

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 094**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2014 PCT/EP2014/001264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14723720 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 3008157**

54 Título: **Granulados de catalizador de blanqueo, su empleo y agentes de lavado y limpieza que contienen éstos**

30 Prioridad:

15.06.2013 DE 102013010150

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

31.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD;
BEST, MICHAEL;
LADWIG, MIRIAM;
SCHOTTSTEDT, ANDREAS;
GROESCHEN, MATHIAS y
GEHARD, SVEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 640 094 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 catalizador de blanqueo, su empleo y agentes de lavado y limpieza que contienen éstos

La presente invención se refiere a granulados de catalizador de blanqueo, así como a su empleo en agentes de lavado y limpieza, en especial en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.

- 5 Para obtener una vajilla sin manchas, en agentes lavavajillas a máquina se emplean persales, como perboratos y percarbonatos. Para la activación de estos agentes de blanqueo y para alcanzar una acción de blanqueo mejorada en la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores, los agentes lavavajillas a máquina contienen además generalmente activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiéndose mostrado especialmente eficaces en especial los catalizadores de blanqueo.
- 10 Los catalizadores de blanqueo a base de diversos complejos de metales de transición que contienen manganeso se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398 y EP 0 530 870. Los catalizadores descritos en estas solicitudes están caracterizados por que contienen al menos un ligando del grupo de triazaciclonanos. Son especialmente preferentes complejos de dos núcleos unidos por oxígeno con manganeso o hierro como átomo central y 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonano (Me₃-TACN) como ligandos.
- 15 Los citados complejos son altamente activos, esto significa que son suficientes concentraciones de aplicación mínimas por paso de lavado, para garantizar la eliminación completa de manchas de té de piezas de la vajilla. a tal efecto, en la mayor parte de los casos son suficientes 2 – 8 mg del complejo en un comprimido de agente de lavado. Por lo tanto, los catalizadores de blanqueo se emplean en agentes lavavajillas a máquina, preferentemente en forma de granulados prefabricados. Esto se efectúa por una parte para aumentar su estabilidad al almacenaje, pero por
- 20 otra parte también para garantizar una incorporación homogénea de cantidades mínimas de catalizador en las formulaciones, en especial en aplicaciones para comprimidos.

Se describen granulados de catalizador de blanqueo, así como procedimientos para la producción de granulados de catalizador de blanqueo, en diversas solicitudes de patente. De este modo, por ejemplo en el documento EP 509 787 se reivindica un granulado de catalizador que está constituido por un 2 % de catalizador de manganeso, un 84

25 % de sulfato sódico y un 4 % de silicato sódico. El documento EP 0 544 440 describe granulados resistentes a la abrasión, que contienen el catalizador de manganeso, una sal inerte del grupo de cloruros o carbonatos, así como mezclas de los mismos, y un agente aglutinante de la serie polímeros estables a oxidación, silicatos metálicos alcalinos o ácidos grasos saturados. El documento DE 2007 039 651 encuentra ventajas para un granulado compuesto por un 0,1 a un 30 % de un catalizador de blanqueo, un 10 a un 99 % de un material soporte que

30 contiene carbonatos y silicatos, así como un 0,1 a un 5 % de un agente aglutinante del grupo de polímeros orgánicos. En este caso, en el paso de granulación se emplea el agente aglutinante (polímero) como disolución o dispersión en agua o un disolvente orgánico. En los documentos WO 95/06710 y WO 95/06711 se describen granulados que contienen, además del catalizador, un material inerte (zeolita o silicato) y agentes aglutinantes del grupo de aceites de silicona, ceras, ácidos grasos/jabones o alcoholes grasos etoxilados o poliglicoles,

35 preferentemente con un punto de fusión de 30 a 100°C.

El documento WO 97/16521 reivindica partículas que contienen catalizador, que comprenden un 40 a un 99 % de un soporte/agente aglutinante con un punto de fusión de 38 a 77°C, seleccionado preferentemente a partir del grupo de polietilenglicoles, ceras de parafina o mezclas de los mismos.

El documento WO 03/093405 describe cogranulados constituidos por un catalizador de agente de blanqueo, un

40 activador de agente de blanqueo, y opcionalmente un revestimiento. Como se muestra en el ejemplo 1 de la solicitud, se mezcla un complejo de manganeso (II) con polvo de TAED y un etoxilato de alcohol graso de sebo (Genapol® T500, Clariant) en un mezclador Lödige a 40-50°C, y a continuación se prensa por medio de una extrusora para dar granulados en forma de fideos. El documento WO 2010/115581 describe cogranulados que contiene a) uno o varios activadores de blanqueo, b) uno o varios catalizadores de blanqueo y c) al menos un 5 % en

45 peso de uno o varios ácidos orgánicos. Como posibles agentes aglutinantes se emplean ácidos grasos, etoxilatos alcohólicos o polimeros. El agente aglutinante preferente, como se puede extraer de los ejemplos, es Genapol® T500. El documento DE 10 2006 056 248 describe granulados de catalizador de blanqueo producidos en un proceso de granulación anhidro, que contienen homo- o copolímero de ácido (met)acrílico. Se ha mostrado que los granulados basados en ácidos grasos/jabones, aceites de silicona o ceras, ya no cumplen los requisitos elevados en un granulado moderno para empleo en agentes lavavajillas a máquina. A las bajas temperaturas de lavado

50 empleadas actualmente y en los breves pasos de lavado, estos granulados ya no se disuelven a velocidad suficiente para liberar completamente el catalizador, y por lo tanto conducen solo a rendimientos de limpieza insuficientes.

Sorprendentemente se ha mostrado además que los granulados que contienen $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o compuestos análogos, que presentan un anillo de triazacilononano, y que contienen como soporte/agentes aglutinante uno o varios polietilenglicoles o etoxilatos de alcohol graso, presentan un claro olor a aminas tras cierto tiempo de almacenaje, y por lo tanto son inapropiados para un empleo comercial en productos domésticos. Se puede suponer que, durante la producción y/o almacenaje de los granulados se descompone una cierta fracción de complejo de manganeso, y libera los ligandos trimetiltriazaclononano (TACN) o $\text{Me}_3\text{-TACN}$, que presenta un fuerte olor de tipo amina. Se observa algo similar si se emplean disoluciones acuosas de poliácridatos como agente aglutinante en el paso de granulación, y el granulado se seca a continuación a temperatura elevada. En este caso se puede suponer que se llega a interacciones de la función ácido con el catalizador, descomponiéndose una parte de catalizador, o transformándose en una variante puenteada por ácido del catalizador original y, por lo tanto, no presentando toda la eficacia.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición granulados de catalizador que contuvieran un catalizador de blanqueo, que comprende al menos un ligando del grupo di- o trimetiltriazaclononanos o derivados de los mismos y un agente aglutinante, siendo estables químicamente estos granulados en agentes de lavado y limpieza alcalinos durante el almacenaje, no presentando un olor desagradable, y disolviéndose rápidamente en el proceso de lavado a temperaturas por encima de 50°C , para obtener la acción de limpieza plena del catalizador.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención granulados de catalizador de blanqueo que contienen un 0,01 a un 50 % en peso, referido al peso total de granulado, de un catalizador de blanqueo metalado, que comprende al menos un ligando del grupo di- o trimetiltriazaclononanos, o derivados de los mismos, y un 50 a un 99,9 % en peso, referido al peso total del granulado, de un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico o sus sales o neutralizados parciales con un valor de pH entre 3 y 9, medido como 1 % en peso disuelto en agua, caracterizados por que se producen en un proceso de granulación anhidro, en especial mediante compactación, manteniéndose la temperatura de elaboración por debajo de 100°C . Un granulado de catalizador de blanqueo preferente según la invención está caracterizado por que está exento de etoxilatos alcohólicos o de derivados de óxido de etileno o propileno.

Respecto a su olor, rendimiento y estabilidad al almacenaje, los granulados de catalizador de blanqueo según la invención son especialmente ventajosos. Éstos se producen en un proceso de granulación anhidro y contienen, referido al peso total del granulado,

- a) un 0,1 a un 50 % en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo metalados, con al menos un ligando del grupo di- o trimetiltriazaclononanos o derivados de los mismos,
- b) un 99,9 a un 50 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes a base de ácidos poli(met)acrílicos o sus sales con un valor de pH en el intervalo de 6 a 9.

De modo especialmente preferente, los granulados de catalizador de blanqueo según la invención contienen, referido al peso total de granulado,

- a) un 2 a un 10 % en peso de uno o varios catalizadores de blanqueo metalados, con al menos un ligando del grupo di- o trimetiltriazaclononanos o derivados de los mismos,
- b) un 98 a un 90 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes a base de ácidos poli(met)acrílicos o sus sales con un valor de pH en el intervalo de 4 a 8.

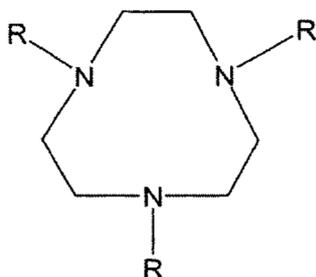
40 Catalizadores de blanqueo

Como catalizadores de blanqueo, en el ámbito de la presente invención se emplean preferentemente sales, o bien complejos de metales de transición de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio o vanadio intensificadores del blanqueo.

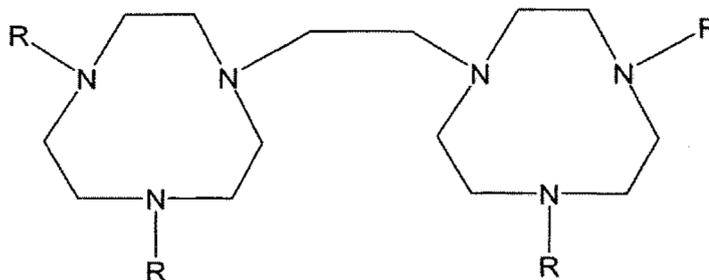
Además son preferentes complejos de hierro en las etapas de oxidación II o III y de manganeso en las etapas de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones de donador N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se emplean ligandos que presentan funciones de donador de nitrógeno.

Como complejos de metal de transición en los cogranulados según la invención se emplean preferentemente complejos mono- y dinucleares de manganeso o hierro, que contienen al menos un ligando de las fórmulas generales A o B

Fórmula A



Fórmula B

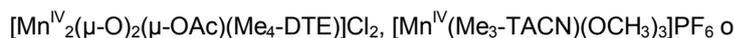
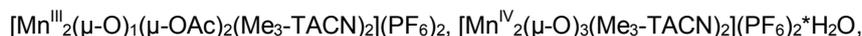


con R = H, CH₃, C₂H₅, o C₃H₇.

- 5 Son ligandos preferentes 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-1,4,7-triazaciclono-1-il)etano (Me₄-DTNE), como se describen, por ejemplo, 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.

- 10 Complejos de manganeso apropiados son, a modo de ejemplo, los complejos polinucleares [Mn^{III}(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂](PF₆)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂](PF₆)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂](SO₄), [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂](OAc)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂](Cl)₂, [Mn^{IV}Mn^{III}₂(μ-O)₂(OAc)(Me₄-DTE)](Cl)₂, [Mn^{IV}Mn^{III}₂(μ-O)₂(OAc)(Me₄-DTE)](PF₆)₂ o los complejos mononucleares [Mn^{IV}(Me₃-TACN)(OCH₃)₃]PF₆, (producido según el documento EP 544 519), [Mn^{IV}(Me₃-TACN)(OC₂H₅)₃]PF₆ y [Mn^{IV}(Me₃-TACN)(acac)OH]PF₆ o [Mn^{III}(Me₃-TACN)(acac)OC₂H₅]PF₆, estos últimos producidos según K. Wiegardt et al., Zeitschrift für Naturforschung 43b, 1184-1194 (1988). Ya que algunos de estos complejos cristalizan en forma hidratada (con agua de cristalización), se emplean preferentemente estas formas, un ejemplo a tal efecto es [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂](PF₆)₂*H₂O.

Los catalizadores de blanqueo metalados especialmente preferentes se seleccionan a partir del grupo:



- 20 $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me}_3\text{-TACN})(\text{acac})\text{OCH}_3]\text{PF}_6.$

Agentes aglutinantes

Como segunda substancia constitutiva, los granulados de catalizador de blanqueo según la invención contienen un agente aglutinante, que garantiza la cohesión de las partículas de catalizador aisladas.

- 25 El agente aglutinante está caracterizado por que se trata de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico (en esta descripción llamado "ácido poli(met)acrílico"), preferentemente en forma de sus sales o en forma neutralizada parcialmente. El agente aglutinante empleado presenta, al 1 % en agua, un valor de pH de 3 a 9, preferentemente entre 3,5 y 8,5, pero en especial un valor de pH de 4 a 8. En este caso se trata de poli(met)acrilatos homo- o copolímeros preferentemente con ácido maleico. Preferentemente se emplean, a modo de ejemplo, ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, en especial aquellos con un peso molecular medio de 500 a 70.000 g/mol.

- 30 Entre éstos son preferentes poli(met)acrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular medio de 2000 a 20 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo son preferentes a su vez los poli(met)acrilatos de cadena corta, que presentan un peso molecular medio de 2000 a 10 000 g/mol, y preferentemente de 3000 a 5000 g/mol.

- 35 Entre éstos son preferentes además policarboxilatos polímeros de ácido acrílico con ácido metacrílico, y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Se han mostrado especialmente apropiados copolímeros de ácido

5 acrílico o de ácido metacrílico con ácido maleico, que presentan un 50 a un 90 % en peso de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, y un 50 a un 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular medio asciende preferentemente a 2000 hasta 70 000 g/mol, de modo especialmente preferente 20 000 a 50 000 g/mol, y en especial preferentemente 30 000 a 40 000 g/mol. Son polímeros preferentes Sokalan® CP45 y CP5 de BASF en forma sensiblemente anhidra, preferentemente en forma de polvo o granulado.

10 Para la mejora de la solubilidad, los polímeros pueden contener también unidades estructurales procedentes de ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico. También son especialmente preferentes polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades de monómero diferentes, a modo de ejemplo aquellos que contienen unidades estructurales de sales de ácido acrílico, o bien de ácido metacrílico, y de ácido maleico, así como de alcohol vinílico, o bien derivados de alcohol vinílico y derivados sacáricos, o las unidades estructurales de sales de ácido acrílico, o bien de ácido metacrílico, y de ácido 2-alquilalilsulfónico y de derivados sacáricos.

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

15 Otros polímeros aniónicos empleados preferentemente como agente aglutinante son polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, en especial copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, y en caso dado otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

Aditivos opcionales

20 Los cogranulados según la invención pueden contener como aditivo sustancias que, como es sabido, intensifican la eficacia del catalizador de blanqueo que contiene TACN. Son ejemplos a tal efecto en especial ácido oxálico, ácido ascórbico y glioxalatos, y sus acetales o semiacetales.

En la forma más simple de realización de la invención, el granulado de catalizador de blanqueo según la invención no está provisto de una capa protectora (revestimiento).

25 En una forma preferente de realización de la invención, el granulado de catalizador de blanqueo según la invención está provisto de una capa protectora, mediante lo cual se mejora ulteriormente la estabilidad al almacenaje, y se puede teñir, en caso dado, el granulado de catalizador de blanqueo. La proporción de capa protectora o de revestimiento en el granulado total debía ascender al menos a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 7 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 15 % en peso. El límite superior de la proporción de capa protectora o de revestimiento en el granulado total es preferentemente un 30 % en peso como máximo.

30 Como capa de revestimiento son preferentes compuestos sólidos orgánicos con propiedades filmógenas, por ejemplo ceras, alcoholes polivinílicos, o las sustancias ya empleadas como agentes aglutinantes. La capa de revestimiento puede contener opcionalmente cantidades reducidas de colorantes orgánicos hidrosolubles o insolubles en agua.

35 Producción de los cogranulados según la invención

Para la puesta a disposición de los cogranulados según la invención, en principio son posibles diversos procedimientos de granulación anhidros. En este caso, anhidro significa que no se añade agua en el paso de granulación, ni se emplea una disolución acuosa de componente(s), pero en el catalizador, o bien agente aglutinante, se puede presentar agua en forma de agua de cristalización.

40 En otra forma de realización preferente, las sustancias activas pulverulentas se mezclan en primer lugar, y ésta mezcla se compacta a continuación, después se moltura, y a continuación, en caso dado, se tamiza en fracciones de grano aisladas. El compactado se lleva a cabo preferentemente en los denominados compactadores de cilindros (por ejemplo de la firma Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern). Mediante la selección del perfil de cilindro se pueden generar por una parte pellets enterizos o briquetas, y por otra parte darta de prensado. Mientras que los comprimidos enterizos se separan aún de la fracción fina habitualmente, las darts se deben desmenuzar al tamaño de partícula deseado en un molino. Como tipo de molino se emplean típicamente aparatos de molienda cuidadosos, como por ejemplo molinos de tamizado y martillos (por ejemplo de la firma Hosokawa-Alpine, Hosokawa-Bepex) o carros de cilindros (por ejemplo de la firma Bauermeister, Bühler).

Del granulado generado de este modo se separan la fracción de grano fino y, en caso dado, la fracción de grano grueso mediante tamizado. La fracción de grano grueso se alimenta de nuevo al molino, la fracción de grano fino se alimenta de nuevo al compactado. Para la clasificación de los granulados se pueden emplear máquinas de tamizado comunes, como por ejemplo tamices oscilantes o vibratorios (por ejemplo de la firma Allgaier, Sweco, Vibra).

5 De los granulados de catalizador de blanqueo según la invención, en primer término es característica su composición química. Simultáneamente ha resultado que se puede influir ventajosamente sobre la acción de blanqueo de estos granulados de catalizador de blanqueo a través de la interferencia de parámetros físicos, como por ejemplo del tamaño de partícula, de la fracción fina, así como del contenido en catalizador de blanqueo de fracciones de tamizado seleccionadas.

10 Por este motivo, los catalizadores de blanqueo preferentes según la invención están caracterizados por que presentan un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 1,6 mm, preferentemente entre 0,2 y 1,2 mm, y de modo especialmente preferente entre 0,3 y 1,0 mm, medido mediante análisis de tamizado.

Los cogranulados según la invención son apropiados para el empleo en todos los agentes de lavado o limpieza, habiéndose mostrado especialmente ventajoso su empleo en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.

15 Se supone que el ácido orgánico de los granulados de catalizador de blanqueo según la invención adopta en este caso una función protectora y suprime la reacción de componentes alcalinos del agente de lavado con los activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo, inestables en álcalis y sensibles a la hidrólisis, de los granulados de catalizador de blanqueo según la invención.

20 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el empleo de un granulado de catalizador de blanqueo según la invención para la producción de agentes de lavado y limpieza, y preferentemente de agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.

Otro objeto de la presente invención son también agentes de lavado y limpieza, preferentemente agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, que contienen un granulado de catalizador de blanqueo según la invención.

25 Los agentes de lavado y limpieza preferentes según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen los granulados de catalizador de blanqueo según la invención en cantidades entre un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente en cantidades entre un 0,2 y un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente en cantidades entre un 0,5 y un 6 % en peso.

30 Los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, que se pueden presentar como granulados, como sustancias sólidas pulverulentas o en forma de comprimido, pero también en forma líquida o pastosa, pueden contener en principio, además del cogranulado según la invención, todas las sustancias constitutivas conocidas y habituales en tales agentes. Los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener en especial sustancias adyuvantes, compuestos peroxigenados, enzimas, soportes de álcali, agentes tensioactivos, reguladores de pH, disolventes orgánicos y otros adyuvantes, como inhibidores de corrosión vítrea, inhibidores de corrosión de plata y reguladores de espuma. Los granulados de catalizador de blanqueo según la invención son apropiados tanto para empleo en formulaciones que contienen fosfato, como también formulaciones que contienen fosfato.

Los agentes de lavado y limpieza especialmente preferentes, en especial agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen

- 40 i) un 15 a un 65 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso de un componente adyuvante hidrosoluble,
 ii) un 5 a un 25 % en peso, preferentemente un 8 a un 17 % en peso de un compuesto peroxigenado,
 iii) un 0,5 a un 6 % en peso de un granulado de catalizador de blanqueo según la invención, y
 45 iv) un 0 a un 54 % en peso de otros componentes, como enzimas, soportes alcalinos, agentes tensioactivos, reguladores de pH, disolventes orgánicos, inhibidores de corrosión vítrea, inhibidores de corrosión de plata y reguladores de espuma, referido respectivamente al peso total de agentes de lavado y limpieza.

Tal agente presenta especialmente una alcalinidad reducida, es decir, su disolución al 1 por ciento en peso presenta un valor de pH de 8 a 11,5, preferentemente de 9 a 11.

Componentes adyuvantes, o bien sustancias adyuvantes hidrosolubles

5 Como componentes adyuvantes hidrosolubles en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para el lavado a máquina de la vajilla, en principio entran en consideración todos los adyuvantes empleados habitualmente en tales agentes, por ejemplo fosfatos alcalinos, que se pueden presentar en forma de sus sales sódicas o potásicas alcalinas, neutras o ácidas. Son ejemplos a tal efecto fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, dihidrogenodifosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametáfosfato sódico, así como las correspondientes sales potásicas, o bien mezclas de sales sódicas y potásicas. Sus cantidades se pueden situar en el intervalo de hasta aproximadamente un 60 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso, referido al agente total. Otros posibles componentes adyuvantes hidrosolubles son, además de polifosfonatos y alquilcarboxilatos de fosfonato, por ejemplo polímeros orgánicos de origen nativo o sintético del tipo de policarboxilatos, que actúan en especial como coadyuvante en regiones de agua dura. A modo de ejemplo, entran en consideración ácidos poliacrílicos y copolímeros de anhídrido de ácido maleico y ácido acrílico, así como las sales sódicas de estos ácidos polímeros. Son productos comerciales, por ejemplo, Sokalan™ CP 5, CP 10 y PA 30 de la firma BASF. A los polímeros de origen nativo útiles como coadyuvante pertenecen, a modo de ejemplo, almidón oxidado y poliaminoácidos, como ácido poliglutámico o ácido poliaspártico. Otros posibles componentes adyuvantes hidrosolubles son ácidos hidroxicarboxílicos presentes en la naturaleza, como por ejemplo ácido mono-, dihidroxisuccínico, ácido alfa-hidroxi propiónico y ácido glucónico. A los componentes adyuvantes orgánicos hidrosolubles preferentes pertenecen las sales de ácido cítrico, en especial citrato de Na. Como citrato sódico entran en consideración citratotrisódico anhidro y preferentemente citrato trisódico dihidrato.

20 Se puede emplear citrato trisódico dihidrato como polvo finamente o gruesamente cristalino. Dependiendo del valor de pH ajustado en último término en los agentes de lavado y limpieza, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, también se pueden presentar los ácidos correspondientes a las citadas sales coadyuvantes. Componentes adyuvantes especialmente preferente en formulaciones exentas de fosfato son diacetato de metilglucina (MDGA, z.B. Trilon® M, BASF), ácido L-glutámico, N,N, (biscarboximetil)-sal tetrasódica (GLDA, Dissolvine® DL, Akzo Nobel), poliaspartato sódico (Baypure®, Lanxess) o sales de ácido iminodisuccínico (Baypure®, Lanxess).

Compuestos peroxigenados

Compuestos peroxigenados preferentes son perboratos y percarbonatos, en especial las correspondientes sales sódicas de estos compuestos.

30 Enzimas

A los enzimas contenidos en caso dado en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pertenecen proteasas, amilasas, pululanastas, cutinasas y/o lipasas, a modo de ejemplo proteasas, tales como BLAPT™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™, Maxapem™, Durazym™, Purafect™ OxP, Esperase™ y/o Savinase™, Amylasen wie Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™ y/o lipasas, tales como Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ y/o Lipozym™. Los enzimas empleados pueden estar adsorbidos en sustancias soportes y/o alojados en sustancias envolventes, para protegerlos frente a desactivación prematura. Éstos están contenidos en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, preferentemente en cantidades hasta un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente en cantidades de un 0,05 a un 5 % en peso, empleándose de modo especialmente preferente enzimas estabilizados contra degradación oxidativa.

Soportes alcalinos

Los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen preferentemente los agentes soportes alcalinos habituales, tales como, por ejemplo, silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos y/o hidrogenocarbonatos alcalinos. Entre los soportes alcalinos empleados habitualmente cuentan carbonatos, hidrogenocarbonatos y silicatos alcalinos con una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = átomo de álcali) de 1 a 1 hasta 2,5 a 1. En este caso, los silicatos alcalinos pueden estar contenidos en cantidades de hasta un 40 % en peso, en especial de un 3 a un 30 % en peso, referido al agente total. El sistema soporte alcalino empleado preferentemente en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, es una mezcla de carbonato e hidrogenocarbonato, preferentemente carbonato e hidrogenocarbonato sódico, que puede estar contenida en una cantidad de hasta un 50 % en peso, y preferentemente de un 5 a un 40 % en peso.

En otra forma preferente de realización de la invención, en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, está contenido un 20 a un 60 % en peso de adyuvantes orgánicos hidrosolubles, en especial citrato alcalino, un 3 a un 20 % en peso de carbonato alcalino, y un 3 a un 40 % en peso de disilicato alcalino.

5 Agentes tensioactivos

A los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial a los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se pueden añadir, en caso dado, también agentes tensioactivos, en especial agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos zwitteriónicos, y preferentemente agentes tensioactivos no iónicos ligeramente espumantes, que sirven para la mejor disolución de suciedades que contienen grasa, como agente humectante, y en caso dado como adyuvante de granulación en el ámbito de la producción. Su cantidad puede ascender a hasta un 20 % en peso, preferentemente hasta un 10 % en peso, y se sitúa de modo especialmente preferente en el intervalo de un 0,5 a un 5 % en peso. Habitualmente se emplean compuestos extremadamente pobres en espuma, en especial en agentes para la limpieza a máquina de la vajilla. Entre éstos cuentan preferentemente C₁₂-C₁₈-alquilpolietilenglicolpolipropilenglicoléteres con hasta 8 moles de unidades óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. No obstante, también se puede emplear otros agentes tensioactivos pobres en espuma no iónicos, como por ejemplo C₁₂-C₁₈-alquilpolietilenglicolpolibutilenglicoléter, respectivamente con hasta 8 moles de unidades óxido de etileno y óxido de butileno en la molécula, éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol cerrados con grupos terminales, así como los poliglucósidos de C₈-C₁₄-alquilo, ciertamente espumantes, pero atractivos desde el punto de vista ecológico, con un grado de polimerización de aproximadamente 1 a 4 y/o C₁₂-C₁₄-alquilpolietilenglicoles con 3 a 8 unidades óxido de etileno en la molécula. Son igualmente apropiados agentes tensioactivos de la familia de las glucamidas, tales como, por ejemplo, alquil-N-metilglucamidas, en las que la parte alquilo procede preferentemente de un alcohol graso con la longitud de cadena de C₆-C₁₄. Es parcialmente ventajoso emplear los agentes tensioactivos descritos como mezclas, por ejemplo la combinación de poliglucósido de alquilo con etoxilatos de alcohol graso o glucamida con poliglucósidos de alquilo. También es posible la presencia de óxidos de amina, betaínas y alquilaminas etoxiladas.

Reguladores de pH

Para el ajuste de un valor de pH deseado, que no se produce por sí mismo mediante la mezcla de componentes habituales, los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener ácidos compatibles con el sistema y ecológicos, en especial 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 especial ácido sulfúrico o hidrogenosulfatos alcalinos, o bases, en especial hidróxidos amónicos o alcalinos. Tales reguladores de pH están contenidos en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, preferentemente en no más de un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente en un 0,5 a un 6 % en peso.

35 Disolventes orgánicos

A los disolventes orgánicos empleables en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, en especial si se presentan en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de carbono, en especial etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres derivables de las citadas clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, preferentemente en una cantidad no superior a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 1 a un 15 % en peso.

Inhibidores de corrosión vítrea

Para impedir corrosión vítrea durante el paso de lavado, en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se pueden emplear inhibidores correspondientes. En este caso son especialmente ventajosos silicatos estratificados y/o sales de cinc. Los silicatos estratificados cristalinos se distribuyen, a modo de ejemplo, por la firma Clariant bajo el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅·xH₂O, kenyaíta), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉·xH₂O, magadiíta), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇·xH₂O) o Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉·xH₂O, makatíta). De éstas son apropiadas sobre todo Na-SKS-5 (alfa-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (beta-Na₂Si₂O₅, natrosilíta), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅·H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅·3H₂O, kanemíta), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) y Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), pero en especial Na-SKS-6 (delta-Na₂Si₂O₅). Se encuentra una sinopsis sobre silicatos estratificados cristalinos, por ejemplo, en el artículo publicado en "Seifen-Öle-Fette-Wachse, Año 116, N° 20/1990", en las páginas 805-808.

5 En otra forma preferente de realización de la invención, los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, presentan una cantidad de silicato cristalino estratificado preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,2 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0,4 a un 10 % en peso, referido respectivamente al peso total de estos agentes.

10 Para la inhibición de la corrosión vítrea, los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener al menos una sal de cinc o bismuto, preferentemente seleccionada a partir del grupo de sales de cinc orgánicas, de modo especialmente preferente seleccionada a partir del grupo de sales de cinc solubles orgánicas, en especial preferentemente seleccionada a partir del grupo de las sales de cinc solubles de ácidos monómeros o polímeros orgánicos, y de modo extraordinariamente preferente seleccionada a partir del grupo acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, formiato de cinc, lactato de cinc, gluconato de cinc, oxalato de cinc, ricinoleato de cinc, abietato de cinc, valerato de cinc y p-toluenosulfonato de cinc. Alternativamente o en combinación con estas sales de cinc se pueden emplear sales de bismuto, como por ejemplo acetatos de bismuto.

15 En este caso, en el ámbito de la presente invención se consideran preferentes agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial agentes para el lavado a máquina de la vajilla, en los que la cantidad de sal de cinc, referida al peso total de este agente, asciende a un 0,1 hasta un 10 % en peso, preferentemente a un 0,2 hasta un 7 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 0,4 hasta un 4 % en peso, y en los que se emplean independientemente entre sí sales de cinc, es decir, en especial independientemente de que se empleen sales de cinc orgánicas o inorgánicas, solubles o no solubles, o sus mezclas.

Inhibidores de corrosión de plata

25 Para ocasionar una protección frente a corrosión de plata, en los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial en los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se pueden emplear inhibidores de corrosión de plata. Los inhibidores de corrosión de plata preferentes son sulfuros orgánicos, como cistina y cisteína, fenoles di- o trivalentes, triazoles, en caso dado alquil- o arilsubstituidos, como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales y/o complejos de titanio, circonio, hafnio, cobalto o cerio, en los que los citados metales, según metal, se presentan en una de las etapas de oxidación II, III, IV, V o VI.

Reguladores de espuma

30 En tanto los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, por ejemplo en el caso de presencia de agentes tensioactivos aniónicos, espumen demasiado intensamente en la aplicación, aún se puede añadir a los mismos hasta un 6 % en peso, de modo preferente aproximadamente un 0,5 hasta un 4 % en peso de un compuesto antiespumante, preferentemente a partir del grupo de aceites de silicona, mezclas de aceite de silicona y ácido silícico hidrofobizado, parafinas, combinaciones de parafina-alcohol, ácido silícico hidrofobizado, de amidas de ácido bis-graso, y otros antiespumantes conocidos disponibles en el comercio.

35 Los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, pueden contener como otras sustancias constitutivas, a modo de ejemplo, agentes secuestrantes conocidos para tales agentes por el estado de la técnica, electrolitos, activadores peroxigenados adicionales, colorantes o sustancias perfumantes, como por ejemplo aceites perfumados.

40 Producción de agentes de lavado y limpieza según la invención

La producción de los agentes de lavado y limpieza sólidos según la invención, en especial de los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, no ofrece dificultades, y se puede efectuar de modo conocido en principio, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose el compuesto peroxigenado y el granulado de catalizador de blanqueo según la invención, en caso dado, posteriormente por separado.

45 El proceso de granulación anhidro según la invención se efectúa a temperaturas por debajo de 100°C, en especial a temperaturas entre 25 y 90°C.

Los agentes de lavado y limpieza según la invención en forma de disoluciones acuosas o que contienen otros disolventes habituales, en especial los correspondientes agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se

producen ventajosamente mediante mezclado simple de las sustancias constitutivas, que se pueden introducir en un mezclador automático en sustancia o como disolución.

5 Los agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, se presentan preferentemente como preparados pulverulentos, granulados o en forma de comprimidos, que se pueden producir de modo conocido en sí, a modo de ejemplo mediante mezclado, granulación, laminación y/o secado por pulverización de los componentes susceptibles de carga térmica y adición con mezclado subsiguiente de los componentes más sensibles, entre los que se deben considerar enzimas, agentes de blanqueo y el catalizador de blanqueo.

10 Para la producción de agentes de lavado y limpieza según la invención, en especial los agentes para la limpieza a máquina de la vajilla en forma de comprimidos, se procede preferentemente de modo que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador, y la mezcla se prensa por medio de prensas de tableteado convencionales, a modo de ejemplo prensas excéntricas o prensas concéntricas, con presiones de prensado en el intervalo de $200 \cdot 10^5$ Pa a $1500 \cdot 10^5$ Pa.

15 De este modo se obtienen sin problema comprimidos resistentes a la rotura y, sin embargo, solubles con suficiente rapidez bajo condiciones de aplicación, con resistencias a la flexión normalmente de más de 150 N. Un comprimido producido de tal manera presenta preferentemente un peso de 15 a 40 g, en especial de 20 a 30 g, en el caso de un diámetro de 35 a 40 mm.

20 La preparación de agentes de lavado y limpieza según la invención en forma de polvos y/o granulados que no desprenden polvo, estables al almacenaje, sueltos, con densidades aparentes elevadas en el intervalo de 800 a 1000 g/l, en especial de agentes correspondientes según la invención para la limpieza a máquina de la vajilla, se puede efectuar mezclándose en una primera etapa parcial de procedimiento los componentes adyuvantes con al menos una fracción de componentes de mezcla líquidos, bajo aumento de la densidad aparente de esta mezcla previ, y reuniéndose a continuación – en caso dado tras un secado intermedio – los demás componentes del agente, entre ellos el granulador de catalizador de blanqueo según la invención, con la mezcla previa obtenida de este modo.

25 Agentes según la invención para la limpieza a máquina de la vajilla se pueden emplear tanto en máquinas lavavajillas domésticas, como también en máquinas de lavado industriales. La adición se efectúa a mano o por medio de dispositivos de dosificación apropiados. Las concentraciones de aplicación en el baño de limpieza ascienden por regla general a aproximadamente 1 hasta 8 g/l, preferentemente 2 a 5 g/l.

30 Un programa de lavado a máquina se completa y concluye en general mediante algunos pasos de lavado intermedios con agua clara y un paso de aclarado con un abrillantador de uso común, que siguen al paso de limpieza. En el caso de empleo de agentes según la invención, tras el secado se obtiene una vajilla completamente limpia e inmejorable desde el punto de vista higiénico.

Ejemplos

35 En los siguientes ejemplos, los datos de % significan porcentaje en peso (% en peso), en tanto no se indique explícitamente lo contrario. Respecto a las humedades relativas del aire, los datos de % tienen el significado habitual.

Granulado comparativo 1 (V1):

Preparación de granulados de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con etoxilato de alcohol graso como agente aglutinante

40 Se dispusieron 10 g de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en un mezclador de laboratorio, y se calentaron los mismos a la temperatura de inicio necesaria de $T > 40^\circ\text{C}$. A continuación se añadió con dosificación bajo agitación intensiva una fusión de 200 g de Genapol® T 500 (poliglicoléter de alcohol graso, producto comercial de la firma Clariant) con una temperatura de $T = 70 - 75^\circ\text{C}$. La mezcla se granuló posteriormente durante algunos minutos, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, y se tamizó para la separación de fracciones gruesa y fina de 200 - 45 1.600 μm . Los granulados presentaban un color rojo claro.

Granulado comparativo 2 (V2):

Preparación de granulados de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con Sokalan® CP 13 como agente aglutinante

ES 2 640 094 T3

5 Se dispusieron 20 g de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en un mezclador de laboratorio y se mezclaron. A continuación se añadió con dosificación bajo agitación intensiva una disolución acuosa de un poliacrilato (Sokalan CP 13, producto comercial de BASF), y se granuló la mezcla. El cogranulado húmedo se secó en un secador de lecho fluidizado de laboratorio a aproximadamente 60-80°C, y a continuación se tamizó para la separación de fracciones gruesa y fina de 200 - 1.600 µm. Los granulados presentaban un color rojo claro.

Ya directamente tras la preparación, el cogranulado presentaba un olor desagradable.

Ejemplos 1 a 4

Preparación de los granulados 1 a 4 según la invención

10 Para la preparación de los granulados de catalizador de blanqueo se trabajó en medio anhidro y los agentes aglutinantes se emplearon en forma de sus polvos o granulados. En un procedimiento de preparación preferente, los granulados de agente aglutinante comerciales se molturaron primeramente a un tamaño de grano de 200 a 1000 µm.

15 Los catalizadores de blanqueo pulverulentos 1 a 3 y el agente aglutinante sólido se mezclaron en un mezclador Eyrisch en las cantidades indicadas en la tabla 1, y a continuación se compactaron por medio de un compactador de laboratorio Bepex. Las darts resultantes se desmenuzaron por medio de un molino de tamizado Alexanderwerk a 1,25 mm, y se tamizaron de manera fraccionada por medio de un tamiz Sweco a 200-1040 µm. Tamaño de carga: 5 a 7 kg. Los granulados presentaban un color rojo claro.

La siguiente tabla I muestra un resumen de los granulados 1 a 4 según la invención.

Tabla I

Granulado	1	2	3	4	
Substancias					
Catalizador de blanqueo *)	Complejo 1	Complejo 1	Complejo 2	Complejo 3	
Agente aglutinante	Sokalan® CP 45 G	Sokalan® CP5G	Sokalan® CP 45 G	Sokalan® CP 45 G	
Composición					
Catalizador de blanqueo	[%]	10	10	5	2
Agente aglutinante	[%]	90	90	95	98
Fuerza de prensado	[kN]	33 - 55	55 - 58	55 - 56	50 - 63
*) Complejo 1 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, producido según el documento EP 0 458 397 *) Complejo 2 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{OAc})_2$, producido según el documento WO 2006/125517 *) Complejo 3 $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me}_3\text{-TACN})](\text{OCH}_3)_2(\text{PF}_6)$, producido según el documento EP 0 544 519 Copolímeros de ácido acrílico Sokalan® CP, producto comercial de BASF					

Análisis de los granulados producidos

1. Ensayo de almacenaje de los granulados en el polvo de lavado base

25 Para el control de la estabilidad química y física de los granulados producidos de este modo se investigó el comportamiento de almacenaje en una formulación de polvo de lavado típica. A tal efecto se incorporó el respectivo granulado en polvo de lavado básico IEC-A, de modo que la formulación acabada contenía un 1 % de granulado. La mezcla se trasladó a una botella de vidrio y se almacenó con tapa cerrada bajo condiciones climáticas (T = 40 °C, 75

% de humedad relativa del aire) durante varios días. Se valoraron color del granulado y olor de la mezcla de polvo de lavado después de 14 días.

2. Higroscopicidad de los granulados

5 Los granulados se almacenaron en humedad del aire constante (65 % rH) 3 h, y a continuación se determinó la absorción de agua mediante gravimetría, y se valoraron las propiedades de fluidez del granulado.

3. Rendimiento de blanqueo

10 Se mezclaron 20 g de agente lavavajillas a máquina IEC-C respectivamente con cantidades correspondientes de granulados no almacenados V1, V2, o bien granulados 1 a 4, de modo que se presentaban respectivamente 4 mg de catalizador de blanqueo (calculado como 100 % activo) en la formulación. Las formulaciones se utilizaron para lavar respectivamente 6 tazas de té (ensuciadas según protocolo de ensayo IKW) en un lavavajillas automático (Miele G 688 SC) según protocolo de ensayo IKW (método de ensayo IKW; (SOFW, 132(8), 2006, 35 - 49) en el programa de lavado 45°C-fino. La valoración se efectuó ópticamente; 0 % de rendimiento = eliminación de té nula, 100 % de rendimiento: eliminación completa de la suciedad de té. Los ensayos se repitieron respectivamente 3 veces, y se halló el valor medio. El valor de pH se midió en la máquina de lavado durante el paso de limpieza.

15 La siguiente tabla II muestra un resumen de los resultados de ensayo

Tabla II

Granulado		V1	V2	1	2	3	4
Ensayo de almacenaje							
Color del granulado		Marrón	Incoloro	OK	OK	OK	OK
Olor		Tipo amina	Tipo amina	OK	OK	OK	OK
Absorción de agua	[%]	0	13 compactado	0	25 fluido	1	0
Rendimiento de blanqueo	[%]	56	32	100	95	98	93

20 Se mostró que el granulado comparativo V1 es inestable durante el almacenaje, la coloración marrón y el olor de la mezcla indican descomposición del granulado. Además, el granulado (no almacenado) presentaba un bajo rendimiento de blanqueo. Se considera una analogía para el granulado comparativo V2. La decoloración del granulado, la aparición del olor de tipo amina y el deficiente rendimiento de blanqueo hacen que tal granulado sea inapropiado para empleo en productos de consumo. Por el contrario, los granulados 1 a 4 según la invención son claramente superiores a los granulados comparativos tanto en el comportamiento de almacenaje, como también en la aplicación. El granulado 2, en el que se empleó Sokalan® CP5 como aglutinante, tiende ciertamente a la
25 higroscopicidad, que ejerce un efecto negativo sobre las propiedades del producto.

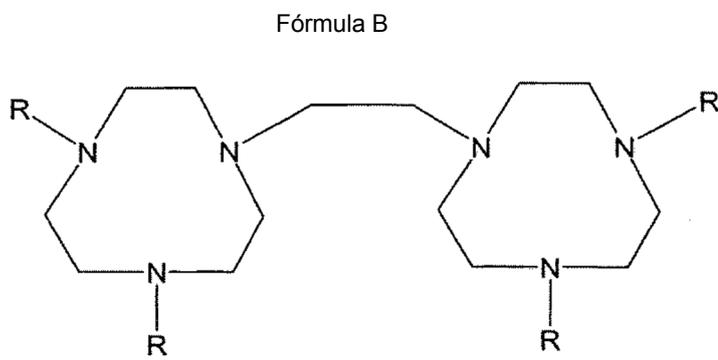
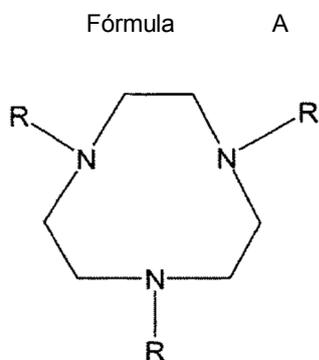
REIVINDICACIONES

5 1.- Granulado de catalizador de blanqueo que contiene un 0,01 a un 50 % en peso, referido al peso total de granulado, de un catalizador de blanqueo metalado, que comprende al menos un ligando del grupo di- o trimetiltriazaciclonoananos, o derivados de los mismos, y un 50 a un 99,9 % en peso, referido al peso total del granulado, de un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico o sus sales o neutralizados parciales con un valor de pH entre 3 y 9, medido como 1 % en peso disuelto en agua, caracterizados por que se producen en un proceso de granulación anhidro, en especial mediante compactación, manteniéndose la temperatura de elaboración por debajo de 100°C.

10 2.- Granulado de catalizador de blanqueo según la reivindicación 1, caracterizado por que está exento de etoxilatos de alcohol o de derivados de óxido de etileno o propileno.

3.- Granulado de catalizador de blanqueo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que contiene

a) un catalizador de blanqueo metalado, que contiene al menos un ligando de las fórmulas A o B

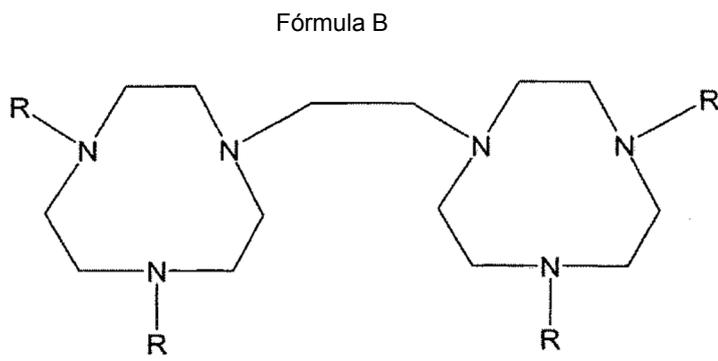
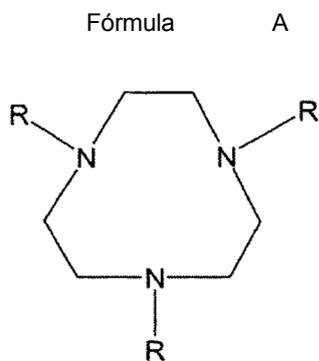


15

con R = H, CH₃, C₂H₅ o C₃H₇, y

b) un homo- o copolímero de ácido (met)acrílico, sus sales o neutralizados parciales con un valor de pH de 3 a 9, medido como 1 % en peso disuelto en agua.

20 4.- Granulado de catalizador de blanqueo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador de blanqueo metalado se selecciona a partir del grupo de complejos de manganeso, que contienen al menos un ligando de la fórmula A o B



con R = H, CH₃, C₂H₅ o C₃H₇.

- 5.- Granulado de catalizador de blanqueo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el catalizador de blanqueo se selecciona a partir del grupo: $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTE})]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me}_3\text{-TACN})(\text{OCH}_3)_3]\text{PF}_6$ o $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me}_3\text{-TACN})(\text{acac})\text{OCH}_3]\text{PF}_6$.
- 5 6.- Granulado de catalizador de blanqueo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que está provista de una capa protectora o de revestimiento, ascendiendo la proporción de capa protectora o de revestimiento en el granulado total al menos a un 5 % en peso, preferentemente al menos un 7 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 15 % en peso, pero como máximo un 30 % en peso, y empleándose como capa de revestimiento preferentemente compuestos sólidos orgánicos con propiedades filmógenas, como ceras, 10 alcoholes polivinílicos o las sustancias utilizadas como agente aglutinante.
- 7.- Granulado de catalizador de blanqueo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que presenta un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 1,6 mm, preferentemente entre 0,2 y 1,2 mm, y de modo especialmente preferente entre 0,3 y 1,0 mm, medido mediante análisis por tamizado.
- 15 8.- Empleo del granulado de catalizador de blanqueo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 en combinación con una persal inorgánica, preferentemente percarbonato sódico, como agente de blanqueo para empleo en agentes de lavado y limpieza, y preferentemente de agentes para la limpieza a máquina de la vajilla.
- 9.- Agente de lavado y limpieza, en especial agente para la limpieza a máquina de la vajilla, que contiene
- 20 i) un 15 a un 65 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso de un componente adyuvante hidrosoluble,
- ii) un 5 a un 25 % en peso, preferentemente un 8 a un 17 % en peso de un compuesto peroxigenado,
- iii) un 0,5 a un 6 % en peso de un granulado de catalizador de blanqueo según la invención, y
- iv) un 0 a un 54 % en peso de otros componentes, como enzimas, soportes alcalinos, agentes tensioactivos, reguladores de pH, disolventes orgánicos, inhibidores de corrosión vítrea, inhibidores de corrosión de plata y reguladores de espuma, referido respectivamente al peso total del agente de lavado y limpieza.
- 25 10.- Agente de lavado y limpieza según la reivindicación 9, caracterizado por que presenta una alcalinidad reducida, presentando su disolución al 1 por ciento en peso presenta un valor de pH de 8 a 11,5, preferentemente de 9 a 11.
- 11.- Agente de lavado y limpieza según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que posee la forma de un comprimido soluble con una resistencia a la flexión de más de 150 N con un peso de 15 a 40 g, en especial de 20 30 a 30 g, en el caso de un diámetro de 35 a 40 mm.