

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 401**

51 Int. Cl.:

C11D 1/04 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2015 PCT/EP2015/059944**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2015 E 15719491 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3140382**

54 Título: **Granulado de acilhidrazona con recubrimiento de dos capas para uso en detergentes para lavandería**

30 Prioridad:

09.05.2014 EP 14167700

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MENGE, ULLRICH;
HAETZELT, ANDRÉ y
LARSON, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 671 401 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

Granulado de acilhidrazona con recubrimiento de dos capas para uso en detergentes para lavandería

5 La presente invención se relaciona con un granulado de un catalizador particular de blanqueo, es decir un compuesto de acilhidrazona. El granulado contiene un recubrimiento específico de dos capas y es útil como catalizador de blanqueo en detergentes en polvo. Otros aspectos de la invención son la preparación del granulado y una formulación para lavado o blanqueo, que contiene el granulado.

Base de la invención

10 La búsqueda por catálisis eficiente de blanqueo ha sido el objeto de investigación desde hace un largo tiempo. El documento WO 2012/080088 divulga una nueva clase de catalizadores, es decir compuestos específicos de acilhidrazona. Estos compuestos de acilhidrazona suministran excelente desempeño de blanqueo, en particular como catalizadores de blanqueo libres de metales. Los compuestos son eficientes sin un metal de transición central. Esta es una diferencia significativa con los catalizadores de blanqueo de la técnica previa, tales como por ejemplo, los descritos en los documentos EP 630 946, US 5 965 506, US 5 733 341, WO 97 19162, US 6 486 110, US 6 562 775, EP 955 289, WO 00 53574, WO 00 53712, WO 01 05925 y EP 02 088 289.

15 Sin embargo, los compuestos de acilhidrazona divulgados en el documento WO 2012/080088 no se incorporan fácilmente dentro de los detergentes en polvo. El compuesto activo es soluble en agua y las soluciones alcalinas son coloreadas (amarillas). Además, el álcali puede inducir reacciones de condensación de la molécula, lo cual rinde productos coloreados. Esto conducirá a una coloración del polvo detergente, cuando el material activo (por ejemplo como un polvo) se mezcla dentro del detergente y se almacene. Los compuestos granulados de acilhidrazona incorporados en los detergentes en polvo se tornarán amarillos o marrón a lo largo del tiempo, y el material del detergente en cercanía inmediata de los gránulos de catalizador se colorearán, especialmente en condiciones de humedad y almacenamiento abierto del detergente. Desde una perspectiva del consumidor, ésta coloración no es aceptable.

20

25 Es bien conocido que el recubrimiento de los gránulos es un buen método para solucionar tales problemas de estabilidad. Como el material activo es soluble en agua, la primera aproximación es aplicar un recubrimiento hidrófobo sobre la superficie del gránulo. Los recubrimientos con cera son también una opción.

30 Para el desempeño de los gránulos recubiertos, tienen que ajustarse las propiedades del material de recubrimiento y el nivel de recubrimiento, de modo que se satisfagan los requerimientos de estabilidad en los detergentes y al mismo tiempo no se retarde en una extensión no aceptable la liberación del ingrediente activo dentro del licor de lavado.

Ha sido el objetivo de la presente invención encontrar un recubrimiento para los gránulos de acilhidrazona, que sea estable en el detergente a niveles de alta humedad, mientras se mantiene esencialmente el desempeño de blanqueo de la carga activa.

35 En el contexto de esta invención, los términos granulado, gránulo y composición en partículas, son usados como sinónimos.

Descripción de la invención:

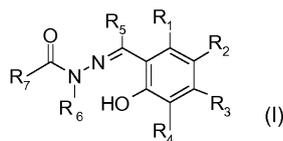
40 El objetivo ha sido logrado mediante aplicación de un recubrimiento específico de dos capas alrededor de los gránulos. El núcleo del gránulo contiene la acilhidrazona, y el núcleo es recubierto con un recubrimiento específico de dos capas que comprende un recubrimiento a base de agua de una mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC), y como segundo recubrimiento un recubrimiento hidrófobo a base de una mezcla de ácidos grasos.

Un aspecto de la invención es un granulado recubierto con dos capas, que comprende

a) una pella de núcleo que comprende

5% a 40% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de una acilhidrazona de la fórmula (I) y

45 1 % a 10% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de agua y/o un aglutinante polimérico soluble en agua, que es seleccionado de entre el grupo consistente en polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, derivados de celulosa, carbohidratos, polietilenglicoles y mezclas de ellos;



en la que

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₂₈, alqueniilo C₂-C₂₈, alquiniilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos, en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

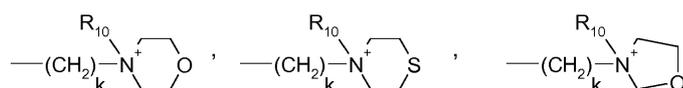
o R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro OR₁₁, NR₁₁R₁₂, NO₂ o halógeno; o

R₁ y R₂, R₂ y R₃ o R₃ y R₄ están unidos juntos para formar 1, 2 o 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden ser no interrumpidos o estar interrumpidos por uno o más -O-, -S- o -NR₁₃- y/o que además pueden estar fusionados con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁-C₆;

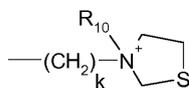
R₅ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈ sustituido o no sustituido, alqueniilo C₂-C₂₈, alquiniilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R₆ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈, alqueniilo C₂-C₂₈, alquiniilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R₇ es un grupo



o



cada grupo con un anión A⁻;

k es un entero de 1 a 4;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈, alqueniilo C₂-C₂₈, alquiniilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆;

R₁₁, R₁₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

b) 0.1 % a 25% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de un subrecubrimiento que comprende una mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC), preferiblemente en una relación en peso de 2:1 a 8:1;

c) 1% a 20% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de una cobertura superior que comprende un ácido graso seleccionado de ácido nonadecanoico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico y mezclas de ellos, preferiblemente que comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico, más preferiblemente en una relación en peso de 1:1 a 4:1; y

5 d) otros ingredientes, donde la suma de componentes a) a d) totaliza 100%.

El núcleo de la pella es obtenido mediante granulación del componente activo con un aglutinante y opcionalmente sustancias auxiliares de lavado, ayudas de proceso, sales amortiguadoras y pigmentos colorantes u otros pigmentos. Para el aglutinante, pueden usarse soluciones acuosas de dichos polímeros solubles en agua. Sin embargo, como un aglutinante puede usarse también sólo agua, por ejemplo en un proceso de compactación de polvo. Para la granulación pueden usarse varias tecnologías, por ejemplo granulación en tambor, granulación en un mezclador de alto corte, granulación por atomización en un lecho fluido o lecho de chorreo, extrusión o formación de pellas en húmedo. Después de la formación del gránulo, normalmente el material es secado por ejemplo en un secador de lecho fluido y luego cribado para retirar el material de tamaño menor/tamaño mayor, el cual es reciclado al proceso de granulación.

15 El aglutinante del núcleo de la pella, si no es agua solamente, tiene que ser soluble en agua y debería tener un punto de fusión (p.f.) de 30 a 120°C, preferiblemente de 35 a 100°C, y especialmente de 38 a 90°C, o tener una temperatura de transición vítrea de 30 a 120°C, preferiblemente de 35 a 100°C, y especialmente de 38 a 90°C.

En general, se prefieren los siguientes: polietilén glicoles que tienen un peso molecular de 2000 a 20 000, óxidos de polietileno que tienen un peso molecular de 100 000 a 1 000 000; copolímeros de óxido de etileno y óxidos de propileno que tienen un peso molecular de > 3 500; copolímeros de vinilpirrolidona con vinil acetato; polivinilpirrolidonas que tienen un peso molecular de < 20 000; copolímero de etil acrilato y metacrilato y ácido metacrílico (sal de amonio); ftalato de hidroxipropil metilcelulosa; polivinil alcohol, y también hidroxipropil metilcelulosa. En la forma de productos fundidos, tales mezclas tienen baja viscosidad y pueden ser procesadas de manera ventajosa.

25 Las acilhidrazonas de la fórmula (I) y su preparación, son descritas en el documento WO 2012/080088. Estos compuestos son los catalizadores activos de blanqueo, en el granulado final.

El granulado final recubierto con dos capas tiene preferiblemente un promedio de tamaño de partícula (X_{50}) de 400 μm a 1500 μm .

30 Los núcleos de pella preparados son, si es necesario, redondeados en un aparato para redondear (esferonizador) con objeto de retirar cualquier borde agudo, friable, y entonces se secan (cuando se usan métodos acuosos).

Entonces se recubren los núcleos de las partículas de gránulo, con una primera capa denominada también subrecubrimiento, preferiblemente en un lecho fluido o aparato de recubrimiento de lecho por chorreo. Preferiblemente, la mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC) es disuelta en agua y es entonces atomizada sobre los gránulos.

35 Preferiblemente, cuando se aplica el recubrimiento a base de agua, contiene por lo menos 70% de HPMC y MC en una relación en peso de 2:1 a 8:1.

Específicamente, los grados de HPMC y MC son de bajo peso molar, y la HPMC es una mezcla de HPMC 3 y HPMC 6, preferiblemente una mezcla de 1:1 en peso.

40 HPMC y MC son éteres no iónicos de celulosa que se usan en muy diferentes campos de aplicación. Químicamente, aparte de los grupos hidroxilo en las unidades de anhidroglucosa, que construyen la celulosa natural, están sustituidas con grupos metoxi en el caso de MC, y grupos metoxi y hidroxipropoxi para la HPMC. Una vía común para designar el promedio de nivel de sustitución sobre la cadena de celulosa es dar el contenido de metoxilo y el contenido de hidroxipropilo en el producto, en % en peso. Ambos niveles de sustitución y también el grado de polimerización tienen influencia en las propiedades del producto. una MC comercial puede tener aproximadamente 28 - 30 % en peso de contenido de grupo metoxi, y una HPMC el comercial puede tener aproximadamente 28-30 % en peso de contenido de grupo metoxi y 7-12 % en peso de contenido de grupo hidroxipropoxi. Para propósitos de recubrimiento, se prefiere un bajo grado de polimerización con objeto de lograr baja viscosidad de la solución de recubrimiento, la cual es atomizada sobre los gránulos. Típicamente, en la descripción del producto también se despliega la viscosidad al 2,0 % en peso, en mPas.

50 Como un ejemplo, Tylose MOBS 3 P4 (Shin Etsu) es un producto con contenido de grupo metoxi de 28-30%, un contenido de grupo hidroxipropoxi de 7-12%, y una viscosidad dentro de 2.4 - 3.6 mPas, de una solución al 2 % en peso en agua 20°C, medida con un viscosímetro Ubbelohde a 20°C.

Cuando se ha completado el proceso de subrecubrimiento, mediante tecnología de recubrimiento en fundido se recubren los gránulos con la mezcla fundida de ácidos grasos, para dar una segunda capa de recubrimiento, también denominado recubrimiento superior. Opcionalmente se añade dentro del lecho fluido una pequeña cantidad de sílice, una vez se ha completado el recubrimiento en fundido, para mejorar la fluidez del producto.

- 5 Preferiblemente la mezcla contiene más de 60% de ácido esteárico. En una realización específica, la mezcla contiene 75% de ácido esteárico y 25% de ácido palmítico.

Los gránulos con el recubrimiento final de acuerdo con la invención pueden ser blancos / blancuzcos o coloreados. En el caso de un gránulo coloreado, el pigmento puede estar localizado en el núcleo del gránulo y/o en cualquiera de las capas de recubrimiento.

- 10 Otros ingredientes significan ayudas de formulación o aditivos y sustancias auxiliares de lavado para el núcleo del gránulo. Esto indica que estos materiales pueden ser útiles para la granulación de la pella del núcleo del gránulo, y / o para añadir un beneficio adicional en la lavandería, y / o pueden servir como una sustancia auxiliar de lavado, por ejemplo habilitar un contenido específico de acilhidrazona en el producto final.

Entre los materiales preferidos están estos:

- 15 aquellos que son útiles para formar la pella del núcleo, por ejemplo almidón, almidón modificado, celulosa microcristalina, sulfato de calcio y así sucesivamente, mientras se entiende en el contexto de esta invención que estos materiales no son mirados como aglutinantes, según se especificó anteriormente;

y/ o aquellos que son usados como típico material de relleno en composiciones de detergente, por ejemplo sulfato de sodio, cloruro de sodio y similares;

- 20 y / o aquellos que son usados como un ingrediente de detergente y tienen alguna funcionalidad en el proceso de lavandería, más allá de ser simplemente un material de relleno, por ejemplo silicatos de sodio, zeolitas, fosfatos, materiales amortiguadores como citratos, agentes de dispersión o agentes de suspensión;

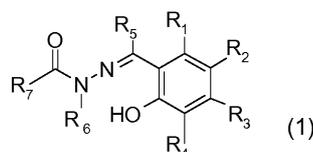
y / o material inorgánico para aumentar la blancura del núcleo de gránulo, por ejemplo dióxido de titanio.

- 25 En una realización específica, la pella del núcleo, el subrecubrimiento o el recubrimiento superior comprende adicionalmente 0% a 1% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de por lo menos un tinte o pigmento o una mezcla de ellos.

Por ejemplo, el gránulo comprende 0% a 2% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de un material hidrófobo en partícula fina.

El material hidrófobo en partícula fina es por ejemplo, sílice.

- 30 Por ejemplo, el compuesto de la fórmula (1) es



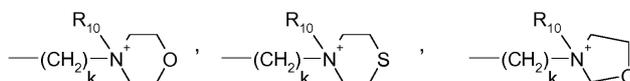
en la que

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, halógeno, OR₁₁ o NR₁₁R₁₂;

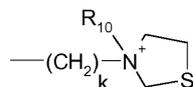
- 35 R₅ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₆ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₇ es un grupo



o



cada grupo con un anión A⁻;

k es un entero de 1 a 4;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

5 R₁₀ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₁₁, R₁₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo;

R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

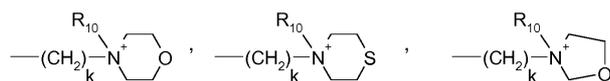
Por ejemplo, en el compuesto de la fórmula (1)

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

10 R₅ denota hidrógeno o metilo;

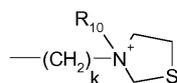
R₆ denota hidrógeno o metilo;

R₇ es un grupo



o

15



cada grupo con un anión A⁻;

k es un entero de 1 a 2;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;-;

R₁₀ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

20 Preferiblemente en el compuesto de la fórmula (1)

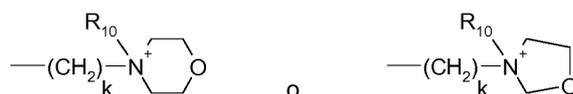
R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, OH, o metilo;

R₅ denota hidrógeno;

R₆ denota hidrógeno;

R₇ es un grupo

25



cada grupo con un anión A⁻;

k es 1;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota metilo.

30 Más preferiblemente, en el compuesto de la fórmula (1)

ES 2 671 401 T3

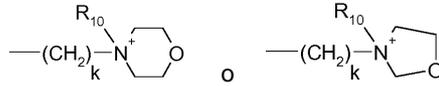
R₁, R₂, R₃, R₄ son hidrógeno;

R₅ denota hidrógeno;

R₆ denota hidrógeno;

R₇ es un grupo

5



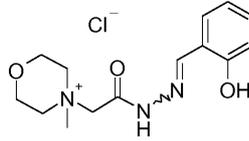
cada grupo con un anión A⁻;

k es 1;

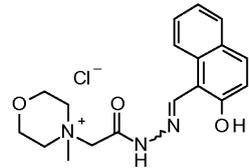
A⁻ es Cl⁻ o Br⁻;

R₁₀ denota metilo.

10 Son compuestos específicos adecuados

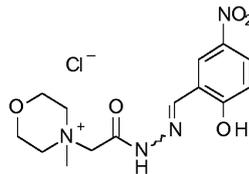


compuesto 101,

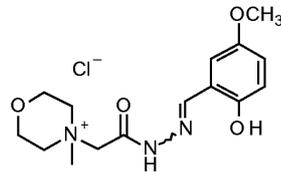


compuesto 102

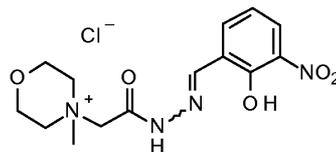
15



compuesto 103,



compuesto 104 o



20 compuesto 105.

Típicamente, el subrecubrimiento está presente en una cantidad de 0.4% a 12% en peso, sobre la base del peso del gránulo total.

Por ejemplo, el recubrimiento superior está presente en una cantidad de 3% a 15% en peso, sobre la base del peso del gránulo total.

Otro aspecto de la invención es un método para la preparación de un granulado recubierto por dos capas, como se describió anteriormente, en el que los ingredientes del componente (a) de pella del núcleo de la reivindicación 1 son granulados primero que todo; la pella de núcleo granulada es entonces recubierta

en un primer paso con 0.1 % a 25% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, con un subrecubrimiento que comprende una mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC), preferiblemente en una relación en peso de 2:1 a 8:1 y en un segundo paso es recubierta con 1% a 20% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, con un recubrimiento superior que comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico en una relación en peso de 1:1 a 4:1.

También es un aspecto de la invención, el uso de un granulado como se describió anteriormente junto con un compuesto de peróxido, para blanquear manchas o suciedad sobre el material textil, en el contexto de un proceso de lavado.

El proceso de lavado puede ocurrir a una temperatura entre 20° C y 95° C, preferiblemente entre 20° C y 60° C. El proceso de lavado es llevado a cabo preferiblemente en una máquina para el lavado automático.

Todavía un aspecto adicional de la invención es una composición de lavado, limpieza o blanqueo, que comprende un granulado como se describió anteriormente, en una cantidad que da una concentración de catalizador de blanqueo en el licor, de 0.05 a 100 mg/l de licor, preferiblemente de 0.05 a 50 mg/l de licor, más preferiblemente de 0.05 a 30 mg/l de licor, cuando al licor se añade de 0.5 a 20 g/l de la composición de lavado, limpieza o blanqueo, e ingredientes comunes de composiciones de lavado, limpieza o blanqueo, compatibles con dicho granulado.

Las composiciones pueden comprender por ejemplo de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, A) de por lo menos un tensioactivo aniónico y/o B) de por lo menos un tensioactivo no iónico,

de 0 a 70% en peso, preferiblemente de 0 a 50% en peso, C) de por lo menos una sustancia auxiliar de lavado,

de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 1 a 50% en peso, D) de por lo menos un peróxido o por lo menos una sustancia que forma peróxido.

El tensioactivo A) aniónico puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de ellos. Los sulfatos preferidos son aquellos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo, opcionalmente en combinación con alquiletoxisulfatos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo.

Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquibencenosulfonatos que tienen de 9 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo. El catión en los tensioactivos aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino, especialmente sodio.

Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metal alcalino de la fórmula $R_{50}\text{-CO-N}(R_{51})\text{-CH}_2\text{COOM}'_1$, en la que R_{50} es alquilo o alqueniilo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo o alqueniilo, R_{51} es alquilo C_{1-4} y M'_1 es un metal alcalino.

El tensioactivo B) no iónico puede ser, por ejemplo, un etoxilato de alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático $C_8\text{-}C_{20}$ etoxilado con un promedio de 1 a 20 mol de óxido de etileno por grupo alcohol.

Se da preferencia a alcoholes alifáticos $C_{10}\text{-}C_{15}$ primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 mol de óxido de etileno por grupo alcohol.

De modo similar, pueden usarse tensioactivos no iónicos no etoxilados, por ejemplo alquilpoliglicósidos, glicerol monoéteres y polihidroxiamidas (glucamida).

Cuando las composiciones de acuerdo con la invención contienen un componente C), la cantidad del mismo es preferiblemente de 1 a 70% en peso, y especialmente de 1 a 50% en peso, sobre la base del peso total de la composición de lavado. Se da especial preferencia a una cantidad de 5 a 50% en peso y más especialmente una cantidad de 10 a 50% en peso.

Como sustancia C) auxiliar de lavado entran en consideración, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácido policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoli(alquilen fosfonato(s)) y mezclas de tales compuestos.

Los silicatos que son especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos cristalinos en capas de la fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ en la que t es un número de 1.9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

Entre los silicatos de aluminio, se da preferencia a aquellos disponibles comercialmente bajo los nombres A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de tales componentes.

- 5 Entre los policarboxilatos, se da preferencia a polihidroxicarboxilatos, especialmente citratos, y acrilatos, y también a copolímeros de ellos con anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitrilotriacético, ácido etilenediaminotetraacético y etilendiamina disuccinato, sea en forma racémica o en la forma de enantiómero puro (S,S).

- 10 Los fosfonatos o aminoalquilenpoli(alquilenfosfonato(s)) que son especialmente adecuados son sales de metales alcalinos de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido nitrilotris(metilenfosfónico), ácido etilendiaminetetrametilenfosfónico y ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico.

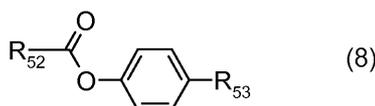
Como componente D) de peróxido entran en consideración, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la literatura que pueden ser obtenidos comercialmente, que blanquean materiales textiles a temperaturas convencionales de lavado, por ejemplo a de 10 a 95°C.

- 15 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poli-peróxidos, especialmente perácidos orgánicos o sales de ellos, tales como ácido ftalimidoperoxicaaproico, ácido peroxibenzoico, diácido diperoxidodecanoico, diácido diperoxinonanoico, diácido diperoxidecanoico, ácido diperoxiftálico o sales de ellos.

- 20 Sin embargo, preferiblemente se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Se entenderá que pueden usarse también mezclas de peróxidos inorgánicos y/u orgánicos. Los peróxidos pueden estar en una variedad de formas cristalinas y tienen diferentes contenidos de agua, y pueden ser también usados junto con otros compuestos orgánicos o inorgánicos, con objeto de mejorar su estabilidad en el almacenamiento.

Los peróxidos son añadidos a la composición preferiblemente mediante mezcla de los componentes, por ejemplo usando un sistema de medición de tornillo y/o un mezclador de lecho fluido.

- 25 Aparte de los peróxidos, pueden estar presentes activadores de blanqueo. Los activadores de blanqueo acostumbrados son alquilen-diaminas poli-aciladas, especialmente tetraacetil-etilenediamina (TAED), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU), derivados acilados de triazina, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) así como compuestos de la fórmula (8):



- 30 en la que

R_{52} es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato y

R_{53} es alquilo C₇-C₁₅ lineal o ramificado.

- 35 Los activadores especiales son conocidos los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA, alcoholes hídricos acilados, especialmente triacetina, etilen glicol diacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también sorbitol y manitol acetilados y derivados acilados de azúcar, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poli-acetato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetiladas, opcionalmente con grupo alquilo en N. Pueden usarse también combinaciones de activadores convencionales de blanqueo, conocidos a partir del documento alemán de patente DE-A-44 43 177.

- 40 Las composiciones pueden comprender, adicionalmente a la combinación de acuerdo con esta invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases de ácido bis-triazinilamino-estilbenodisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estiril-bifenil o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado de bis-benzoxalilo, derivado de bis-benzimidazolilo o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

- 45 Las composiciones pueden comprender además agentes para suspender la mugre, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; reguladores de pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar el secado por atomización y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato de sodio; fragancias; agentes antiestáticos; acondicionadores de la tela; enzimas, tales como amilasa, proteasa, celulasa y lipasa; además agentes de blanqueo; pigmentos; y/o

agentes para el tono. Estos constituyentes deberían ser especialmente estables frente al agente de blanqueo usado.

Donde sea aplicable, las definiciones y preferencias son válidas igualmente para todos los aspectos de la invención.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique de otro modo, las partes y porcentajes se relacionan con el peso.

Ejemplos:

A) formación de la pella:

Ejemplo E1:

10 En un mezclador se mezclan en seco 1450g de acil hidrazona en polvo, compuesto 101^a del documento WO 2012/080088, con 1020g de Arbocel B 600 (celulosa en polvo, JRS), 1560g de almidón de maíz (Cargill), 560g de Heweten 101 (celulosa microcristalina, JRS) y 900g de dihidrato de sulfato de calcio (Azelis). La mezcla de polvo es sometida a granulación con una solución de 470g de Pluriol E 8000 (BASF), 14g de hidrogenocitrato de sodio (Fluka) y 14g de ácido cítrico (Fluka) en 2300g de agua corriente, que es dosificada dentro del mezclador en un periodo de 65 minutos. La mezcla húmeda resultante es sometida a granulación en un extrusor de domo (Fuji-Paudal, criba 1 mm) y el material recolectado es redondeado en un Marumerizer (QJ-230T, LCI) operado a 600 rpm por 1 minuto.

15 Se secan las pellas en un secador de lecho fluido a 68°C de temperatura de entrada de aire, por 52 minutos. La temperatura del producto es 31 - 50°C. La humedad residual de las pellas después del secado es 6.6 % en peso, de acuerdo con lo medido en una balanza IR. Se tamiza el producto, y se toma para futuros experimentos el corte de criba de 400 - 1500 µm.

Ejemplo E2 - E4:

Se preparan los Ejemplos E2 - E4 de manera análoga al Ejemplo E1, pero con las siguientes proporciones de compuestos:

Material	E2	E3	E4
Arbocel B 800 [g]	3480	4500	2770
Almidón de maíz [g]	4250	4260	2110
Dihidrato de sulfato de calcio [g]	5800	--	1750
Heweten 101 [g]	--	7120	3900
Acilhidrazona [g] compuesto 101 ^a de WO2012/080088	4700	9260	3960
Acido cítrico/citrato de sodio [g]	90	257	76
Pluriol E 8000 [g]	1530	1970	1290
Humedad residual después del paso de secado [% en peso]	8,6	7,2	5,4

25 B) Aplicación del subrecubrimiento y recubrimiento superior sobre pellas del núcleo:

Ejemplo E5:

Recubrimiento de la pella de núcleo con subrecubrimiento de HPMC/MC/pigmento y recubrimiento superior de ácido graso

Subrecubrimiento de las pellas con mezcla de HPMC/MC:

30 Para la preparación de la solución de cobertura con subrecubrimiento, se mezclan 68.2g de Tylose MOBS 3 P4 y 68.2g de Tylose MOBS 6 P4 (hidroxipropil metilcelulosa, ShinEtsu) con 34.1g de Benecel A 15 (metilcelulosa, Ashland). Se dispersa la mezcla en polvo en 1000g de agua caliente y luego se diluye con 565g de agua fría mientras se agita continuamente. Finalmente se agitan 3.4g de Puricolor Blau PBL 15-L dentro de la solución clara de polímero. El contenido de sólidos de la solución de recubrimiento es 10.1%.

35 Se introducen 2000g de pellas de núcleo del Ejemplo E3 dentro de un lecho fluido de laboratorio STREA-1 (Aeromatic-Fielder). Después de hacer fluidas las pellas, se atomizan 1739g de la solución de recubrimiento sobre

ES 2 671 401 T3

- 5 las pellas en un periodo de 160 minutos. La temperatura del aire de entrada es 60°C, y la temperatura del producto es aproximadamente 40°C. Cuando se termina la atomización de la solución de recubrimiento, se suspende el calentamiento del aire de entrada, y se enfrían las pellas hasta que la temperatura del producto es aproximadamente 30°C. Después del cribado de las pellas, se obtienen 2150g de pellas con subrecubrimiento. El nivel de recubrimiento del producto intermedio es 8% en peso.

Recubrimiento superior de las pellas con subrecubrimiento, con mezcla de ácidos grasos:

Se mezclan 1200g de Edenor C 18 98-100 GS (ácido esteárico, de Emery) y 400g de Edenor C 16 98-100 GS (ácido palmítico, de Emery) y se calientan a 105°C. La mezcla funde en el intervalo de 58 - 68°C.

- 10 Se introducen 2070g de pellas con subrecubrimiento dentro de un GCPG-1 (Glatt) equipado con tecnología de fundido en caliente. Se atomizan 282g de la mezcla de ácidos grasos, sobre las pellas en un periodo de 25 minutos. La temperatura de entrada de aire está en el intervalo de 41-47°C, la temperatura del producto está en el intervalo de 35-44°C. Después de terminar el recubrimiento con el fundido en caliente, se enfrían las pellas a 35°C y entonces se retiran y tamizan sobre 400 - 2000 µm.

El nivel de ácidos grasos en el producto final es 12% en peso.

15 Ejemplos E6 - E11:

De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo E5, se obtienen los siguientes productos. En el caso de E6-E8, se aplica solo el recubrimiento de ácidos grasos (ejemplos de comparación), en el ejemplo E9 se omite el pigmento Puricolor de la solución de subrecubrimiento:

Muestra	E6 de comp.	E7 de comp.	E8 de comp.	E9	E10	E11
Pella de núcleo del ejemplo	E3	E3	E3	E3	E3	E3
Nivel de subrecubrimiento [% en peso]	ninguno	ninguno	ninguno	8	7	10
Modificación del subrecubrimiento sin pigmento				Sin tinte		
Nivel de cobertura superior [% en peso]	15	25	30	12	12	12

- 20 Nivel de % en peso de subrecubrimiento y cobertura superior, se refieren al producto final.

C) Prueba de aplicación: estabilidad de pellas de acilhidrazona recubiertas, en un detergente:

Se mezclan 180g de detergente estándar ECE 98 (disponible en WFK Testgewebe GmbH, Christinenfeld 10, 41379 Brügggen-Bracht, Alemania) con 20g de gránulos de percarbonato de sodio (Fluka) en un mezclador Turbula.

- 25 Se mezclan 0.20 g de la pella recubierta con 19.8g de ECE 98 que contiene 10% de percarbonato. Se homogeneiza la mezcla por 1 minuto usando la Turbula, y entonces se transfiere a una placa de petri. La placa de petri es almacenada abierta en una cámara de prueba (KBF 115, Binder) a clima constante de 35°C y 80% de humedad relativa.

Después del tiempo indicado de almacenamiento, se retiran de la cámara de prueba las placas de petri, y se evalúan visualmente las partículas coloreadas en las muestras (número de partículas y color).

- 30 Tabla 1: resultados de estabilidad

Muestra	E5	E6 de comp.	E7 de comp.	E8 de comp.	E9	E10	E11
Nivel de subrecubrimiento [% en peso]	8	ninguna	ninguna	ninguna	8	7	10
Nivel de cobertura superior [% en peso]	12	15	25	30	12	12	12

(Cont.)							
Muestra	E5	E6 de comp.	E7 de comp.	E8 de comp.	E9	E10	E11
Número (color) de partículas coloreadas:							
después de 3 días 35°C@80% de humedad relativa	ninguna	20 (amarilla)	2 (amarilla)	1 (amarilla)	ninguna	ninguna	ninguna
después de 7 días a 35°C@80% de humedad relativa	2 (verde azul)	50 (amarilla, marrón)	15 (amarilla, marrón)	3 (amarilla)	1 (marrón)	ninguna	1 (verde azul)

Los resultados indican claramente que con un recubrimiento de ácidos grasos y sin subrecubrimiento incluso a elevados niveles de recubrimiento, la estabilidad no es suficiente mientras el granulado con ambos recubrimientos exhibe suficiente estabilidad.

5 **Ejemplo 1 de aplicación: desempeño de blanqueo**

Se tratan 10 g de tela blanca de algodón y 0.5g de BC03 (mancha de de) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente estándar AATCC (disponible en WFK Testgewebe GmbH, Christinenfeld 10, 41379 Brüggen-Bracht, Alemania) en una concentración de 3.8 g/l, 0.660g/l de percarbonato de sodio (SPC), 0.164mg/l de TAED. Los gránulos de catalizador añadidos dan como resultado una concentración de catalizador de 20 µmol/l después de la disolución completa del respectivo gránulo. Se lleva a cabo el proceso de lavado en un vaso de acero en un aparato LINITEST por 60 minutos a 20°C. Para evaluar los resultados del blanqueo, se determina espectrofotométricamente el aumento en la claridad DY (diferencia en claridad de acuerdo con CIE) de las manchas causadas por el tratamiento. Cuanto mayor es el valor ΔY, mejor es el desempeño de blanqueo.

Tabla 2: resultados de remoción de mancha

Muestra	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
Nivel de subrecubrimiento [% en peso]	8	ninguno	ninguno	ninguno	8	7	10	no
Nivel de recubrimiento superior [% en peso]	12	15	25	30	12	12	12	catalizador
ΔY BC03 mancha de té	10.1	9.2	7.1	6.8	10	9.6	9.6	6.6

Las muestras E6 a E8 y E12 son ejemplos de comparación. E12 no contiene catalizador de blanqueo.

Los resultados indican que los gránulos de la invención suministran un aumento significativo en el blanqueo.

Ejemplo 2 de aplicación: liberación de catalizador

Se agita una cantidad de gránulos de catalizador que contiene 225mg de catalizador activo, en 1L de amortiguador de carbonato 25mM de pH 10.0 que contiene 350mg/l de CuSO₄x5H₂O (temperatura ambiente). En diferentes puntos de tiempo se tomaron muestras, se filtraron y se tomó la absorción de UV a 370nm, como una medida de la cantidad de catalizador liberado dentro de la solución amortiguadora. La siguiente tabla indica la relación de catalizador liberado en puntos de prueba seleccionados del experimento de liberación.

Tabla 3: % catalizador liberado dentro de licor

Muestra	E6	E7	E8	E9	E10	E11
% después de 20 min	52	6	2	90	65	75
% después de 40 min	84	26	10	98	94	97

Los datos indican claramente que el granulado de la invención exhibe un aumento en la liberación de catalizador de blanqueo, respecto a los ejemplos E6 a E8 de comparación.

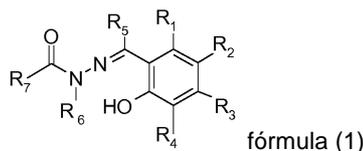
REIVINDICACIONES

1. Un granulado recubierto con dos capas, que comprende

a) una pella de núcleo que comprende

5% a 40% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de una acilhidrazona de la fórmula (I) y

5 1 % a 10% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de agua y/o un aglutinante polimérico soluble en agua, que es seleccionado de entre el grupo consistente en polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, derivados de celulosa, carbohidratos, polietilenglicoles y mezclas de ellos;



en la que

10 R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₂₈, alqueniilo C₂-C₂₈, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos, en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfato; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

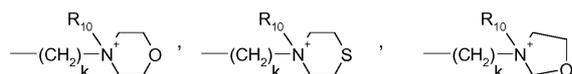
o R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro OR₁₁, NR₁₁R₁₂, NO₂ o halógeno; o

20 R₁ y R₂, R₂ y R₃ o R₃ y R₄ están unidos juntos para formar 1, 2 o 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden ser no interrumpidos o estar interrumpidos por uno o más -O-, -S- o -NR₁₃- y/o que además pueden estar fusionados con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁-C₆;

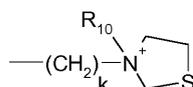
25 R₅ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈ sustituido o no sustituido, alqueniilo C₂-C₂₈, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfato; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

30 R₆ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈, alqueniilo C₂-C₂₈, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueniilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆, fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₄; hidroxilo; sulfato; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-dialquil C₁-C₄ amino no sustituidos o sustituidos por hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar transformados en cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

35 R₇ es un grupo



o



cada grupo con un anión A⁻;

40 k es un entero de 1 a 4;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈, alqueno C₂-C₂₈, alquino C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueno C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆;

5 R₁₁, R₁₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo; o R₁₁ y R₁₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo de 5 o 6 miembros, que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

b) 0.1 % a 25% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de un subrecubrimiento que comprende una mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC), en una relación en peso de 2:1 a 8:1;

10 c) 1% a 20% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de una cobertura superior que comprende un ácido graso seleccionado de ácido nonadecanoico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico y mezclas de ellos; y

d) otros ingredientes,

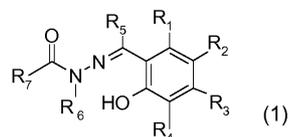
donde la suma de componentes a) a d) totaliza 100%.

15 2. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la pella de núcleo, el subrecubrimiento o el recubrimiento superior comprenden adicionalmente

0% a 1% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de por lo menos un tinte o pigmento o una mezcla de ellos.

20 3. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que el subrecubrimiento comprende la mezcla de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC) en una relación en peso de 2:1 a 8:1 y el recubrimiento superior comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico, preferiblemente en una relación en peso de 1:1 a 4:1.

4. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3 en el que el compuesto de la fórmula (1) es



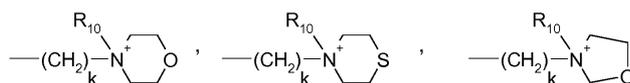
25 en la que

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, halógeno, OR₁₁ o NR₁₁R₁₂;

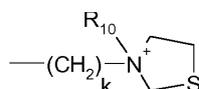
R₅ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₆ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

30 R₇ es un grupo



o



35 cada grupo con un anión A⁻;

k es un entero de 1 a 4;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₁₁, R₁₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo;

5 R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

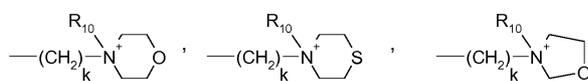
5. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en el compuesto de la fórmula (1)

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

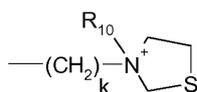
R₅ denota hidrógeno o metilo;

10 R₆ denota hidrógeno o metilo;

R₇ es un grupo



o



15 cada grupo con un anión A⁻;

k es un entero de 1 a 2;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;-;

R₁₀ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

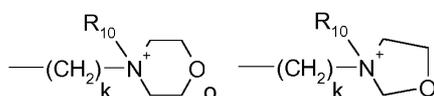
20 6. Un granulado de dos capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en el compuesto de la fórmula (1)

R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente uno de otro hidrógeno, OH, o metilo;

R₅ denota hidrógeno;

R₆ denota hidrógeno;

R₇ es un grupo



25

cada grupo con un anión A⁻;

k es 1;

A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota metilo.

30 7. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en el compuesto de la fórmula (1)

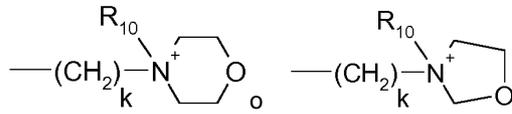
R₁, R₂, R₃, R₄ son hidrógeno;

R₅ denota hidrógeno;

ES 2 671 401 T3

R₆ denota hidrógeno;

R₇ es un grupo



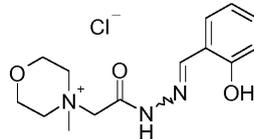
5 cada grupo con un anión A⁻;

k es 1;

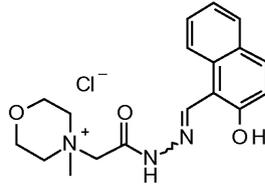
A⁻ es Cl⁻ o Br⁻;

R₁₀ denota metilo.

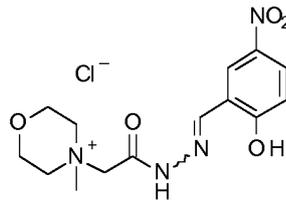
10 8. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el compuesto de la fórmula (1) es



compuesto 101,

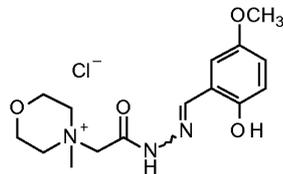


compuesto 102

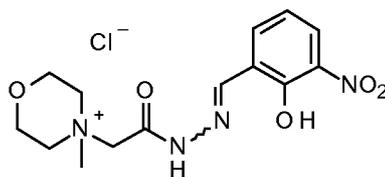


15

compuesto 103,



compuesto 104 o



20 compuesto 105.

9. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el subrecubrimiento está presente en una cantidad de 0.4% a 12% en peso, sobre la base del peso del gránulo total.
10. Un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 en el que el recubrimiento superior está presente en una cantidad de 3% a 15% en peso, sobre la base del peso del gránulo total.
- 5 11. Un método para la preparación de un granulado recubierto por dos capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los ingredientes del componente (a) de la pella de núcleo de la reivindicación 1 son primero que todo granulados; la pella de núcleo granulada es entonces recubierta en un primer paso con 0.1 % a 25% en peso, sobre la base del peso total, de un subrecubrimiento que comprende una mezcla de polímeros de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC), preferiblemente en una relación en peso en peso de 2:1 a 10 8:1 y
- en un segundo paso es recubierta con 1% a 20% en peso, sobre la base del peso del gránulo total, de un recubrimiento superior que comprende una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico en una relación en peso de 1:1 a 4:1.
12. Uso de un granulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o que puede ser obtenido mediante el proceso de la reivindicación 11, junto con un compuesto de peróxido, para blanquear manchas o suciedad sobre material textil, en el contexto de un proceso de lavado.
- 15 13. Una composición para el lavado, limpieza o blanqueo, que comprende
- un granulado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o que puede ser obtenido mediante el proceso de la reivindicación 11, en una cantidad que da una concentración de catalizador de blanqueo en el licor, de 0.05 a 100 mg/l de licor, preferiblemente de 0.05 a 50 mg/l de licor, más preferiblemente de 0.05 a 30 mg/l de licor, cuando se añaden de 0.5 a 20 g/l de la composición de lavado, limpieza o blanqueo, al licor e ingredientes 20 comunes de composiciones de lavado, limpieza o blanqueo, compatibles con dicho granulado.