

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 279**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/395 (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/EP2014/001265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14723721 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 3008158**

54 Título: **Co-granulados de agentes blanqueadores, procedimiento para su producción y su utilización**

30 Prioridad:

15.06.2013 DE 102013010549

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

02.03.2018

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 2 657 279 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

Co-granulados de agentes blanqueadores, procedimiento para su producción y su utilización

5 El presente invento se refiere a unos co-granulados de agentes blanqueadores, a un procedimiento para su producción así como a su utilización en agentes de lavado y limpieza, particularmente en agentes para la limpieza mecánica de vajilla.

10 Con el fin de obtener una vajilla sin manchas, se emplean en detergentes lavavajillas para la limpieza mecánica unas persales tales como perboratos y percarbonatos. Para la activación de estos agentes blanqueadores y con el fin de alcanzar un satisfactorio efecto blanqueador al limpiar a unas temperaturas de 60 °C e inferiores, los detergentes lavavajillas contienen por regla general además activadores del blanqueo o catalizadores del blanqueo, habiéndose manifestado como especialmente eficaces particularmente los catalizadores del blanqueo.

15 Los catalizadores del blanqueo se emplean en detergentes lavavajillas para la limpieza mecánica preferiblemente en forma de granulados prefabricados. Esto tiene lugar, por un lado, con el fin de aumentar su estabilidad en almacenamiento, y por otro lado, también con el fin de garantizar una incorporación homogénea de diminutas cantidades de catalizador en las formulaciones, particularmente en aplicaciones de tabletas.

20 Unos catalizadores del blanqueo constituidos sobre la base de diferentes complejos de metales de transición que contienen manganeso se describen p.ej. en los documentos de patente europea EP 0 458 397, EP 0 458 398 y EP 0 530 870. Unos procedimientos para la producción de granulados de catalizadores del blanqueo se divulgan en los documentos EP 0 544 440, de solicitudes de patentes europeas WO 95/06710 y WO 2008/069935. Es característico para los procedimientos allí descritos el empleo de grandes cantidades de materiales inertes como soportes y como agentes aglutinantes, que se emplean eventualmente en forma de masas fundidas, incluyendo este modo de procedimiento unas etapas de enfriamiento y/o desecación, que condicionan el empleo de aparatos adicionales tales como instalaciones de capa fluidizada.

30 El efecto germicida de catalizadores del blanqueo es no obstante pequeño en la mayor parte de los casos. El rendimiento de agentes blanqueadores en detergentes para lavar vajillas a máquina es por lo tanto más alto, cuando ellos se componen de una combinación de un catalizador del blanqueo con un activador del blanqueo. En el presente caso el efecto blanqueador del catalizador es apoyado eficazmente por el ácido peroxicarboxílico formado a partir del activador. Al mismo tiempo el ácido peroxicarboxílico contribuye significativamente a la acción germicida sobre el material lavado, mejora el olor del agua de lavado y reprime la formación de una biopelícula en la máquina lavavajillas. La combinación de catalizadores del blanqueo y activadores del blanqueo es por lo tanto conveniente para aumentar el rendimiento de blanqueo y para garantizar la higiene en el caso de la utilización de agentes blanqueadores en agentes de lavado y limpieza. Las formulaciones de agentes de lavado y limpieza, que contienen tanto un activador del blanqueo tal como tetraacetiletilendiamina (TAED), nonanoíloxibencenosulfonato de sodio (NOBS) o ácido decanoíloxibenzoico (DOBA) y uno o varios catalizadores del blanqueo, son conocidas según el estado de la técnica. Así p.ej. en el documento EP 0 710 714 se describe una composición de agente blanqueador, que contiene TAED, un catalizador de manganeso y un silicato estratificado cristalino. Estos componentes se añaden como partículas separadas a la formulación de agente de lavado pero no en forma de un co-granulado uniforme.

45 El empleo de activadores y catalizadores como partículas o granulados separadas/os incluye no obstante también unas desventajas, que pueden repercutir negativamente sobre el rendimiento de blanqueo. Las reacciones de la persal o respectivamente del peróxido de hidrógeno, liberado a partir de ella con un activador y un catalizador, transcurren paralelamente. Si el granulado de catalizador se disuelve más rápidamente que el granulado de activador, entonces la persal ya se consume, antes de que ella pueda reaccionar con el activador. Lo correspondiente se aplica para el caso inverso. Unos co-granulados de activadores y catalizadores son además ventajosos para garantizar la distribución homogénea de ambos componentes en el agente de lavado y limpieza y ahorrar sitio en la formulación. Además se abaratan los costes de producción, puesto que en vez de dos diferentes granulados se tiene que producir solamente un co-granulado.

55 El documento WO 03/093405 describe unos co-granulados que se componen de un catalizador del blanqueo, un activador del blanqueo y facultativamente de un revestimiento. Tal como se muestra en el Ejemplo 1, se mezcla un compuesto complejo de manganeso(II) con un polvo de TAED y un compuesto etoxilado de alcohol de grasa de sebo (Genapol® T500, Clariant) en un mezclador de Lödige a 40 hasta 50 °C y a continuación se comprime mediante una extrusora para dar granulados en forma de fideos. Unos catalizadores del blanqueo preferidos para la producción de tales co-granulados son unos compuestos complejos metálicos con ligandos macrocíclicos, puenteados, tal como ellos se describen en los documentos WO 01/64826 y WO 98/39098. Éstos se distinguen por una estabilidad química especialmente buena.

60 El documento WO 2010/115581 describe unos co-granulados, que contienen a) uno o varios activadores del blanqueo, b) uno o varios catalizadores del blanqueo y c) por lo menos 5 % en peso de uno o varios ácidos

orgánicos. Como posibles agentes aglutinantes se mencionan ácidos grasos, compuestos etoxilados de alcoholes o polímeros. Un preferido agente aglutinante, tal como se puede desprender de los Ejemplos, es Genapol® T500.

5 Un gran número de los catalizadores del blanqueo, particularmente las sales de manganeso, que se mencionan en el documento WO 2010/115581, se pueden transformar como consecuencia de ello en co-granulados inodoros estables en almacenamiento, que son apropiados para el empleo en agentes de lavado y limpieza.

10 Sorprendentemente se ha mostrado, sin embargo, que unos co-granulados que se componen de TAED, $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Genapol® T500, producidos según las enseñanzas de los documentos WO 03/093405 o WO 2010/115581, después de un cierto período de tiempo de almacenamiento tienen un manifiesto olor a aminas. Ellos son por lo tanto inapropiados para un empleo comercial en productos domésticos. Se supone, que durante la producción y/o el almacenamiento de los co-granulados se descompone al menos una pequeña proporción del compuesto complejo de manganeso y por ello se pone en libertad el ligando trimetiltriazacilononano (TACN), que tiene un fuerte olor a aminas.

15 El presente invento se basó por lo tanto en la misión de poner a disposición unos co-granulados que sean estables en almacenamiento durante un largo tiempo y sobre todo inodoros, que junto a un activador del blanqueo contengan también un catalizador del blanqueo, que contenga por lo menos un ligando del conjunto formado por di- o trimetiltriazacilononano o un derivado del mismo.

20 Con sorpresa se encontró ahora, que se resuelve el problema planteado por esta misión y que se pueden producir partículas de co-granulados inodoras, estables en almacenamiento, que contienen un activador del blanqueo y un catalizador del blanqueo que contiene por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriazacilononano o un derivado del mismo, cuando en un proceso de granulación anhidro el activador del blanqueo se confecciona con el catalizador del blanqueo a unas temperaturas $< 100\text{ }^\circ\text{C}$, utilizándose como agente aglutinante un poli(ácido (met)acrílico) homo- o copolimérico sólido a la temperatura ambiente o sus sales o compuestos parcialmente neutralizados con un valor del pH en el intervalo de 3 hasta 9.

25 Son objeto del presente invento por lo tanto unos co-granulados de agentes blanqueadores estables en almacenamiento e inodoros según la reivindicación 1, que contienen un activador del blanqueo, un catalizador del blanqueo con un contenido de metales, que contiene por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriazacilononanos o derivados del mismo, y un homo- o copolímero constituido sobre la base de un ácido (met)acrílico, o sus sales o compuestos parcialmente neutralizados con un valor del pH en el intervalo de 3 hasta 9, su particularidad característica ha de verse en el hecho de que ellos se producen en un proceso anhidro de granulación, preferiblemente por compactación, y de que la temperatura se mantiene por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante el proceso anhidro de granulación.

30 Por lo demás el co-granulado de agente blanqueador conforme al invento está caracterizado preferiblemente por que no contiene compuestos etoxilados de alcoholes ni derivados de óxido de etileno o propileno.

35 Como especialmente ventajosos con respecto a su olor, su capacidad de rendimiento y su estabilidad en almacenamiento y por lo tanto preferidos conforme al invento han de considerarse unos co-granulados, que, en cada caso referido al peso total del co-granulado contienen

- 40
- a) 50 hasta 90 % en peso de uno o varios activadores del blanqueo
 - 45 b) 0,01 hasta 10 % en peso de uno o varios catalizadores del blanqueo con un contenido de metales con por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriazacilononano o derivados del mismo,
 - c) 5 hasta 40 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes constituidos sobre la base de poli(ácidos (met)acrílicos) o sus sales con un valor del pH situado en el intervalo de 3 hasta 9, medido en estado disuelto en agua al 1 % en peso.

50 De modo especialmente preferido los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento contienen, referido al peso total del co-granulado,

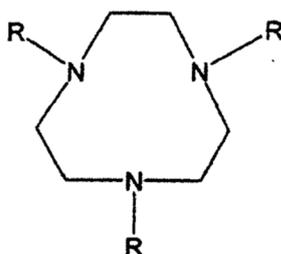
- a) 65 hasta 85 % en peso de uno o varios activadores del blanqueo,
- b) 0,05 hasta 6 % en peso de uno o varios catalizadores del blanqueo con un contenido de metales con por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriazacilononano o derivados del mismo y
- 55 c) 10 hasta 30 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes constituidos sobre la base de poli(ácidos (met)acrílicos) o sus sales con un valor del pH situado en el intervalo de 3 hasta 8, medido en estado disuelto en agua al 1 % en peso.

Activadores del blanqueo (componente a)

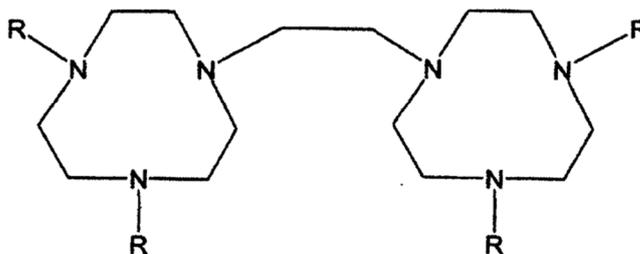
60 Como activadores del blanqueo los co-granulados conformes al invento pueden contener alquilendiaminas múltiplemente aciladas, particularmente tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, particularmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, particularmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidadas, particularmente N-nonanoil-succinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, particularmente un n-nonanoiloxi- o n-lauroiloxi-bencenosulfonato (NOBS o respectivamente LOBS), ácidos fenolcarboxílicos acilados, particularmente ácido nonanoiloxi- o decanoiloxibenzoico (NOBA o respectivamente

- DOBA), anhídridos de ácidos carboxílicos, particularmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes plurivalentes acilados, particularmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano así como sorbitol y manitol acetilados o respectivamente sus mezclas (SORMAN), derivados de azúcares acilados, particularmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetilada, eventualmente N-alquilada, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoílcaptoprolactama. Unos acilacetales y unas acillactamas se emplean asimismo de modo preferido. Junto a ellos/as pueden encontrar utilización como activadores del blanqueo unos derivados de nitrilos tales como n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA) o cianomorfolina (MOR). También se pueden emplear combinaciones de activadores del blanqueo convencionales. Unos activadores del blanqueo especialmente preferidos son TAED, NOBS y DOBA.
- 5 Catalizadores del blanqueo (componente b)
Como catalizadores del blanqueo se utilizan en el marco del presente invento preferiblemente unas sales o respectivamente unos compuestos complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio o vanadio .
- 10 Son preferidos además unos compuestos complejos del hierro en las etapas de oxidación II o III y del manganeso en la etapa de oxidación II, III, IV o IV, que preferiblemente contienen uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S, en las cuales R representa un radical hidrocarbilo con hasta 5 átomos de C. Preferiblemente se emplean unos ligandos que tienen funciones donantes nitrogenadas.
- 15 Como compuestos complejos de metales de transición se emplean preferiblemente en los co-granulados conformes al invento unos compuestos complejos mono- o dinucleares de las fórmulas generales A o B

Fórmula A



Fórmula B



con R= H, CH₃, C₂H₅ o C₃H₇

- 25 Unos preferidos ligandos son 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazacyclononano (TACN) o ligandos puenteados tales como 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacyclonon-1-il) etano (Me4-DTNE), tal como se describen p.ej. en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 272, WO 96/06154, WO 96/06157 o WO 2006/125517.
- 30 Unos apropiados compuestos complejos de manganeso son por ejemplo los compuestos complejos plurinucleares [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂](PF₆)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](SO₄), [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](OAc)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-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 compuestos complejos mononucleares [Mn^{IV}(Me-TACN)(OCH₃)₃]PF₆, (preparados según EP 544 519), [Mn^{IV}(Me-TACN)(OC₂H₅)₃]PF₆ y [Mn^{IV}(Me-TACN)(acac)OH]PF₆ o [Mn^{III}(Me-TACN)(acac)OC₂H₅]PF₆, estos últimos preparados según K. Wieghardt y colaboradores, Zeitschrift für Naturforschung 43b, 1184-1194 (1988). Puesto que algunos de estos compuestos complejos cristalizan en forma hidratada (con agua de cristalización), se emplean estas formas de modo preferido, un ejemplo de ello es
- 40 [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂*H₂O.
- Unos catalizadores del blanqueo con un contenido de metales especialmente preferidos se escogen entre el conjunto formado por:
- 45 [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](PF₆)₂, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂*H₂O, [Mn^{IV}₂(μ-O)₂(μ-OAc)(Me4-DTE)]Cl₂, [Mn^{IV}(Me-TACN)(OCH₃)₃]PF₆ o [Mn^{IV}(Me-TACN)(acac)OCH₃]PF₆.

Agente aglutinante (componente c)

Como otra sustancia constituyente los co-granulados conformes al invento contienen un agente aglutinante, con el fin de garantizar la coherencia del co-granulado.

- 50 El agente aglutinante está caracterizado por que se trata de polímeros o copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico (en esta descripción denominados "poli(ácidos (met)acrílicos)"), preferiblemente en forma sus sales o en forma parcialmente neutralizada. El agente aglutinante tiene, disuelto al 1 % en agua, un valor del pH de 3 hasta 9,

particularmente situado sin embargo entre 3,5 y 8,5. De modo preferido se emplea por ejemplo un poli(ácido acrílico) o poli(ácido metacrílico), particularmente uno que tiene una masa molecular media de 500 hasta 70.000 g/mol.

5 Entre ellos se prefieren unos poli((met)acrilatos), que tienen preferiblemente una masa molecular de 2.000 hasta 20.000 g/mol. A causa de su superior solubilidad se prefieren entre este conjunto sobre todo los poli((met)acrilatos) de cadena corta, que tienen unas masas moleculares de 2.000 hasta 10.000 g/mol y de modo preferido de 3.000 hasta 5.000 g/mol.

10 Entre ellos se prefieren aún más unos policarboxilatos copoliméricos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Se han manifestado como especialmente apropiados unos copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico con ácido maleico, que contienen 50 hasta 90 % en peso de ácido acrílico o respectivamente de ácido metacrílico y 50 hasta 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular media, referida a ácidos libres, es de modo preferido de 2.000 hasta 70.000 g/mol, de modo especialmente preferido de 20.000 hasta 50.000 g/mol y de modo particularmente preferido de 30.000 hasta 40.000 g/mol. Unos preferidos polímeros son Sokalan® CP45 y CP5 de la entidad BASF en forma ampliamente anhidra, preferiblemente en forma de polvo o granulada.

20 Para el mejoramiento de la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también unidades estructurales procedentes de ácidos alil-sulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalil-sulfónico. Son también particularmente preferidos unos polímeros biológicamente degradables a base de más de dos diferentes unidades monoméricas, por ejemplo las que contienen unidades estructurales a base de sales del ácido acrílico o respectivamente del ácido metacrílico y del ácido maleico así como a base de alcohol vinílico o respectivamente derivados de alcohol vinílico y derivados de azúcares o que contienen unidades estructurales a base de sales del ácido acrílico o respectivamente del ácido metacrílico y del ácido 2-alkilalilsulfónico y a base de derivados de azúcares.

Otros preferidos copolímeros son los que tienen unidades estructurales procedentes de acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o ácido metacrílico/sales de ácido metacrílico o respectivamente de acroleína y acetato de vinilo.

30 Sustancias aditivas opcionales

Como aditivo los co-granulados conformes al invento pueden contener unas sustancias que de modo conocido refuerzan la actividad del catalizador del blanqueo que contiene TACN. Un ejemplo de éste son particularmente ácido oxálico, ácido ascórbico y ésteres de ácido glioxálico y sus acetales o semiacetales.

35 En la más sencilla forma de realización del invento el co-granulado conforme al invento no está provisto de una capa protectora (un denominado revestimiento).

40 En una preferida forma de realización del invento el co-granulado conforme al invento está provisto adicionalmente de una capa protectora, con lo que se mejora aún más la estabilidad en almacenamiento y eventualmente el co-granulado puede ser teñido. La proporción de la capa protectora o de revestimiento en el granulado global debería ser entonces de por lo menos 5 % en peso, de modo especialmente preferido de por lo menos 7 % en peso y de modo particularmente preferido de por lo menos 15 % en peso. El límite superior de la proporción de la capa protectora o de revestimiento en el granulado global es preferiblemente de 30 % en peso.

45 Como capa de revestimiento son preferidos unos compuestos orgánicos sólidos con propiedades formadoras de películas, p.ej. ceras, poli(alcoholes vinílicos) o las sustancias ya utilizadas como agentes aglutinantes (c). Opcionalmente la capa de revestimiento puede contener adicionalmente pequeñas cantidades de colorantes solubles en agua o insolubles en agua.

Producción del co-granulado de agente blanqueador conforme al invento

50 Para la puesta a disposición de los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento son posibles fundamentalmente diferentes procedimientos anhidros de granulación.

55 Según un preferido procedimiento de producción las sustancias activas pulverulentas en primer lugar se mezclan y luego esta mezcla se compacta, después de ello se muele y a continuación eventualmente se tamiza en fracciones granulométricas individuales. La compactación se lleva a cabo preferiblemente en unos denominados compactadores de rodillos (p.ej. de la entidad Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern). Mediante la elección del perfil de los rodillos se pueden producir por un lado gránulos troceados o briquetas y por otro lado costras prensadas. Mientras que los cuerpos prensados troceados usualmente son separados solamente de la porción fina, las costras deben de ser desmenuzadas en un molino al deseado tamaño de partículas. Típicamente pasan a emplearse como un tipo de molino preferiblemente aparatos de molienda moderados, tales como p.ej. molinos de pantalla y de martillos (p.ej. de la entidad Hosokawa-Alpine, Hosokawa-Bepex) o molinos de cilindros (p.ej. de la entidad Bauermeister, Bühler).

65 Desde el granulado así producido se separan por tamizado la porción de grano fino y eventualmente la porción de grano grueso. La porción de grano grueso se aporta de nuevo al molino, la porción de grano fino por el contrario de

nuevo a la compactación. Para la clasificación de los granulados pueden pasar a emplearse máquinas tamizadoras corrientes tales como p.ej. tamices basculantes o tamices vibratorios (p.ej. de la entidad Allgaier, Sweco, Vibra).

5 Es característica para los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento en primer término su composición química. Sin embargo se ha demostrado que el efecto blanqueador de estos co-granulados de agentes blanqueadores también puede ser influenciado ventajosamente a través del influjo sobre unos parámetros físicos tales como por ejemplo el tamaño de partículas, de la porción fina así como el contenido del catalizador del blanqueo de escogidas fracciones granulométricas.

10 Unos preferidos co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento están caracterizados por esta razón, por que el co-granulado tiene un tamaño medio de partículas entre 0,1 y 1,6 mm, de modo preferido entre 0,2 y 1,2 mm y de modo especialmente preferido entre 0,3 y 1,0 mm, en cada caso medido por análisis granulométrico.

15 Los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento son apropiados para el empleo en todos los agentes de lavado o limpieza, habiéndose demostrado como especialmente ventajoso su empleo en agentes para la limpieza mecánica de vajilla.

20 Se supone, que el ácido orgánico de los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento toma a su cargo en tal caso una función protectora e impide la reacción de constituyentes alcalinos de agentes de lavado con los activadores del blanqueo y catalizadores del blanqueo inestables frente a los álcalis y sensibles a la hidrólisis de los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento.

25 Otro objeto del presente invento es por lo tanto la utilización de un co-granulado de agente blanqueador conforme al invento para la producción de agentes de lavado y limpieza y preferiblemente de agentes para la limpieza mecánica de vajilla.

Otro objeto del presente invento son también agentes de lavado y limpieza, preferiblemente agentes para la limpieza mecánica de vajilla, que contienen un co-granulado de agente blanqueador conforme al invento.

30 Unos preferidos agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, contienen los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento en unas cantidades entre 0,1 y 10 % en peso, de modo preferido en unas cantidades entre 0,2 y 8 % en peso y de modo especialmente preferido en cantidades entre 0,5 y 6 % en peso.

35 Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, que pueden presentarse como granulados, materiales sólidos en forma de polvos o tabletas, pero también en forma líquida o pastosa, pueden contener, aparte del co-granulado conforme al invento, en principio todas las sustancias constituyentes conocidas y usuales en tales agentes. Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pueden contener particularmente
40 sustancias mejoradoras de detergencia, compuestos peroxigenados, enzimas, portadores alcalinos, agentes tensioactivos activos superficialmente, reguladores del pH, disolventes orgánicos y otras sustancias auxiliares, tales como inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión de la plata y reguladores de la espuma. Los co-granulados de agentes blanqueadores conformes al invento son apropiados para el empleo en formulaciones
45 tanto con un contenido de fosfato como también exentas de fosfato.

Unos agentes de lavado y limpieza especialmente preferidos, particularmente agentes para la limpieza mecánica de vajilla, contienen

- i) 15 hasta 65 % en peso, preferiblemente 20 hasta 60 % en peso de un componente mejorador de detergencia,
- 50 ii) 5 hasta 25 % en peso, de modo preferido 5 hasta 20 % en peso, y de modo especialmente preferido 8 hasta 17 % en peso, de un compuesto peroxigenado,
- iii) 0,5 hasta 6 % en peso de un co-granulado de agente blanqueador conforme al invento, y
- iv) 0 hasta 50 % en peso de otras sustancias aditivas tales como enzimas, portadores alcalinos, agentes tensioactivos activos superficialmente, reguladores del pH, disolventes orgánicos u otras sustancias
55 auxiliares, tales como inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión de la plata y reguladores de la espuma, en cada caso referido al peso total del agente de lavado y limpieza.

Un tal agente tiene particularmente una baja alcalinidad, es decir su solución al 1 por ciento en peso tiene un valor del pH situado en el intervalo de 8 hasta 11,5 y preferiblemente de 9 hasta 11.

60 Componentes mejoradores de detergencia o respectivamente sustancias mejoradoras de detergencia solubles en agua

Como componentes mejoradores de detergencia solubles en agua en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, entran en cuestión en principio todos los mejoradores de detergencia usualmente empleados en tales agentes, por ejemplo fosfatos de metales alcalinos, que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ellos son

fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrógeno-difosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio así como las correspondientes sales de potasio o respectivamente mezclas de sales de sodio y potasio. Sus cantidades pueden situarse en el intervalo de 15 hasta aproximadamente 65 % en peso, preferiblemente de 20 hasta 60 % en peso, referidas al agente total. Otros posibles componentes mejoradores de 5
 5 de detergencia solubles en agua son, junto a polifosfonatos y fosfonatoalquilcarboxilatos, por ejemplo polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo de los policarboxilatos, que particularmente en regiones de aguas duras actúan como co-mejoradores de detergencia. Entran en consideración por ejemplo poli(ácidos acrílicos) y copolímeros de anhídrido de ácido maleico y ácido acrílico así como las sales de sodio de estos ácidos poliméricos. 10
 10 Unos productos usuales en el comercio son por ejemplo Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la entidad BASF. A los polímeros de origen natural, útiles como co-mejoradores de detergencia, pertenecen por ejemplo almidones oxidados y poli(amino ácidos) tales como poli(ácido glutámico) o poli(ácido aspártico). Otros posibles componentes mejoradores de detergencia solubles en agua son ácidos hidroxicarboxílicos presentes en la naturaleza, tales como por ejemplo ácidos mono- y dihidroxisuccínicos, ácido alfa-hidroxipropiónico y ácido glucónico. A los preferidos 15
 15 componentes orgánicos mejoradores de detergencia solubles en agua pertenecen las sales del ácido cítrico, particularmente el citrato de sodio. Como citrato de sodio entran en consideración citrato de trisodio anhidro y preferiblemente citrato de trisodio dihidrato. El citrato de trisodio dihidrato puede emplearse como polvo cristalino fino o grueso. En dependencia del valor del pH ajustado a fin de cuentas en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pueden presentarse también los 20
 20 ácidos correspondientes a las mencionadas sales co-mejoradoras de detergencia. Unos componentes mejoradores de detergencia particularmente preferidos en formulaciones libres de fosfatos son diacetato de metilglicina (MDGA, p.ej. Trilon® M, BASF), L-ácido glutámico, N,N,(biscarboximetil)-sal de tetra sodio (GLDA, Dissolvine® DL, Akzo Nobel), poliaspartatos de sodio (Baypure®, Lanxess) o sales del ácido iminodisuccínico (Baypure®, Lanxess).

Compuestos peroxigenados

Unos preferidos compuestos peroxigenados son perboratos y percarbonatos, particularmente las correspondientes 25
 25 sales de sodio de estos compuestos.

Enzimas

A las enzimas eventualmente contenidas en agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pertenecen proteasas, amilasas, pululanasa, cutinasas y/o lipasas, por ejemplo unas proteasas tales como BLAP™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™, Maxapem™, Durazym™, 30
 30 Purafect™ OxP, Esperase™ y/o Savinase™, unas amilasas tales como Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™ y/o unas lipasas tales como Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ y/o Lipozym™. Las enzimas utilizadas pueden ser adsorbidas en sustancias portadoras y/o ser integradas en sustancias de envoltura, con el fin de protegerlas contra una desactivación prematura. Ellas están contenidas en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, preferiblemente en 35
 35 cantidades hasta de 10 % en peso y de modo especialmente preferido en cantidades de 0,05 hasta 5 % en peso, empleándose de modo particularmente preferido unas enzimas estabilizadas contra la descomposición oxidativa.

Portadores alcalinos

Preferiblemente, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, contienen los usuales portadores alcalinos tales como por ejemplo silicatos de metales alcalinos, 40
 40 carbonatos de metales alcalinos y/o hidrógenocarbonatos de metales alcalinos. Entre los portadores alcalinos usualmente empleados se cuentan carbonatos, hidrógenocarbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar SiO₂/M₂O (M = un átomo de metal alcalino) de 1 : 1 hasta 2,5 : 1. Los silicatos de metales alcalinos pueden estar contenidos en tal caso en cantidades de hasta 40 % en peso, particularmente de 3 hasta 30 % en peso, referidas al peso total del agente de lavado y limpieza. El sistema portador alcalino empleado de modo 45
 45 preferido en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, es una mezcla de un carbonato y un hidrógenocarbonato, preferiblemente de carbonato e hidrógenocarbonato de sodio, que puede estar contenido en una cantidad de hasta 50 % en peso y preferiblemente de 5 hasta 40 % en peso.

En otra preferida forma de realización, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, contienen 20 hasta 60 % en peso de mejoradores de detergencia orgánicos solubles en agua, particularmente de un citrato de metal alcalino, 3 hasta 20 % en peso de un carbonato de metal alcalino y 3 hasta 40 % en peso de un disilicato de metal alcalino. 50
 50

Agentes tensioactivos

A los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente a los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, se les pueden añadir eventualmente también agentes tensioactivos, particularmente agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos iónicos híbridos y preferiblemente agentes tensioactivos no iónicos débilmente 55
 55 espumantes, que sirven para el mejor desprendimiento de manchas que contienen grasas, como agentes humectantes y eventualmente, en el marco de la producción de estos agentes, como agentes auxiliares de granulación. Su cantidad puede ser hasta de 20 % en peso, preferiblemente hasta de 10 % en peso y está situada de modo especialmente preferido en el intervalo de 0,5 hasta 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del agente de lavado y limpieza. 60
 60

Usualmente, en particular en agentes para la limpieza mecánica de vajilla, se emplean unos compuestos extremadamente pobres en espuma. Entre éstos se cuentan preferiblemente alquil de C₁₂-C₁₈-polietilenglicolpolipropilén-glicoléteres con en cada caso hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. Sin embargo se pueden utilizar también otros agentes tensioactivos no iónicos conocidos como pobres en espuma, tales como por ejemplo alquil de C₁₂-C₁₈-polietilenglicol polibutilenglicoléteres con en cada caso hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de butileno en la molécula, alquilpolialquilenglicoléteres mixtos cerrados en grupos extremos, así como los alquil de C₈-C₁₄- poliglucósidos con un grado de polimerización de aproximadamente 1 hasta 4 y/o alquil de C₁₂-C₁₄ polietilenglicoles con 3 hasta 8 unidades de óxido de etileno en la molécula que ciertamente forman espuma, pero son ecológicamente atractivos. Son asimismo apropiados unos agentes tensioactivos de la familia de las glucamidas tales como por ejemplo alquil-N-metil-glucamidas, en las que la parte de alquilo preferida procede de un alcohol graso con la longitud de cadena de C de C₆-C₁₄. Es parcialmente ventajoso que los descritos agentes tensioactivos se empleen como mezclas, por ejemplo la combinación de un alquilpoliglucósido con compuestos etoxilados de alcoholes grasos o de glucamida con alquilpoliglucósidos. También es posible la presencia de óxidos de aminas, betaínas y alquilaminas etoxiladas.

Reguladores del pH

Para el ajuste de un deseado valor del pH, que no se establece por sí mismo por la mezcla de los demás componentes, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pueden contener ácidos compatibles con el sistema y el medio ambiente, particularmente ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos inorgánicos, particularmente ácido sulfúrico o hidrógenosulfatos de metales alcalinos, o bases, particularmente hidróxidos de amonio o de metales alcalinos. Tales reguladores del pH están contenidos en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, preferiblemente en una proporción no superior al 10 % en peso y de modo especialmente preferido de 0,5 hasta 6 % en peso, referida en cada caso al peso total del agente.

Disolventes orgánicos

A los disolventes orgánicos utilizables en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente a los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, particularmente cuando ellos se presentan en forma líquida o pastosa, pertenecen unos alcoholes con 1 hasta 4 átomos de C, particularmente metanol, etanol, isopropanol y terc.-butanol, unos dioles con 2 hasta 4 átomos de C, particularmente etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas, y los éteres derivables a partir de las mencionadas clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, preferiblemente en una cantidad no superior a 20 % en peso y de modo especialmente preferido de 1 hasta 15 % en peso.

Inhibidores de la corrosión del vidrio

Con el fin de impedir la corrosión del vidrio durante la fase de lavado, pueden emplearse unos correspondientes inhibidores en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en los agentes para la limpieza mecánica de vajilla. Son especialmente ventajosos en el presente caso los silicatos estratificados cristalinos y/o sales de zinc. Los silicatos estratificados cristalinos se comercializan por ejemplo por la entidad Clariant bajo el nombre comercial Na-SKS, p.ej. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅·xH₂O, kenaita), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉·xH₂O, magadiita), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇·xH₂O) o

Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉·xH₂O, macatita). De éstos son apropiados sobre todo Na-SKS-5 (alfa-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (beta-Na₂Si₂O₅, natrosilita), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅·H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅·3H₂O, Canemita), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) y Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), pero particularmente Na-SKS-6 (delta-Na₂Si₂O₅). Una recopilación acerca de silicatos estratificados cristalinos se encuentra p.ej. en el artículo publicado en "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 anualidad, N^o. 20/1990", en las páginas 805-808.

En otra preferida forma de realización del invento, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, tienen una cantidad del silicato estratificado cristalino de preferiblemente 0,1 hasta 20 % en peso, de modo especialmente preferido de 0,2 hasta 15 % en peso y de modo particularmente preferido de 0,4 hasta 10 % en peso, en cada caso referida al peso total del agente.

Para la represión de la corrosión del vidrio, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pueden contener por lo menos una sal de zinc o bismuto, preferiblemente seleccionada entre el conjunto formado por las sales orgánicas de zinc, de modo especialmente preferido seleccionada entre el conjunto formado por las sales orgánicas de zinc solubles, de modo particularmente preferido seleccionada entre el conjunto formado por las sales de zinc solubles de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos y de modo extraordinariamente preferido seleccionada entre el conjunto formado por acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, oxalato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. Alternativamente o en combinación con estas sales de zinc pueden emplearse sales de bismuto tales como p.ej. acetatos de bismuto.

Como preferidos son válidos en el marco del presente invento en este caso agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente agentes para la limpieza mecánica de vajilla, en los que la cantidad de las sales de zinc, referida al peso total de estos agentes, es de 0,1 hasta 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 hasta 7 % en peso y de modo especialmente preferido de 0,4 hasta 4 % en peso y ciertamente de modo independiente de cuáles sales de zinc se empleen, particularmente por lo tanto de modo independiente de si se emplean sales de zinc orgánicas o inorgánicas, sales de zinc solubles o no solubles o sus mezclas.

Inhibidores de la corrosión de la plata

Con el fin de dar lugar a una protección contra la corrosión de la plata, pueden emplearse unos inhibidores de la corrosión de la plata en agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente en agentes para la limpieza mecánica de vajilla. Unos preferidos inhibidores de la corrosión de la plata son sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, fenoles di- o trivalentes, triazoles eventualmente sustituidos con alquilo o arilo tales como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales y/o compuestos complejos de titanio, zirconio, hafnio, cobalto o cerio, en las o los que los mencionados metales, según sea el metal, pueden presentarse en una de las etapas de oxidación II, III, IV, V o VI.

Reguladores de la espuma

Siempre y cuando que los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, por ejemplo en presencia de agentes tensioactivos aniónicos, formen espuma demasiado fuertemente al usarse, se les puede añadir todavía hasta 6 % en peso, preferiblemente alrededor de 0,5 hasta 4 % en peso de un compuesto represor de la espuma, preferiblemente tomado del conjunto formado por los aceites de silicona, mezclas de un aceite de silicona y un ácido silícico hidrofugado, parafinas, combinaciones de parafinas y alcoholes, un ácido silícico hidrofugado, de las bisamidas de ácidos grasos, y varios otros conocidos antiespumantes obtenibles en el comercio.

Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, pueden contener, como otras sustancias constituyentes, por ejemplo agentes secuestrantes conocidos a partir del estado de la técnica para tales agentes, electrólitos, adicionales activadores de peróxigeno, colorantes o sustancias odoríferas tales como p.ej. aceites de perfumes.

Producción de los agentes de lavado y limpieza conformes al invento

La producción de los agentes de lavado y limpieza conformes al invento sólidos, particularmente de los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, no ofrece dificultades y puede efectuarse en principio de modo conocido, por ejemplo mediante desecación por atomización o granulación, añadiéndose eventualmente más tarde un compuesto peroxigenado y un co-granulado conforme al invento.

El proceso anhidro de granulación conforme al invento se efectúa a temperaturas por debajo de 100 °C, particularmente a temperaturas entre 25 y 90°C.

Unos agentes de lavado y limpieza conformes al invento en forma de soluciones que contienen disolventes acuosos o usuales de otro tipo, particularmente correspondientes agentes para la limpieza mecánica de vajilla, se producen de modo especialmente ventajoso por simple mezcladura de las sustancias constituyentes, que pueden añadirse en sustancia o como una solución a un mezclador automático.

Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente los agentes para la limpieza mecánica de vajilla, se presentan preferiblemente como unos preparados pulverulentos, granulares o en forma de tabletas, que se pueden producir de un modo en sí conocido, por ejemplo mediante mezcladura, granulación, compactación con rodillos y/o mediante desecación por atomización de los componentes térmicamente robustos y adición y mezcladura de los componentes más sensibles, entre los que se han de contar particularmente enzimas, agentes blanqueadores y el catalizador del blanqueo.

Para la producción de agentes de lavado y limpieza conformes al invento, particularmente agentes para la limpieza mecánica de vajilla, en forma de tabletas se procede preferiblemente de tal manera, que se mezclan entre sí todos los constituyentes en un mezclador y se prensa la mezcla mediante un habitual proceso de prensado de tabletas, por ejemplo en prensas excéntricas o prensas de cursor rotatorio, con presiones de prensado situadas en el intervalo de $200 \cdot 10^5$ Pa hasta $1.500 \cdot 10^5$ Pa.

Se obtienen de esta manera sin problemas unas tabletas resistentes a la rotura y a pesar de ello solubles con suficiente rapidez en las condiciones de empleo conformes a las estipulaciones con resistencias a la flexión de normalmente superiores a 150 N. Preferiblemente una tableta producida de tal manera tiene un peso de 15 hasta 40 g, particularmente de 20 hasta 30 g, en el caso de un diámetro de 35 hasta 40 mm.

La producción de agentes de lavado y limpieza conformes al invento en forma de polvos y/o granulados vertibles estables en almacenamiento, que no desprenden polvillo, con altas densidades a granel en el intervalo de 800 hasta 1.000 g/l, particularmente de unos correspondientes agentes para la limpieza mecánica de vajilla conformes al

invento, puede efectuarse mediante el recurso de que se mezclan, en una primera etapa parcial del procedimiento, los componentes mejoradores de detergencia con por lo menos una cierta proporción de componentes líquidos de mezclas mediando elevación de la densidad a granel de esta mezcla previa y seguidamente – en caso deseado después de una desecación intermedia - los otros constituyentes del agente, entre ellos el co-granulado conforme al invento, se reúnen con la mezcla previa así obtenida.

Los agentes para la limpieza mecánica de vajilla conformes al invento pueden emplearse tanto en máquinas lavavajillas domésticas como en máquinas lavavajillas industriales. La adición se efectúa a mano o mediante apropiados dispositivos dosificadores. Las concentraciones en el baño de tratamiento de limpieza son por regla general de aproximadamente 1 hasta 8 g/l, preferiblemente de 2 hasta 5 g/l.

Un programa de lavado mecánico se complementa y termina convenientemente mediante algunas fases de aclarado intermedio que siguen a la fase de limpieza con agua clara y una fase de abrillantamiento con un habitual agente abrillantador. Después de la desecación se obtiene en el caso del empleo del agente conforme al invento una vajilla completamente limpia e irreprochable desde un punto de vista higiénico.

Ejemplos

En los siguientes Ejemplos los datos en % significan porcentajes en peso (% en peso), siempre y cuando que no se indique explícitamente algo distinto. En lo que se refiere a las humedades relativas del aire los datos en % tienen el significado usual.

Ejemplo comparativo 1:

Producción de co-granulados de TAED-MnTACN según el documento WO 2010/115581, Ejemplo 1

700 g de un polvo de TAED y 20 g de $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2 \cdot H_2O$ y 80 g de ácido cítrico se dispusieron previamente en un mezclador de laboratorio, se mezclaron y se calentaron a la necesaria temperatura de inicio necesaria de $T > 40$ °C. A continuación se añadió mediando intensa agitación el agente aglutinante en forma de masa fundida 200 g de Genapol® T 500 (poliglicoléter de alcohol graso, producto comercial de la entidad Clariant que se basa en el alcohol cetearílico con en promedio 50 unidades de óxido de etileno en la molécula) con una temperatura de $T = 70 - 75$ °C. La mezcla se granuló posteriormente durante algunos minutos, a continuación se enfrió a la temperatura ambiente y se tamizó para la separación de porciones gruesas y finas de 200 - 1.600 μm .

Ensayo de almacenamiento del co-granulado en el polvo para lavar

Para la comprobación de la estabilidad química y física del co-granulado así producido se investigó el comportamiento en almacenamiento en una típica formulación de polvo para lavar. Para esto el co-granulado se incorporó en un polvo de base para lavar de IEC-A, de manera tal que la formulación contenía 2 % del co-granulado. La mezcla se transfirió a una botella de vidrio y con la tapa cerrada se almacenó durante varios días en condiciones climatizadas ($T = 40$ °C, humedad relativa del aire 75 %) durante varios días. Ya después de un almacenamiento durante varios días apareció, al abrir la botella de vidrio, un fuerte y llamativo olor a aminas.

Ejemplo comparativo 2:

Producción de co-granulados según el documento WO 2010/115581, Ejemplo 2

800 g de un polvo de TAED y 20 g de $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2 \cdot H_2O$ se dispusieron previamente en un mezclador de laboratorio y se mezclaron. A continuación se añadió dosificadamente con intensa agitación una solución acuosa de un poliacrilato (Sokalan CP 13, producto comercial de la BASF) y la mezcla se granuló. El co-granulado húmedo se ¿secó? en un secador de laboratorio a aprox. 60 - 80 °C y a continuación se tamizó para la separación de porciones gruesas y finas de 200 - 1.600 μm .

Ya directamente después de la producción el co-granulado tenía un desagradable olor, que se amplificó todavía manifiestamente después del almacenamiento en un agente de lavado de base.

Ejemplos 1 hasta 4 (conformes al invento)

Producción de los co-granulados conformes al invento 1 hasta 4

Para la producción de los co-granulados se trabajó en condiciones anhidras y los agentes aglutinantes se emplearon en forma de sus granulados. Los granulados de agentes aglutinantes usuales en el comercio se molieron en primer lugar a un tamaño de granos de 200 hasta 1.000 μm .

El activador del blanqueo TAED, un catalizador del blanqueo 1-3 y un agente aglutinante sólido se mezclaron en las cantidades indicadas en la Tabla 1 en un mezclador de Eyrisch y a continuación se compactaron por medio de un compactador de laboratorio de Bepex. Las resultantes costras se desmenuzaron mediante un molino tamizador de Alexanderwerk a 1,25 mm y se tamizaron fraccionadamente mediante un tamiz de Sweco a 200 hasta 1.040 μm . Tamaño de la tanda: 5 hasta 7 kg.

La Tabla muestra una recopilación de los co-granulados conformes al invento 1 hasta 4

ES 2 657 279 T3

Co-granulado		1	2	3	4
Sustancias					
Activador del blanqueo		TAED	TAED	TAED	TAED
Catalizador del blanqueo *)		Complejo 1	Complejo 1	Complejo 2	Complejo 3
Agente aglutinante		Sokalan® CP 45 G	Sokalan® CP5G	Sokalan® CP 45 G	Sokalan® CP5G
Adición de un ácido orgánico		-	-	-	Ácido oxálico
Composición					
Activador del blanqueo	%	85	75	79	80
Catalizador del blanqueo	%	3	2	1	2
Agente aglutinante	%	12	23	20	17
Ácido orgánico	%	-	-	-	1

TAED

tetraacetilendiamina

*) compuesto complejo 1 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, producido según EP 0 458 397

*) compuesto complejo 2 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{OAc})_2$, producido según WO 2006/125517

*) compuesto complejo 3 $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})](\text{OCH}_3)_2(\text{PF}_6)$, producido según EP 0 544 519

Sokalan® CP copolímero del ácido acrílico, producto comercial de la BASF

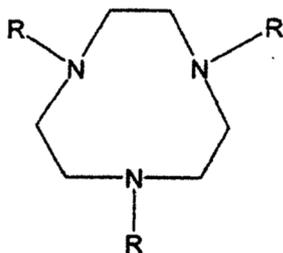
Ensayo de almacenamiento del co-granulado en el polvo de lavado de base

- 5 Para la comprobación de la estabilidad química y física del co-granulado así producido se investigó el comportamiento en almacenamiento en una típica formulación de polvo para lavar. Para esto el co-granulado se incorporó en un polvo de base para lavar de IEC-A, de manera tal que la formulación contenía 2 % del co-granulado. La mezcla se transfirió luego a una botella de vidrio y con la tapa cerrada se almacenó durante varios días en condiciones climatizadas (T = 40 °C, humedad relativa del aire 75 %) durante varios días. Después de un
- 10 almacenamiento durante Para la comprobación de la estabilidad química y física del co-granulado así producido se investigó el comportamiento en almacenamiento de una típica formulación de polvo para lavar. Para esto el co-granulado se incorporó en un polvo para lavar de IEC-A, de manera tal que la formulación contenía 2 % del co-granulado. La mezcla se transfirió a una botella de vidrio y con la tapa cerrada se almacenó durante varios días en condiciones climatizadas (T = 40 °C, humedad relativa del aire 75 %). Después de un almacenamiento durante 28
- 15 días las formulaciones eran libremente fluyentes, no estaban coloreadas y tenían un olor neutro.

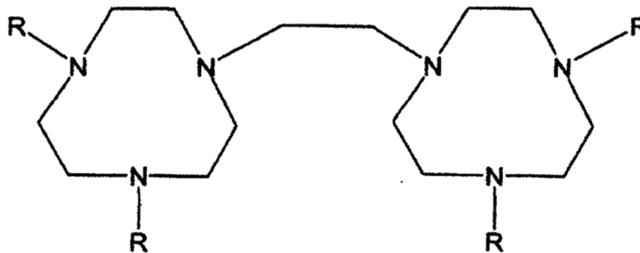
REIVINDICACIONES

1. Un co-granulado de agente blanqueador estable en almacenamiento e inodoro, que contiene, en cada caso referido al peso total del co-granulado,
- 5 a) 50 hasta 90 % en peso de uno o varios activadores del blanqueo;
- b) 0,01 hasta 10 % en peso de uno o varios catalizadores del blanqueo con un contenido de metales, con por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriaza-ciclononano o derivados del mismo, y
- 10 c) 5 hasta 40 % en peso de uno o varios polímeros o copolímeros del ácido acrílico o sus sales con un valor del pH situado en el intervalo de 3 hasta 9, medido en estado disuelto en agua al 1 % en peso, como agente aglutinante, **caracterizado por que** él se produce en un proceso anhidro de granulación, preferiblemente por compactación, y la temperatura en el proceso anhidro de granulación se mantiene por debajo de 100 °C.
2. Un co-granulado de agente blanqueador según la reivindicación 1, **caracterizado por que** está libre de compuestos etoxilados de alcoholes o de derivados de óxido de etileno o propileno.
3. Un co-granulado de agente blanqueador según la reivindicación 1, **caracterizado por que** contiene, referido al peso total del co-granulado,
- a) 65 hasta 85 % en peso de uno o varios activadores del blanqueo,
- 20 b) 0,05 hasta 6 % en peso de uno o varios catalizadores del blanqueo con un contenido de metales con por lo menos un ligando tomado del conjunto formado por di- o trimetiltriaza-ciclononano o derivados del mismo y
- c) 10 hasta 30 % en peso de uno o varios agentes aglutinantes constituidos sobre la base de poli(ácidos (met)acrílicos) o sus sales con un valor del pH situado en el intervalo de 3 hasta 9, medido en estado disuelto en agua al 1 % en peso.
- 25 4. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** como activador del blanqueo del componente a) él contiene alquilendiaminas múltiplemente aciladas, particularmente tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, particularmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, particularmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimididas, particularmente N-nonanoil-succinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, particularmente un n-nonanoiloxi- o n-lauroiloxi-bencenosulfonato (NOBS o respectivamente LOBS), ácidos fenolcarboxílicos acilados, particularmente ácido nonanoiloxi- o decanoiloxibenzoico (NOBA o respectivamente DOBA), anhídridos de ácidos carboxílicos, particularmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes plurivalentes acilados, particularmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano así como sorbitol y manitol acetilados o respectivamente sus mezclas (SORMAN), derivados de azúcares acilados, particularmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetilada, eventualmente N-alkilada, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama.
- 30 5. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado por que** el catalizador del blanqueo se selecciona entre el conjunto formado por compuestos complejos de manganeso, que contienen por lo menos un ligando de la fórmula A o B

Fórmula A



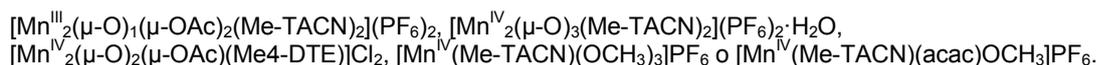
Fórmula B



con R= H, CH₃, C₂H₅ o C₃H₇

45

6. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado por que** el catalizador del blanqueo que contiene metales se selecciona entre el conjunto formado por:



- 5 7. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado por que** contiene como agente aglutinante del componente c) un polímero o copolímero de un ácido (met)acrílico, preferiblemente en forma de sus sales o en forma parcialmente neutralizada, teniendo el agente aglutinante, en estado disuelto al 1 % en agua, un valor del pH en el intervalo de 3,5 y 8,5.
- 10 8. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado por que** el agente aglutinante es un poli(ácido acrílico) o poli(ácido metacrílico) con una masa molecular media en el intervalo de 500 hasta 70.000 g/mol o un copolímero del ácido acrílico o del ácido metacrílico con ácido maleico, que contiene de 50 hasta 90 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico y 50 hasta 10 % en peso de ácido maleico.
- 15 9. Un co-granulado de agente blanqueador según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado por que** el co-granulado de agente blanqueador es provisto de una capa protectora.
- 20 10. Procedimiento para la producción de un co-granulado de agente blanqueador según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que las sustancias activas pulverulentas en primer lugar se mezclan y en el que la mezcla luego se compacta, después de ello se muele y a continuación eventualmente se tamiza en fracciones granulométricas individuales, siendo mantenida la temperatura durante el proceso anhidro de granulación por debajo de 100 °C, y llevándose a cabo la compactación preferiblemente en compactadores de rodillos.
- 25 11. Utilización de un co-granulado de agente blanqueador según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, para la producción de agentes de lavado y limpieza, preferiblemente de agentes para la limpieza mecánica de vajilla.
- 30 12. Un agente de lavado y limpieza, preferiblemente agente para la limpieza mecánica de vajilla, que contiene un co-granulado de agente blanqueador según una de las reivindicaciones 1 hasta 9.
- 35 13. Un agente de lavado y limpieza según la reivindicación 12, **caracterizado por que** contiene el co-granulado de agente blanqueador en una cantidad situada en el intervalo de 0,1 hasta 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,2 hasta 8 % en peso y de modo especialmente preferido en una cantidad de 0,5 hasta 6 % en peso, referida al peso total del agente de lavado y limpieza.
- 40 14. Un agente de lavado y limpieza según por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 13, **caracterizado por que** contiene
- 35 i) 15 hasta 65 % en peso, preferiblemente 20 hasta 60 % en peso de un componente mejorador de detergencia soluble en agua,
 - ii) 5 hasta 25 % en peso, preferiblemente 8 hasta 17 % en peso, de un compuesto peroxigenado,
 - iii) 0,5 hasta 6 % en peso de un co-granulado de agente blanqueador según una de las reivindicaciones 1 hasta 9 y
 - 40 iv) 0 hasta 50 % en peso de otras sustancias aditivas tales como enzimas, portadores alcalinos, agentes tensioactivos activos superficialmente, reguladores del pH, disolventes orgánicos u otras sustancias auxiliares, tales como inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión de la plata y reguladores de la espuma,
- en cada caso referido al peso total del agente de lavado y limpieza.

45