

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 180**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/22** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 17/06** (2006.01)

**C11D 3/04** (2006.01)

**C11D 3/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2012 PCT/EP2012/060448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012 E 12725048 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2855653**

54 Título: **Estabilización de ácidos ftalimido percarboxílicos con sales de litio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.12.2016**

73 Titular/es:  
**ECOLAB USA INC. (100.0%)  
370 Wabasha Street N  
St. Paul, Minnesota 55102-1390, US**

72 Inventor/es:  
**BILIC, AMILA y  
WINTER, JOHANNES GEORG**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 595 180 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**

Estabilización de ácidos ftalimido percarboxílicos con sales de litio

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una mezcla para su uso como un agente blanqueador que comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico y al menos una sal de litio inorgánica, a una composición detergente que comprende dicha mezcla y al uso de al menos una sal de litio para estabilizar un ácido ftalimido percarboxílico en una composición detergente.

**Antecedentes de la invención**

En el pasado, los perácidos orgánicos han encontrado un interés creciente en el campo industrial, entre otras cuestiones debido a sus excelentes propiedades como agentes blanqueadores en formulaciones detergentes. Por lo tanto, un gran número de publicaciones están relacionadas con compuestos de perácidos orgánicos dotados de la propiedad requerida de actividad blanqueadora suficiente, siendo esencial dicha característica para una aplicación industrial y un uso extendido de tales compuestos. De esta manera, se conocen y usan muchos ácidos orgánicos mono- o di-percarboxílicos, de cadena lineal o cíclicos, por ejemplo en composiciones detergentes.

Un problema con el uso extendido de perácidos orgánicos surge a partir de su baja estabilidad térmica, que hace necesario estabilizar física o químicamente estos compuestos. Los perácidos orgánicos conocidos hasta ahora muestran una disminución significativa del oxígeno activo, incluso en condiciones de almacenamiento convencionales. Este también es el caso con los ácidos imido percarboxílicos, como ya se ha descrito en Chem. Soc. 1962, 3821 y Chem. Ind. 1961,469. Entre los ácidos imido percarboxílicos, los ácidos ftalimido percarboxílicos han conseguido un uso extendido en la industria, especialmente como agentes blanqueadores en composiciones detergentes. Sin embargo, la adición de ácido bórico a los ácidos ftalimido percarboxílicos se considera necesaria para garantizar una estabilidad a largo plazo suficiente.

Puesto que el ácido bórico se ha convertido en una sustancia química de gran preocupación, cabe esperar que se prohíba el uso de ácido bórico en aplicaciones domésticas en el futuro próximo. En consecuencia, hay necesidad de maneras alternativas de estabilizar los ácidos ftalimido percarboxílicos en composiciones detergentes sin usar ácido bórico.

**35 Sumario de la invención**

La presente invención satisface esta necesidad proporcionando una mezcla para su uso como un agente blanqueador que comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico y al menos una sal de litio inorgánica. Con la presente invención, es posible estabilizar ácidos ftalimido percarboxílicos para minimizar una disminución del oxígeno en condiciones de almacenamiento convencionales, para evitar el uso de ácido bórico. De esta manera, pueden obtenerse composiciones detergentes que muestran una actividad blanqueadora suficiente con el tiempo.

**Descripción detallada de la invención**

Después de estudios extensivos, los inventores han encontrado que los ácidos ftalimido percarboxílicos pueden estabilizarse mediante sales inorgánicas de litio. Esto es bastante sorprendente, puesto que la técnica anterior sugería que, si no se estabilizaban, los ácidos ftalimido percarboxílicos se degradaban siguiendo una ruta de reacción por radicales.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se supone que los ácidos ftalimido percarboxílicos, de hecho, se degradan por el ataque de nucleófilos. En la figura 1 se muestra un esquema de degradación plausible del ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP) en condiciones alcalinas. De acuerdo con la figura 1, el PAP se degrada a 4-ftalimido-1-hexanol y dióxido de carbono por reacción electrocíclica. En consecuencia, la presencia de al menos una sal de litio evitaría que los nucleófilos degradaran el PAP, ya sea excluyendo los nucleófilos reactivos, bloqueando sitios de reacción nucleófilos en el PAP y/o captando nucleófilos con electrófilos distintos de PAP.

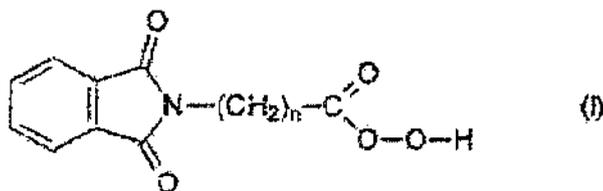
Por lo tanto, la presente invención se refiere a una mezcla para su uso como un agente blanqueador que comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico y al menos una sal de litio inorgánica.

No hay restricción respecto a la naturaleza química de la al menos una sal de litio. De esta manera, la al menos una sal de litios es inorgánica. Aparte, la al menos una sal de litio puede ser hídrica o anhidra.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que comprende al menos una sal de litio inorgánica.

- De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el anión de la al menos una sal de litio sea bastante no nucleófilo. Si el anión en cuestión es demasiado nucleófilo, se supone que compite contra el catión litio para interaccionar con el ácido ftalimido percarboxílico. Los aniones no nucleófilos adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención son hexafluorosilicato ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ), sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), hidrogenosulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), hidrogenosulfato ( $\text{HSO}_4^{2-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), hidrogenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), tetrafluoro borato ( $\text{BF}_4^-$ ), tetracloro borato ( $\text{BCl}_4^-$ ), tetrabromo borato ( $\text{BBr}_4^-$ ), tetrayodo borato ( $\text{BI}_4^-$ ), tetrafenil borato ( $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_5]_4^-$ ), tetra(pentafluoro)fenilborato ( $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_5]_4^-$ ), hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), hexacloro aluminato ( $\text{AlCl}_6^{3-}$ ), hexabromo aluminato ( $\text{AlBr}_6^{3-}$ ) y combinaciones de los mismos, en las que el anión sulfato representa el anión más preferido.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que comprende al menos una sal de litio seleccionada del grupo que consiste en hexafluorosilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ), sulfito de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ), hidrogenosulfito de litio ( $\text{LiHSO}_3$ ), sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), hidrogenosulfato de litio ( $\text{LiHSO}_4$ ), fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), hidrogenofosfato de litio ( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ ), dihidrogenofosfato de litio ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ), tetrafluoro borato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), tetracloro borato de litio ( $\text{LiBCl}_4$ ), tetrabromo borato de litio ( $\text{LiBBr}_4$ ), tetrayodo borato de litio ( $\text{LiBI}_4$ ), tetrafenil borato de litio ( $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5]_4$ ), tetra(pentafluoro)fenil borato de litio ( $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_5]_4$ ), hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), hexacloro aluminato de litio ( $\text{Li}_3\text{AlCl}_6$ ), hexabromo aluminato de litio ( $\text{Li}_3\text{AlBr}_6$ ). La presente invención se refiere además a la mezcla que se ha descrito anteriormente, caracterizada por que comprende sulfato de litio.

- Asimismo, no hay restricción respecto a la naturaleza química de el al menos un ácido ftalimido percarboxílico. Los ácidos ftalimido percarboxílicos adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse del grupo de los ácidos ftalimido percarboxílicos de fórmula general (I), donde n es un número entero de 1 a 5:



- De esta manera, los ácidos ftalimido percarboxílicos adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácido ftalimido peracético (n=1), ácido ftalimido perpropiónico (n=2), ácido ftalimido perbutírico (n=3), ácido ftalimido peramílico (n=4) y ácido ftalimido percaproico (n=5), en el que el ácido ftalimido percaproico (ácido ftalimido peroxihexanoico, PAP) representa el ácido ftalimido percarboxílico más preferido.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que esta comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico seleccionado de los ácidos ftalimido percarboxílicos de la fórmula general (I) anterior, donde n es un número entero de 1 a 5. La presente invención se refiere además a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que comprende ácido ftalimido percaproico (ácido ftalimido peroxihexanoico, PAP).
- Los ácidos ftalimido percarboxílicos y, especialmente, ácido ftalimido peroxicaproico, pueden prepararse como se describe en los documentos EP 0 325 288 A1 y EP 0 349 940 B1, respectivamente. De esta manera, un sustrato seleccionado de ácidos ftalimido percarboxílicos y anhídridos de los mismos, que tiene una estructura correspondiente al ácido percarboxílico deseado, por ejemplo, de fórmula general (I), puede hacerse reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrado en un medio de reacción seleccionado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  o en un medio alcalino, y el ácido percarboxílico se separa después de la mezcla de reacción por técnicas convencionales y conocidas.
- Para obtener una estabilización óptima de el al menos un ácido ftalimido percarboxílico, el contenido de sal de litio en la mezcla debe variar entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 25 % en peso, más preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso, lo más preferentemente entre el 2 y el 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que el contenido de sal de litio es entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 25 % en peso, más preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso, lo más preferentemente entre 2 y el 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.
- Ventajosamente, la proporción en peso de ácido ftalimido percarboxílico a sal de litio es entre 20:1 y 1:1, preferentemente entre 10:1 y 1:1, más preferentemente entre 5:1 y 1:1, lo más preferentemente entre 2:1 y 1:1.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que la proporción en peso de ácido ftalimido percarboxílico a sal de litio es entre 20:1 y 1:1, preferentemente entre 10:1 y 1:1, más preferentemente entre 5:1 y 1:1, lo más preferentemente entre 2:1 y 1:1.

Una mezcla especialmente conveniente para su uso como un agente blanqueador comprende entre el 10 y el 25 % en peso de ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP) y entre el 2 y el 5 % en peso de sulfato de litio, basado en el peso total de la mezcla.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que compre entre el 10 y el 25 % en peso de ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP) y entre el 2 y el 5 % en peso de sulfato de litio, basado en el peso total de la mezcla.

10 La mezcla que comprende el al menos un ácido ftalimido percarboxílico y la al menos una sal de litio de acuerdo con la presente invención puede fabricarse en forma de una solución acuosa, gel, emulsión, pasta, dispersión, polvo, copos, gránulos, escamas, perlas, comprimidos, una forma de bloque sólido, extruidos y otras formas conocidas en la técnica, aunque preferentemente representa un polvo o un copo.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la mezcla descrita anteriormente, caracterizada por que la mezcla está en forma de un polvo o un copo.

La mezcla de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuada como agente blanqueador eficaz en formulaciones detergentes.

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso de una mezcla descrita anteriormente como un agente blanqueador.

25 La presente invención se refiere además a una composición detergente que comprende una mezcla descrita anteriormente. La composición detergente puede contener cualquier aditivo o ingrediente activo usado habitualmente en los correspondientes agentes de lavado, limpieza y/o desinfección, tales como aditivos, tensoactivos, jabones, zeolitas, agentes hidrotrópicos, inhibidores de la corrosión, enzimas, abrillantadores ópticos, estabilizadores, abrasivos, perfumes, agentes colorantes.

30 La mezcla inventiva puede incorporarse en la composición detergente ya sea tal cual o en combinación con otros aditivos, por ejemplo, fosfatos, carbonatos, zeolitas, carboximetilcelulosa o agentes filminógenos como ácidos grasos, amidas o ésteres de ácido graso, etc., en las formas mencionadas anteriormente para la mezcla.

35 Se prefiere que la composición detergente esté sustancialmente libre de ácido bórico, es decir, que comprenda menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm, aún más preferentemente menos de 1 ppm y, lo más preferentemente, menos de 0,1 ppm de ácido bórico.

40 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a la composición detergente descrita anteriormente, caracterizada por que comprende menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm, incluso más preferentemente menos de 1 ppm y, lo más preferentemente, menos de 0,1ppm de ácido bórico.

La composición detergente puede usarse como un detergente para lavado de ropa, preferentemente como un detergente para telas, y no solo es adecuado para un lavado general de la colada, sino también para desinfectar.

45 Aparte, el detergente de acuerdo con la presente invención puede usarse como limpiador y/o desinfectante para limpiar y desinfectar diversas clases de superficies duras como, por ejemplo, en el campo médico o institucional, en la preparación de alimentos, en la industria del procesamiento y/o venta, en agricultura, en el negocio hotelero, en el negocio de catering y/o en edificios y/o instituciones públicas. Puede ser útil también en otras aplicaciones en las cuales se requiere o se desea una superficie desinfectada, y que no se mencionan explícitamente en ese documento. La superficie que se supone queda desinfectada puede estar fabricada de los materiales comunes  
50 mencionados en el estado de técnica como, por ejemplo, metal, vidrio, cerámica, plástico, madera (revestida).

Finalmente, la presente invención se refiere al uso de al menos una sal de litio para estabilizar un ácido ftalimido percarboxílico en una composición detergente.

55 A continuación, la estabilización de los ácidos ftalimido peroxicarboxílicos con sales de litio se demostrará sin restringirse a estos ejemplos.

### Ejemplos

#### 60 Ejemplo 1:

Una mezcla para su uso como un agente blanqueador que comprende 86 % en peso de ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP) y 14 % en peso de un agente estabilizador (ejemplo 1a: ácido bórico (comparativo); ejemplo 1b: sulfato sódico (comparativo); ejemplo 1c: sulfato de litio) se ensayó para su  
65 estabilidad a largo plazo. Por lo tanto, la cantidad de PAP químicamente activo en la mezcla respectiva se determinó después del almacenamiento a 40 °C a los 1, 3, 7, 14, 21, 28, 49, 84, 119, 161 y 210 días, respectivamente.

Como puede verse en la tabla 1, una mezcla que comprende sulfato de litio (ejemplo 1c) muestra una estabilidad a largo plazo significativamente mayor del ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico PAP) que una mezcla que comprende sulfato sódico (ejemplo 1b).

5 Tabla 1:

Actividad de PAP %												
Días	0	1	3	7	14	21	28	49	84	119	161	210
PAP a 40 °C con ácido bórico al 14 %	84,4	84,3	82,2	84,0	81,4	83,3	79,7	81,2	77,2	73,3	73,6	74,0
PAP a 40 °C con sulfato sódico al 14 %	84,5	80,2	78,7	75,5	78,2	77,3	77,3	75,3	73,6	72,8	72,0	70,8
PAP a 40 °C con sulfato de litio al 14 %	84,6	78,3	81,1	83,9	76,9	83,8	82,0	80,8	79,8	79,8	77,7	77,3

Además, como puede verse en la figura 2, el ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP) puede estabilizarse aún más eficazmente mediante una sal de litio de acuerdo con la presente invención (ejemplo 1c) que mediante el ácido bórico usado convencionalmente (ejemplo 1a).

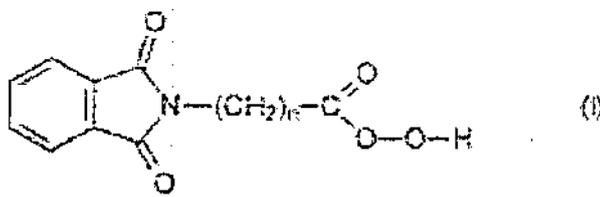
## REIVINDICACIONES

1. Mezcla para su uso con un agente blanqueador que comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico y al menos una sal de litio inorgánica.

5 2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que comprende al menos una sal de litio seleccionada del grupo que consiste en hexafluorosilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ), sulfito de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ), hidrogenosulfito de litio ( $\text{LiHSO}_3$ ), sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), hidrogenosulfato de litio ( $\text{LiHSO}_4$ ), fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), hidrogenofosfato de litio ( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ ), dihidrogenofosfato de litio ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ), tetrafluoro borato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), tetracloro borato de litio ( $\text{LiBCl}_4$ ), tetrabromo borato de litio ( $\text{LiBBr}_4$ ), tetrayodo borato de litio ( $\text{LiBI}_4$ ), tetrafenil borato de litio ( $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5]_4$ ), tetra(pentafluoro)fenil borato de litio ( $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_5]_4$ ), hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), hexacloro aluminato de litio ( $\text{Li}_3\text{AlCl}_6$ ), hexabromo aluminato de litio ( $\text{Li}_3\text{AlBr}_6$ ) y combinaciones de las mismas.

15 3. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que comprende sulfato de litio.

4. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que comprende al menos un ácido ftalimido percarboxílico seleccionado de los ácidos ftalimido percarboxílicos de fórmula general (I)



20 donde n es un número entero de 1 a 5.

5 25 6. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que comprende ácido ftalimido peroxihexanoico (ácido ftalimido percaproico, PAP).

7. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el contenido de sal de litio es entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 25 % en peso, más preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso, lo más preferentemente entre el 2 y 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.

30 8. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la relación en peso de ácido ftalimido percarboxílico a sal de litio es entre 20:1 y 1:1, preferentemente entre 10:1 y 1:1, más preferentemente entre 5:1 y 1:1, lo más preferentemente entre 2:1 y 1:1.

35 9. Mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la mezcla está en forma de un polvo o un copo.

40 10. Uso de una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como un agente blanqueador.

11. Composición detergente que comprende la mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

45 12. Composición detergente de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que comprende menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm, incluso más preferentemente menos de 1 ppm y, lo más preferentemente, menos de 0,1 ppm de ácido bórico.

13. Uso de al menos una sal de litio inorgánica para estabilizar un ácido ftalimido percarboxílico en una composición detergente.

Figura 1:

Degradación de PAP en condiciones alcalinas

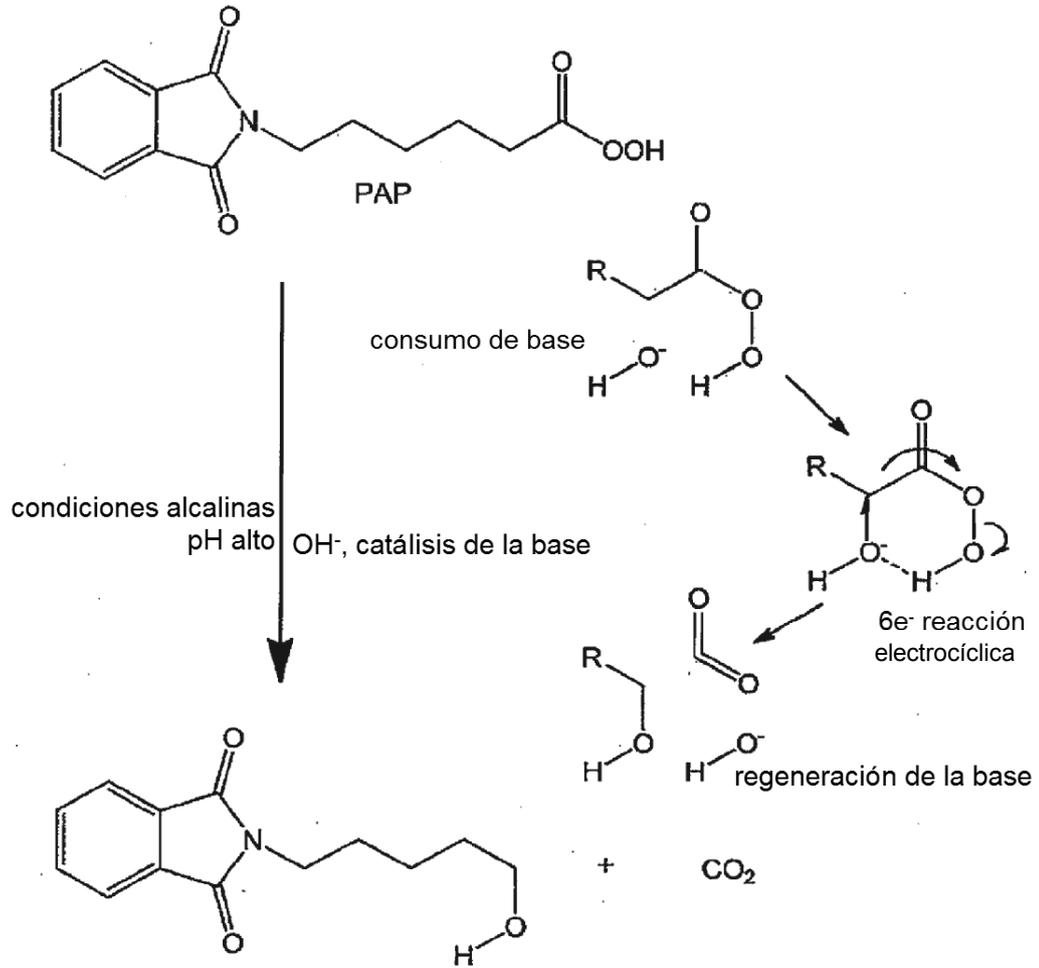


Figura 2:

