^{\circ}2\theta$ ].

IR/S: pico típico con máximo de absorción en el intervalo de 1707-1712  $\text{cm}^{-1}$

(cristales anhidros: absorción a 3450-3500 reducido en un 5%). El título del PAP es 83,7%.

#### EJEMPLO 2A Comparativo

- 40 Preparación en frío de una formulación concentrada a base de agua, que comprende un tensioactivo aniónico y una cantidad de PAP igual a 20% en peso con relación al peso total a partir de PAP en forma cristalina  $\alpha$  añadido a temperatura ambiente (20°C)

- 45 Se prepara una formulación con una concentración final de 20% en peso de PAP activo del Ejemplo 2, que contiene en 711 g de agua 239 g de PAP en forma  $\alpha$  y también las siguientes sustancias en las cantidades indicadas, expresadas en porcentajes en peso con respecto al producto acabado:

- o Tensioactivo aniónico Hostapur SAS (Clariant), 0,1%;
- o HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto), 0,1%.

## ES 2 582 343 T3

La suspensión obtenida se muele a temperatura ambiente (20°C) en un molino coloidal Fryma MZ80, reduciéndose gradualmente las dimensiones de la abertura de flujo a través del rotor y el estator del aparato hasta que, después de repetidos tratamientos en el molino, la suspensión fluye libremente incluso a través de la abertura más pequeña presente en el molino.

- 5 La sustancia que figura más abajo se añade a continuación, en la cantidad indicada, expresada como porcentaje en peso con respecto al producto acabado, a la suspensión con agitación, durante 30 minutos, a una temperatura de 20°C:
- goma xantano Kelzan S (Kelco), 0,5%.

El pH de la formulación es 3,10.

- 10 Repitiendo el ensayo de estabilidad en un horno a 40°C, la suspensión obtenida se mantiene químicamente estable, puesto que el título del principio activo permanece constante. En lo que respecta a las propiedades físicas de la formulación, se observa que durante las primeras horas de acondicionamiento, la viscosidad de la formulación aumenta sustancialmente y la suspensión líquida se convierte en una pasta no fluida.

El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados del ensayo de estabilidad.

- 15 Los tiempos de disolución para la formulación, determinados a 40°C como se indica anteriormente, se dan en la Tabla 2.

La Tabla ilustra que la formulación concentrada de este ejemplo, en comparación con la del ejemplo anterior, tiene una mayor tasa de disolución, pero tiene el inconveniente de ser inestable al almacenamiento.

### EJEMPLO 2B Comparativo

- 20 Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua, que comprende un tensioactivo aniónico y una cantidad de PAP igual a 20% en peso con relación al peso total, a partir de PAP en forma cristalina  $\alpha$ , trabajando a una temperatura de 45°C

- 25 Se prepara una formulación añadiendo a 711 g de PAP agua en forma  $\alpha$  con los mismos aditivos (agente tensioactivo aniónico y Sequion HEDP) en las mismas cantidades que se indican en el Ejemplo 2A (concentración final de PAP: 20% en peso). La dispersión inicial del peroxiácido se muele en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 2A. A continuación, la dispersión se calienta, con agitación, y se mantiene a una temperatura de 45°C, para efectuar la conversión en la forma  $\beta$  estable.

- 30 Después de mantener a 45°C durante cinco minutos, se observa que la viscosidad de la formulación aumenta muy rápidamente y se obtiene una pasta no fluida, que es similar en consistencia a la obtenida en el Ejemplo 2A durante el ensayo de estabilidad.

En estas condiciones, no fue posible determinar la velocidad de disolución.

La mezcla se enfría a 20°C y se añade goma xantano (Kelzan S - Kelco) en la misma cantidad a la indicada en el Ejemplo 2A.

El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados del ensayo de estabilidad.

- 35 Después de acondicionar a 40°C durante siete días, se encontró que el título del PAP no varió significativamente. Véase la Tabla 1.

El ejemplo demuestra que, a partir de PAP en forma  $\alpha$ , utilizando un tensioactivo aniónico, no es posible preparar una formulación concentrada que mantiene las características reológicas útiles.

### EJEMPLO 2C Comparativo

- 40 Preparación en caliente de una formulación a base de agua, que comprende un tensioactivo aniónico y una cantidad de PAP igual a 5% en peso con relación al peso total a partir de PAP en forma de cristalina  $\alpha$

Se repite el Ejemplo 2B Comparativo, pero con las siguientes diferencias:



## ES 2 582 343 T3

- se utiliza PAP en forma cristalina  $\alpha$ , pero en una cantidad tal como para tener una concentración de 5% en peso en la formulación final;
- se añade ácido tereftálico en una cantidad tal como para tener un porcentaje en peso de 2% con respecto al peso total de la composición.

5 El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados del ensayo de estabilidad.

La suspensión obtenida es química y físicamente estable, incluso después de un acondicionamiento a una temperatura de 40°C en un horno durante siete días tal como se informa en la Tabla 1.

Los tiempos de disolución a 40°C,  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  en la disolución detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

10 Las tablas ilustran que una formulación preparada a partir de PAP en forma  $\alpha$  y que tiene una concentración de PAP de 5% tiene buena estabilidad química y física y una alta velocidad de disolución. Además, la viscosidad es óptima, incluso cuando el ácido tereftálico, que es escasamente soluble en la dispersión, está presente en la formulación.

### EJEMPLO 2D

#### Preparación en caliente de formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 20% a partir de PAP en forma cristalina $\alpha$ en presencia de un tensioactivo no iónico

15 El proceso para la preparación de la formulación de PAP a base de agua que contiene 20% de PAP activo en forma cristalina  $\alpha$ , utilizando un tensioactivo no iónico (polietoxilado), se describe a continuación.

Los siguientes componentes:

- HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto) 16,7 g (concentración final: 1,67% en peso);
- hidróxido de sodio (disolución al 50% en peso) 3,6 g;
- 20 ■ Genapol X020 tensioactivo no iónico polietoxilado (2-5 OE) (Clariant) 0,5 g (concentración final: 0,05% en peso)

se añaden en orden a un vaso de precipitados con camisa de 1500 ml que contiene 590,2 g de agua, manteniendo la fase líquida agitada por medios de un motor de velocidad variable fijado a 120 revoluciones por minuto y equipado con un árbol de agitación de anclaje.

25 La disolución obtenida se calienta y se mantiene a una temperatura constante de 45°C por medio de un termostato de circulación de agua conectado a la camisa del vaso de precipitados.

Mientras se agita, el PAP en forma cristalina  $\alpha$  preparada en el Ejemplo 2 se alimenta en una cantidad total de 239 g (concentración final: 20% en peso) a lo largo de un período de al menos 60 minutos, por medio de pequeñas adiciones sucesivas. Durante la adición, la masa se mantiene agitada a una temperatura de 45°C y se envía 30 simultáneamente para la molienda en un molino coloidal o en un molino Silverson. Cinco minutos después de finalizar la adición de PAP la molienda se detiene y se continúa la agitación durante otros 60 minutos. La temperatura del baño termostático baja a 20°C y la masa se deja durante el tiempo necesario para que se enfríe. Se añaden a continuación 150 g de una disolución al 2% en peso de goma xantano (concentración de 0,3% en peso). El producto se deja homogeneizar por agitación suave durante diez minutos.

35 El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

Véase la Tabla 1.

40 Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 40°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 2D tiene tanto una buena estabilidad química como física y una alta velocidad de disolución en la base detergente acuosa estándar.

La velocidad de disolución en la base acuosa es mayor que la de la formulación del Ejemplo 2A comparativo, que contiene un tensioactivo aniónico y se prepara a partir PAP en la forma  $\alpha$  a la misma concentración de 20%.

45 Además, la velocidad de disolución es compatible con la de la formulación del Ejemplo 2C Comparativo, que contiene una cantidad en peso de PAP que es cuatro veces más pequeña.

## ES 2 582 343 T3

### EJEMPLO 3

Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 20%, partiendo de PAP en forma cristalina  $\alpha$  en presencia de un tensioactivo no iónico

5 El Ejemplo 2D se repite, pero trabajando a 60°C en lugar de a 45°C y utilizando el tensioactivo no iónico polietoxilado (6-15 OE) Genapol X080 en lugar del tensioactivo no iónico polietoxilado (2-5 OE) Genapol X020.

El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

Véase la Tabla 1.

10 Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 18°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 3 tiene buena estabilidad química y física. La velocidad de disolución en la base detergente acuosa estándar sigue siendo alta, incluso cuando la temperatura a la que se realizó el ensayo es mucho menor que la utilizada en los ejemplos anteriores (40°C).

### 15 EJEMPLO 4

Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 20%, partiendo de PAP en forma cristalina  $\alpha$  en presencia de una mezcla de tensioactivos no iónicos

20 El Ejemplo 3 se repite, pero utilizando una mezcla de tensioactivos no iónicos formada por 80% en peso de Genapol X020 y 20% en peso de Genapol X080. La cantidad total de tensioactivo no iónico es de 0,05% en peso, como en el Ejemplo 3.

El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

Véase la Tabla 1.

25 Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 18°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 4 tiene una buena estabilidad química y física. La velocidad de disolución en la base detergente acuosa estándar es alta.

### EJEMPLO 5

30 Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 20%, partiendo de PAP en forma cristalina  $\alpha$  en presencia de una mezcla de tensioactivos no iónicos

El Ejemplo 3 se repite, pero utilizando una mezcla de tensioactivos no iónicos formada por 20% en peso de Genapol X020 y 80% en peso de Genapol X080. La cantidad total de tensioactivo no iónico es de 0,05% en peso, como en el Ejemplo 3.

35 El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

Véase la Tabla 1.

## ES 2 582 343 T3

Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 18°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 5 tiene una buena estabilidad química y física. La velocidad de disolución en la base detergente acuosa estándar es alta.

### 5 EJEMPLO 6

Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 20%, partiendo de PAP en forma cristalina  $\alpha$  en presencia de un tensioactivo no iónico

El Ejemplo 3 se repite, pero utilizando una cantidad de Genapol X080 de 0,15% en peso con relación al peso total de la formulación.

10 El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

Véase la Tabla 1.

15 Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 18°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 6 tiene buena estabilidad química y física.

### EJEMPLO 7

Preparación en caliente de una formulación concentrada a base de agua con una concentración de PAP de 10%, partiendo de PAP en forma cristalina  $\alpha$  en presencia de un tensioactivo no iónico

20 El Ejemplo 3 se repite, excepto que el porcentaje de PAP en el producto final es 10% en peso, se utiliza el tensioactivo no iónico polietoxilado (2-5 OE) Genapol X020 y la concentración de tensioactivo es 0,02% en peso.

El ejemplo se resume en la Tabla 1, que también proporciona los resultados de los ensayos de estabilidad.

El producto obtenido es química y físicamente estable en el ensayo de estabilidad a 40°C en un horno durante siete días.

25 Véase la Tabla 1.

Los tiempos de disolución  $T_{98\%}$ ,  $T_{99\%}$ ,  $T_{99,8\%}$  medidos a una temperatura de 18°C en la disolución de detergente estándar, se dan en la Tabla 2.

Las Tablas ilustran que la formulación del Ejemplo 7 tiene buena estabilidad química y física. La velocidad de disolución en la base detergente acuosa estándar es muy alta.

30

TABLA 1

| Determinación del pH, viscosidad dinámica y título de PAP de las formulaciones ejemplificadas en el tiempo cero (t <sub>0</sub> ) y después de acondicionamiento a 40°C durante 7 días (Fin.). A = Genapol X020. B = Genapol X080 |               |        |                   |               |           |                |                    |                  |                           |                |       |      |
|---|---------------|--------|-------------------|---------------|-----------|----------------|--------------------|------------------|---------------------------|----------------|-------|------|
| EJ  | Formulaciones |        |                   |               | pH        |                | Viscosidad (mPa.s) |                  | Título de PAP (% en peso) |                |       |      |
|   | PAP           |        | T(°C) Form. Prep. | Tensioactivo  |           | t <sub>0</sub> | Fin.               | t <sub>0</sub>   | Fin.                      | t <sub>0</sub> | Fin.  | Δ%   |
|   | Forma Crist.  | Peso % |                   | Tipo          | % en peso |                |                    |                  |                           |                |       |      |
| 1A comp.  | Beta          | 20     | 20                | Aniónico      | 0,1       | 3,10           | 3,05               | 948              | 980                       | 19,58          | 19,55 | 0,15 |
| 2A comp.  | Alfa          | 20     | 20                | Aniónico      | 0,1       | 3,10           | n.d.               | 680*             | >10 <sup>4</sup>          | 19,75          | 19,72 | 0,15 |
| 2B comp.  | Alfa          | 20     | 40                | Aniónico      | 0,1       | 3,10           | n.d.               | >10 <sup>4</sup> | -                         | 19,89          | 19,43 | 2,31 |
| 2C comp.  | Alfa          | 5      | 45                | Aniónico      | 0,1       | 3,20           | 3,10               | 445              | 460                       | 4,98           | 4,65  | 6,60 |
| 2D  | Alfa          | 20     | 45                | No iónico (A) | 0,05      | 3,5            | 3,5                | 734              | 756                       | 19,50          | 19,45 | 0,25 |

\*during the first hours of conditioning, the dispersion turns into a pasty mass

\*\* 5 min después de que la dispersión de PAP haya alcanzado 45°C y se mantiene a esta temperatura, se forma una masa pastosa

TABLA 1 (continúa)

| Determinación del pH, viscosidad dinámica y título de PAP de las formulaciones ejemplificadas en el tiempo cero (t <sub>0</sub> ) y después de acondicionamiento a 40°C durante 7 días (Fin.). A = Genapol X020. B = Genapol X080 |               |        |                   |                     |           |                |      |                |                    |                |                           |      |
|---|---------------|--------|-------------------|---------------------|-----------|----------------|------|----------------|--------------------|----------------|---------------------------|------|
| EJ  | Formulaciones |        |                   |                     |           |                |      |                |                    |                |                           |      |
|   | PAP           |        | T(°C) Form. Prep. | Tensioactivo        |           |                | pH   |                | Viscosidad (mPa.s) |                | Título de PAP (% en peso) |      |
|   | Forma Crist.  | Peso % |                   | Tipo                | % en peso | t <sub>0</sub> | Fin. | t <sub>0</sub> | Fin.               | t <sub>0</sub> | Fin.                      | Δ%   |
| 3   | Alfa          | 20     | 60                | No iónico (B)       | 0,05      | 3,28           | 3,29 | 875            | 870                | 19,91          | 19,84                     | 0,35 |
| 4   | Alfa          | 20     | 60                | No iónico 80%A+20%B | 0,05      | 3,30           | 3,32 | 650            | 658                | 20,74          | 20,65                     | 0,43 |
| 5   | Beta          | 20     | 60                | No iónico 20%A+80%B | 0,05      | 3,33           | 3,36 | 758            | 763                | 20,25          | 20,16                     | 0,44 |
| 6.  | Alfa          | 20     | 60                | No iónico (B)       | 0,15      | 3,26           | 3,30 | 1300           | 1356               | 20,38          | 20,22                     | 0,78 |
| 7.  | Alfa          | 10     | 60                | No iónico (A)       | 0,02      | 3,10           | 3,06 | 450            | 465                | 10,15          | 10,05                     | 0,98 |

TABLA 2

| Velocidad de disolución de PAP en una disolución acuosa diluida de una base detergente estándar a una temperatura de 40°C (°C) en el ej. 1A comp-2D y a 18°C en los otros |               |           |                   |                     |           |  |                  |                  |                    |
|---|---------------|-----------|-------------------|---------------------|-----------|--|------------------|------------------|--------------------|
| EJ  | Formulaciones |           |                   |                     |           |  | t <sub>98%</sub> | t <sub>99%</sub> | t <sub>99,8%</sub> |
|   | PAP           |           |                   | Tensioactivo        |           |  |                  |                  |                    |
|   | Forma Crist.  | % en peso | T(°C) Form. Prep. | Tipo                | % en peso |  |                  |                  |                    |
| 1A comp.  | Beta          | 20        | 20                | Aniónico            | 0,1       |  | 6,5°             | 16°              | 65°                |
| 2A comp.  | Alfa          | 20        | 20                | Aniónico            | 0,1       |  | <5°              | 5°               | 18°                |
| 2C comp.  | Alfa          | 5         | 45                | Aniónico            | 0,1       |  | <<5°             | <5°              | 10°                |
| 2D  | Alfa          | 20        | 60                | No iónico (A)       | 0,05      |  | <<5°             | <5°              | 12°                |
| 3   | Alfa          | 20        | 60                | No iónico (B)       | 0,05      |  | 5                | 7                | 10                 |
| 4   | Alfa          | 20        | 60                | No iónico 80%A+20%B | 0,05      |  | 3                | 5                | 9                  |
| 5   | Alfa          | 20        | 60                | No iónico 20%A+80%B | 0,05      |  | 4                | 5                | 8                  |
| 6   | Alfa          | 20        | 60                | No iónico (B)       | 0,15      |  | 7                | 10               | 15                 |
| 7   | Alfa          | 10        | 60                | No iónico (A)       | 0,02      |  | <3               | 5                | 8                  |

## REIVINDICACIONES

1. Formulaciones líquidas de ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico en forma de dispersiones acuosas que comprenden, en porcentajes en peso con relación al peso total de la composición:
- 5           A)       de > 7% a 40%, y preferiblemente de 10% a 20% de ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico, estando dicho ácido en la forma cristalina  $\beta$ ;
- B)       de 0,005% a 0,3%, y preferiblemente de 0,01% a 0,1% de un tensioactivo elegido de tensioactivos no iónicos;
- consistiendo la diferencia hasta 100% en agua y otros aditivos opcionales para formulaciones detergentes;
- 10           teniendo dichas dispersiones una viscosidad de no más de 2000 mPa.s a 25°C al aplicar una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>;
- en que el tiempo de disolución para el componente A), determinado a través del ensayo de la velocidad de disolución a una temperatura de 40°C o 18°C no es mayor que 5 minutos, cuando se determina a 40°C, o 15 minutos, cuando se determina a 18°C, para una cantidad de ácido disuelto igual a 99% de la cantidad teórica, según se define en el ensayo de la velocidad de disolución;
- 15           dichas dispersiones en el ensayo de estabilidad a 40°C durante siete días muestran variaciones en la viscosidad de no más de 300 mPa.s, preferiblemente menor que 150 mPa.s e incluso más preferiblemente menor que 100 mPa.s, determinándose la viscosidad a 25°C aplicando una velocidad de cizalla de 20 s<sup>-1</sup>.
2. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, que se pueden obtener moliendo los cristales de ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico en forma  $\alpha$  dispersados en un exceso de agua, en presencia de un tensioactivo elegido de
- 20           tensioactivos no iónicos; enfriando la dispersión líquida a una temperatura por debajo de 30°C.
3. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en las que, en el ensayo de estabilidad a 40°C durante siete días, el ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico, componente A), muestra una pérdida de contenido de peróxido de oxígeno de no más de 2%, y preferiblemente de no más de 1% con relación al título inicial.
4. Formulaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en las que el ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico, componente A), está en la forma cristalina  $\alpha$ , que es estable tras almacenamiento en forma sólida y que, cuando se dispersa en agua, se convierte en cristales de la forma cristalina  $\beta$ , que es estable en medio acuoso, teniendo dichos cristales de la forma cristalina  $\beta$  dimensiones medias de menos de 30 micras, preferiblemente menos de 10 micras, más preferiblemente menos de 8 micras y particularmente menos de o igual a 2 micras; caracterizándose la forma cristalina  $\alpha$ , con relación a la forma cristalina  $\beta$ , en que los espectros relacionados, obtenidos a través de las técnicas
- 25           de difracción de rayos x y la espectroscopía infrarroja de superficie (IR/S), muestran, con relación a los de la forma  $\beta$  del mismo perácido, una imagen espectral de rayos x diferente y un desplazamiento de la absorción típica en la región de 1697-1707 cm<sup>-1</sup> en la IR/S hacia frecuencias mayores, del orden de aproximadamente 8-10 cm<sup>-1</sup>.
- 30           5. Formulaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en las que el tensioactivo no iónico se elige de tensioactivos no iónicos etoxilados, polietoxilados, propoxilados o polipropoxilados o tensioactivos que contienen una o más unidades repetitivas propoxi y una o más unidades etoxi.
- 35           6. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 5, en las que los tensioactivos no iónicos polietoxilados o polipropoxilados tienen un cierto número de grupos repetitivos etoxi o propoxi de menos de o igual a 15, y preferiblemente de menos de o igual a 5; conteniendo los tensioactivos no iónicos unidades propoxi y etoxi que tienen un número de grupos etoxi de no más de 10 y un número de unidades propoxi de no más de 2.
- 40           7. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 6, en las que los tensioactivos son tensioactivos etoxilados.
8. Formulaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, que comprenden aditivos o ingredientes que son convencionales para formulaciones detergentes y desinfectantes, disueltas en disolución acuosa y/o dispersadas en la suspensión junto con el ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxihexanoico, componente A).
- 45           9. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 8, en las que dichos aditivos se eligen de los que contribuyen en aumentar adicionalmente la estabilidad química y física de la formulación, preferiblemente parafinas, ácidos fosfónicos, opcionalmente ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos hidroxilados, etc., o son coadyuvantes y/o agentes para optimizar el pH del baño de lavado, preferiblemente ácido ftálico y ácido adípico.

10. Procedimiento para obtener las formulaciones de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:
- moler, a una temperatura de 40°C a 65°C, cristales de ácido  $\epsilon$ -imidoalcanopercarboxílico en forma  $\alpha$  dispersados en un exceso de agua, siendo dicho exceso preferiblemente de al menos 2 partes en peso de agua/1 parte en peso de ácido percarboxílico, en presencia de un tensioactivo elegido entre tensioactivos no iónicos;
  - enfriar la dispersión líquida a una temperatura por debajo de 30°C, preferiblemente por debajo de 25°C, opcionalmente con la adición de aditivos viscosificantes.
- 5
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la temperatura a la que se enfría la dispersión líquida no es menor que 4°C.
- 10
12. Uso de las formulaciones de las reivindicaciones 1 a 9, en aplicaciones de blanqueo y desinfectantes.