

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 665**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

B02C 13/22 (2006.01)

B02C 19/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2016** **E 16002489 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 3181677**

54 Título: **Catalizadores de blanqueo finamente divididos, procedimiento para su producción y su empleo**

30 Prioridad:

18.12.2015 DE 102015016402

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

14.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARRELEIRO, PAULA;
SCHWARZ, GERHARD;
SCHOTTSTEDT, ANDREAS y
MORSCHHÄUSER, ROMAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 681 665 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

Catalizadores de blanqueo finamente divididos, procedimiento para su producción y su empleo

La presente invención se refiere a catalizadores de blanqueo en forma de partículas con distribución de tamaños de grano definida, a un procedimiento para su producción, así como a su empleo en agentes de lavado y limpieza, en especial en agentes para el lavado de la vajilla a máquina.

Para obtener una vajilla sin manchas, en agentes lavavajillas se emplean persales como agentes de blanqueo, como perboratos y percarbonatos. Para la activación de estos agentes de blanqueo y para obtener una acción de blanqueo satisfactoria en el lavado a temperaturas de 60°C e inferiores, los agentes lavavajillas contienen además, generalmente, activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiéndose mostrado especialmente eficaces los catalizadores de blanqueo en particular.

Los catalizadores de blanqueo son altamente reactivos y se emplean en agentes lavavajillas para la limpieza a máquina preferentemente en cantidades reducidas, a modo de ejemplo en cantidades de un 0,002 a un 2 % en peso, referido al agente lavavajillas acabado.

Debido a la cantidad de empleo de catalizador de blanqueo, muy reducida, es difícil de realizar una distribución homogénea del catalizador de blanqueo en la formulación de agente lavavajillas.

Es estado de la técnica emplear catalizadores de blanqueo en forma de granulados prefabricados para mejorar la estabilidad al almacenaje y obtener una dosificación lo más homogénea posible.

En el documento WO 2011/066935 A2, correspondiente al documento EP 2 507 251 A2, se describen compuestos catalizadores de blanqueo que contienen compuestos de complejo de manganeso seleccionados como catalizadores de blanqueo y materiales soporte orgánicos seleccionados, en especial sales de ácidos alquilbencenosulfónicos de cadena corta con menos de 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo. En caso dado, los compuestos pueden estar revestidos. En este documento, aparte de la mención acerca de la presencia en forma de polvo, no hay ninguna referencia a los tamaños de partícula de los catalizadores de blanqueo. No obstante, ya que no se describen medidas de desmenuzamiento especiales, éstos se sitúan en el intervalo claramente por debajo de 50 µm.

El documento WO 2010/115582 A1, correspondiente al documento EP2 417 240 A1, enseña cogranulados que contienen un núcleo granulado y una capa envolvente o de revestimiento circundante. Estos cogranulados están caracterizados por que el núcleo del granulado contiene activadores de blanqueo y agentes aglutinantes, y por que la capa envolvente o de revestimiento contiene uno o varios activadores de blanqueo y uno o varios agentes de revestimiento. Tampoco en este documento, aparte de la mención acerca de la presencia en forma de polvo, hay una referencia a los tamaños de partícula de los catalizadores de blanqueo. No obstante, ya que no se describen medidas de desmenuzamiento especiales, éstos se debían situar en el intervalo claramente por encima de 50 µm. Para los cogranulados se indican diámetros de partícula de 0,2 a 2 mm.

El documento WO 97/22680 A1 describe composiciones en forma de partícula que contienen cantidades reducidas de catalizador de blanqueo y enzimas sobre materiales soporte. Se emplean preferentemente catalizadores de blanqueo que contienen cobalto o manganeso. Para los catalizadores de blanqueo se indican tamaños de partícula de menos de 300 µm, preferentemente de 10 a 100 µm. Este documento no contiene ninguna referencia al modo de producción de estos catalizadores de blanqueo finamente divididos.

El documento DE10 2006 036 896 A1 da a conocer un agente de lavado y limpieza con productos activos de blanqueo optimizados en tamaño. Se describen agentes de lavado o limpieza sólidos que contienen percarbonato alcalino en forma de partículas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 a 2 mm, y partículas que contienen un compuesto de complejo metálico de transición que intensifica el blanqueo, con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,8 a 1,6 mm.

El documento WO 2015/070976 da a conocer agentes lavavajillas que contienen complejos de Mn con ligandos macrocíclicos como catalizadores de blanqueo.

En el documento DE 60 2004 005 849 T2, correspondiente al documento EP 1 625 196 B1, se describen composiciones estables en forma de partículas que contienen catalizadores de blanqueo. Éstas contienen catalizadores de blanqueo en partículas finas con un tamaño medio de partícula de <35 µm, sales alcalinas, alcalinotérreas y/o amónicas, un agente aglutinante seleccionado, hidrosoluble, fusible y/o termoplástico, y agua. Los catalizadores de blanqueo empleados están muy finamente divididos y presentan típicamente tamaños medios de

partícula en el intervalo de 10 nm a 10 μ m, teniendo un 90 % de partículas tamaños de <7 μ m. La producción de los polvos catalizadores de blanqueo finamente divididos se efectúa mediante molturación en húmedo o mediante molturación de polvos en presencia de hielo seco. En este caso se emplean preferentemente molinos que permiten una alimentación de energía elevada. En los ejemplos de realización se emplea un catalizador de blanqueo. En este caso se trata de un complejo de manganeso que presenta un ligando polidentado, no macrocíclico. Este complejo de manganeso se puede molturar mediante el empleo de diferentes molinos para dar un polvo fino. En este documento se indica que la acción de los catalizadores de blanqueo se intensifica sensiblemente mediante una granulación muy fina de la sustancia activa, intensificándose adicionalmente la acción de blanqueo mediante adición de sales alcalinas, alcalinotérreas y/o de aluminio, sin reducir al mismo tiempo la estabilidad al almacenaje de los granulados. El documento WO03/004954 da a conocer la producción de polvos finamente divididos mediante molturación en molinos de chorro de vapor. De los catalizadores de blanqueo disponibles en el mercado hasta la fecha se han mostrado especialmente eficaces aquellos con ligandos, que presentan función donadora de nitrógeno o electrones.

Para obtener una eficacia óptima de catalizadores de blanqueo y su distribución lo más homogénea posible en los agentes de lavado y limpieza, el tamaño de partícula de los catalizadores de blanqueo se debía minimizar lo más posible. Partículas con diámetros por encima de 50 μ m son interferentes para elaboraciones en procedimiento de pulverización. Por otra parte, la proporción de partículas muy finas, a modo de ejemplo de aquellas con tamaños de partícula de menos de 1 μ m, se debía limitar para minimizar peligros de toxicidad por inhalación. Por lo tanto, se perseguirán distribuciones de tamaños de partícula lo más limitadas posible.

En la búsqueda de métodos de desmenuzamiento de complejos ligando-manganeso con funciones donadoras de nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, se ha mostrado al menos que estos complejos, debido a su forma de cristal alargada, son difíciles de desmenuzar con frecuencia. Se supone que los cristales de estos complejos de manganeso se orientan únicamente en algunos molinos debido a su estructura acicular, y se pueden desmenuzar solo con dificultad.

Por lo tanto, se buscaron métodos con los que estos catalizadores de blanqueo se pudieran desmenuzar y poner a disposición en tamaños de partícula promedio en volumen en el intervalo de 1 μ m a 50 μ m, generándose solo una proporción reducida de partículas muy finamente divididas y gruesamente divididas.

Por lo tanto, era tarea de la presente invención complejos de manganeso con ligandos seleccionados que contienen nitrógeno, que muestran por una parte una eficacia elevada como catalizadores de blanqueo y se pueden incorporar del modo más homogéneo posible en agentes de lavado y limpieza.

La invención se refiere a polvo finamente dividido, que contiene partículas con al menos un 80 % en peso de un complejo de manganeso seleccionado, en especial de un complejo de manganeso de la fórmula (1) o de la fórmula (2) descrita a continuación.

Estos polvos están caracterizados por que al menos un 70 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula en el intervalo de 1 μ m a 50 μ m, como máximo un 15 % en peso de partículas presentan tamaño de partícula > 50 μ m, y como máximo un 15 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula < 1 μ m, refiriéndose los datos porcentuales a la cantidad total de partículas.

La determinación de los tamaños de partícula indicados en esta descripción se efectúa mediante difracción de láser bajo aplicación de la norma ISO13320 (2009).

En el caso de los datos para los tamaños de partícula se trata de los tamaños de partículas primarias. Los polvos según la invención pueden contener también agregados de partículas primarias. El tamaño de estos agregados asciende típicamente a 5 μ m hasta 5000 μ m.

Los polvos preferentes según la invención están caracterizados por que al menos un 90 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula en el intervalo de 2 μ m a 50 μ m, como máximo un 5 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula > 50 μ m, y como máximo un 5 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula < 2 μ m, refiriéndose los datos porcentuales a la cantidad total de partículas.

En una forma especialmente preferente de realización del polvo según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen D_{50} en el intervalo de 2 μ m a 25 μ m.

D_{50} significa que un 50 % en volumen de partículas son menores que el valor indicado para D_{50} . Análogamente, D_{97} significa que un 97 % en volumen de partículas son menores que el valor indicado para D_{97} . Análogamente, D_{99} y D_{10} significan que un 99, o bien un 10 % en volumen de partículas son menores que el valor indicado para D_{99} , o bien para D_{10} .

En una forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen $D_{99} < 50 \mu\text{m}$ y $D_{10} < 5 \mu\text{m}$.

En otra forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen $D_{97} < 50 \mu\text{m}$ y $D_{10} < 5 \mu\text{m}$.

- 5 En otra forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen $D_{99} < 50 \mu\text{m}$ y $D_{10} < 1 \mu\text{m}$.

Los polvos extremadamente preferentes según la invención no contienen partículas con tamaños de partícula de más de $100 \mu\text{m}$ y/o partículas con tamaños de partícula de menos de 100nm .

- 10 En otra forma especialmente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen D_{97} en el intervalo de $8 \mu\text{m}$ a $35 \mu\text{m}$.

En otra forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen D_{97} en el intervalo de $10 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$.

En otra forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen D_{97} en el intervalo de $11 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$.

- 15 En otra forma extraordinariamente preferente de realización de los polvos según la invención, éstos presentan tamaños de partícula promedio en volumen D_{97} en el intervalo de $12 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$.

La distribución de tamaños de partícula de los polvos según la invención puede ser monomodal o polimodal, en especial monomodal o bimodal, y de modo muy especialmente preferente monomodal. La distribución puede ser simétrica o asimétrica.

- 20 Como catalizadores de blanqueo, en el ámbito de la presente invención se emplean complejos de manganeso que refuerzan el blanqueo con ligandos que contienen nitrógeno.

Según la invención se emplean complejos de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial complejos de manganeso en el grado de oxidación II, III o en especial IV, que contienen uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones donadoras N y/o NR, en las que R representa un resto hidrocarburo con hasta 20 átomos de C, en especial con hasta 5 átomos de C, muy especialmente metilo, etilo o propilo.

- 25

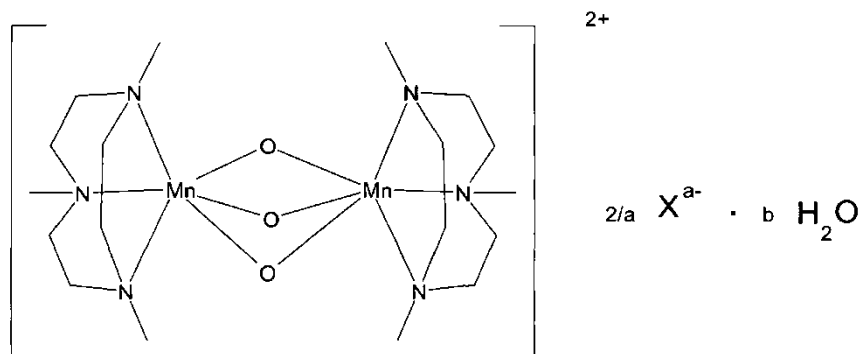
Preferentemente se emplean complejos de manganeso con ligandos seleccionados a partir del grupo 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, 1,4,7-triazaciclononano, 1,5,9-trimetil-1.[delta].[teta]-triazaciclododecano, 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano, 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclo-nono-1-il) etano, ciclam o sus derivados metilsustituídos y/o cicleno o sus derivados metilsustituídos, en especial 1,8-dimetilciclam, 1,7-dimetilcicleno, 1,8-dietilciclam, 1,7-dietilcicleno, 1,8-dibenzilciclam o 1,7-dibenzilcicleno.

- 30

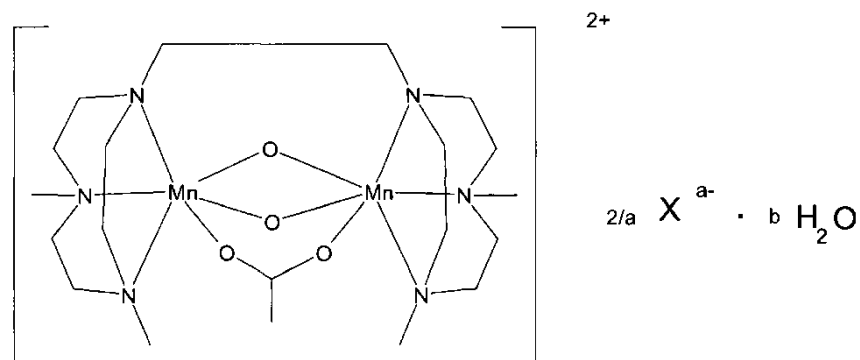
Son ligandos especialmente preferentes 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-tACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN) o ligandos puenteados, como 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonono-1-il) etano (Me4-DTNE), como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 272, EP 0 530 870, WO 96/06154, WO 96/06157 o WO 2006/125517.

- 35

Son catalizadores de blanqueo especialmente preferentes empleados en el ámbito de la presente invención los complejos de manganeso intensificadores del blanqueo de la siguiente fórmula (1) o de la siguiente fórmula (2)



Fórmula (1)



Fórmula (2)

siendo a 1 o 2, b un número de 0 a 4, representando X cualquier anión mono- o divalente, preferentemente un anión de un ácido carboxílico, un anión halogenuro, un anión sulfato o un anión hexafluorofosfato, un anión hexafluorantimoniato, o un anión tetrafluorborato, en especial PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- o SO_4^{2-} , y de modo muy especialmente preferente PF_6^- .

Polvos muy especialmente preferente contienen como catalizador de blanqueo di(hexafluorofosfato) de bis(N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)trioxodimanganeso (IV) monohidrato, que se encuentra disponible como Peractive ® MnTACN.

Los complejos de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial los complejos de manganeso de las fórmulas (1) o (2), se presentan en al menos un 80 % en peso, preferentemente en al menos un 90 % en peso, y en especial en un 95 a un 100 % en peso en las partículas finamente divididas.

Se descubrió que los polvos finamente divididos que contienen partículas con al menos un 80 % en peso de un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial de un complejo de manganeso de la fórmula (1) o de la fórmula (2), se pueden producir mediante un procedimiento de molidura seleccionado, estando caracterizados los polvos finamente divididos por que al menos un 70 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula en el intervalo de 5 μm a 50 μm , como máximo un 15 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula > 50 μm , y como máximo un 15 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula < 5 μm , refiriéndose los datos porcentuales a la cantidad total de partículas.

Este procedimiento comprende las medidas

- i) introducción de un producto de molturación constituido por material en forma de partículas, que contiene al menos un 80 % en peso de complejos de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial complejos de manganeso según la fórmula (1) o según la fórmula (2), en una instalación de molturación seleccionada a partir del grupo de molinos de chorro o molinos de púas equipados con dispositivo de refrigeración, estando equipada la instalación de molturación con un dispositivo separador,
 - ii) molturación del material en forma de partículas para dar un polvo finamente dividido, con la condición de que
 - iii) la temperatura del producto de molturación no sobrepase 95°C durante la molturación.
- La molturación en el paso ii) se efectúa bajo condiciones tales que al menos un 70 % en peso de la cantidad total de partículas de polvo finamente dividido obtenidas presenten tamaños de partícula en el intervalo de 1 µm a 50 µm, como máximo un 15 % en peso de partículas presenten tamaños de partícula > 50 µm, y como máximo un 15 % en peso de partículas presenten tamaños de partícula < 1µm.
- Temperaturas de producto de molturación preferentes durante la molienda ascienden a -15°C hasta 95°C, preferentemente < 70°C, de modo especialmente preferente < 60°C, y de modo muy especialmente preferente < 50°C, para evitar la descomposición del complejo de Mn. Esto se puede conseguir mediante alimentación de gas refrigerante, como por ejemplo aire con una temperatura de -45C a 25°C o mediante alimentación de gases licuados, como por ejemplo nitrógeno, oxígeno o aire, durante el proceso de molturación.
- Con el procedimiento según la invención se pone a disposición un método cuidadoso para el desmenuzado de partículas de catalizador de blanqueo a tamaños de partícula definidos, en el que se produce una pérdida de catalizador de blanqueo nula o apenas muy reducida debida a la descomposición durante el proceso de molturación.
- Mediante la combinación de las instalaciones de molturación citados anteriormente con un dispositivo separador se puede controlar la proporción de tamaños de partícula definidos.
- Las partículas gruesas separadas en el dispositivo separador se devuelven preferentemente al molino de chorro o al molino de púas refrigerado.
- De modo especialmente preferente, el material en forma de partículas que contiene complejos de manganeso se moltura en estado anhidro.
- Para el empleo en el procedimiento según la invención es especialmente apropiado el molino de chorro como instalación de molturación, que se acciona con un fluido gaseoso, y de este modo se refrigera simultáneamente. Fluidos empleados preferentemente son aire o nitrógeno, que se han refrigerado previamente, en caso dado mediante empleo de portadores de calor refrigerados, para reforzar la acción refrigerante de estos fluidos.
- Mediante el empleo de estas instalaciones de molturación seleccionadas en combinación con un dispositivo separador es posible generar los polvos finamente divididos deseados sin tener que aceptar magnitudes significativamente negativas, que influyen sobre la calidad del producto de molturación, como descomposición parcial o completa, decoloraciones o aglomeraciones de producto. En este contexto, significativamente se refiere a una descomposición máxima de un 10 % de la proporción de complejo de manganeso contenida originalmente. Sin embargo, son preferentes valores de un máximo de un 5 %, o bien, del modo más especialmente preferente, una descomposición nula de la proporción de complejo de manganeso contenida originalmente.
- Con otras instalaciones de molturación, a modo de ejemplo mediante empleo de molinos de fricción, molinos de cilindros, molinos de púas sin refrigeración adicional, así como molinos de martillos y molinos de impacto, se consigue la generación de polvos finamente divididos con actividad inalterada respecto al contenido activo y a la obtención de color del complejo de manganeso.
- En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención se molturan partículas con distribución de tamaños de partícula muy ancha, de 2 µm a 0,1 mm, que contienen un 80 a un 100 % en peso de un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial de un complejo de manganeso de la fórmula (1) o de la fórmula (2) en el procedimiento anhidro bajo empleo de un molino de chorro accionado por aire, al que está postconectado un dispositivo separador.
- Los polvos según la invención son apropiados como catalizadores de blanqueo para percompuestos en agentes de lavado y limpieza. Este empleo es igualmente objeto de la presente invención.

En el caso del agente de lavado y limpieza se trata preferentemente de un agente lavavajillas, en especial un agente lavavajillas a máquina.

- 5 También son objeto de la invención agentes de lavado y limpieza, en especial agentes lavavajillas que contienen los polvos según la invención con los tamaños de partícula promedio en volumen definidos anteriormente, y que contienen un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial un complejo de manganeso según la fórmula (1) o la fórmula (2).

Los agentes de lavado y limpieza según la invención contienen preferentemente un percompuesto.

- 10 Los agentes de lavado y limpieza según la invención contienen los polvos finamente divididos descritos con anterioridad, de modo preferente aplicados sobre un material soporte y/o como compuesto con un activador de blanqueo.

Los polvos según la invención con los tamaños de partícula definidos anteriormente, y que contienen un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en especial un complejo de manganeso según la fórmula (1) o la fórmula (2) como catalizadores de blanqueo, se pueden mezclar y granular con otros agentes.

- 15 Las mezclas o los granulados de polvos según la invención con otros agentes contienen típicamente al menos un 2 % en peso de complejo de manganeso.

Son agentes apropiados activadores de blanqueo, agentes tensioactivos, enzimas, aglutinantes, adyuvantes, agentes dispersantes, sustancias inertes y/u otros aditivos.

- 20 Como activadores de blanqueo entran en consideración alquilendiaminas poliaciladas, en especial tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en especial 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en especial tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados, en especial sulfonato de n-nonanoiloxi- o n-lauroiloxibenceno (NOBS, o bien LOBS), ácidos fenolcarboxílicos acilados, en especial ácido nonanoiloxi- o decanoiloxibenzoico (NOBA, o bien DOBA), anhídridos de ácido carboxílico, en especial anhídrido de ácido ftálico, 25 alcoholes acilados polivalentes, en especial triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, así como sorbitol y manitol acetilado, o bien sus mezclas (SORMAN), derivados sacáricos acilados, en especial pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina acetilada, en caso dado N-alquilada, y gluconolactona, y/o lactamas N-aciladas, a modo de ejemplo N-benzoilcaprolactama. Asimismo se emplean preferentemente acilacetales y acillactamas sustituidos por vía hidrófila.

- 30 Además se pueden utilizar derivados de nitrilo, como acetonitrilo-metilsulfato de n-metilmorfolinio (MMA) o cianomorfolina (MOR) como activadores de blanqueo. También se pueden emplear combinaciones de activadores de blanqueo convencionales.

Son activadores de blanqueo especialmente preferentes TAED, NOBS y DOBA.

- 35 La proporción ponderal de catalizador(es) de blanqueo respecto a activador(es) de blanqueo asciende típicamente de 1 a 2000 hasta 1 a 5, preferentemente 1 a 1000 hasta 1 a 500, y de modo extraordinariamente preferente 1 a 100 hasta 1 a 25.

Como agentes tensioactivos se pueden emplear uno o varios agentes tensioactivos, en especial agentes tensioactivos aniónicos y agentes tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también agentes tensioactivos zwitteriónicos y anfóteros.

- 40 Entren en consideración carboxilatos de alquiléter $R-(OCH_2CH_2)_xOCH_2COOM$, representando R un resto alqu(en)ilo con 12 a 18 átomos de carbono, x un número de 2 a 5 y M un ion alcalino, alcalinotérreo o amónico.

Los agentes tensioactivos se pueden emplear en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas, así como a modo de sales solubles de bases orgánicas, como mono-, di- o trietanolamina.

- 45 Los agentes tensioactivos aniónicos están contenidos en los agentes de lavado y limpieza según la invención preferentemente en cantidades de hasta un 10 % en peso, y en especial en cantidades de un 0,5 a un 5 % en peso.

- Como agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, preferentemente con 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) y 2 a 17 moles de óxido de etileno (EO)/óxido de propileno (PO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede estar ramificado con metilo en posición lineal, o preferentemente en posición 2, o bien puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, como se presentan habitualmente en restos oxoalcohol.
- En especial se emplean etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de aceite de coco, aceite de palma, grasa de sebo o alcohol oleico, y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol, de modo especialmente preferente C₁₂-C₁₄-alcoholes con 3 EO o 4 EO, C₉-C₁₁-alcoholes con 7 EO, C₁₃-C₁₅-alcoholes con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, C₁₂-C₁₈-alcoholes con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de éstos, como mezclas de C₁₂-C₁₄-alcohol con 3 EO y C₁₂-C₁₈-alcohol con 7 EO, alcohol láurico con 7 EO y 10 PO, alcohol láurico con 2 EO y 4 PO, alcohol láurico con 4 EO y 5 PO, alcohol láurico con 5 EO y 4 PO, alcohol láurico con 6 EO y 4 PO, alcohol láurico con 8 EO y 4 PO, C₁₀-C₁₂-alcohol con 4 EO y 4 PO, alcohol isodecílico con 2 PO y 12 EO, alcohol isodecílico con 2 PO y 4 EO, alcohol undecílico con 8 EO y 2 PO, C₁₂-C₁₅-oxoalcohol con 2 EO y 5 PO, C₁₂-C₁₅-oxoalcohol con 4 EO y 4 PO, C₁₂-C₁₅-oxoalcohol con 5 PO y 2 EO, C₁₂-C₁₅-oxoalcohol con 6EO y 4 PO, C₁₂-C₁₅-oxoalcohol con 8 EO y 4 PO, C₆-C₁₂-alcohol con 6 EO y 8 PO.

Los grados de etoxilación y los grados de propoxilación indicados anteriormente representan valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial.

La proporción ponderal de uno o varios catalizadores de blanqueo respecto a uno o varios agentes tensioactivos asciende generalmente a 1 a 10000 hasta 1 a 1000, preferentemente 1 a 5000 hasta 1 a 3000.

- Como enzimas entran en consideración las enzimas empleadas habitualmente en agentes de lavado y limpieza, por ejemplo proteasas, amilasas, manasas, lipasas, endolasas, pectinasas, celulasas, pulinasas, cutinasas o peroxidadas, fosfolipasas, celobiohidrolasas, esterases, queratinasas, reductasas, oxidasas, ligninasas, arabinosidasas, glucosinasas y/o perhidrolasas.

- En proteasas se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, Liquanase[®] Ultra 2,0 XL, BLAP[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®], Savinase[®], Purafect[®], OxP y/o Duraxym[®], en amilasas, a modo de ejemplo, Steinzyme[®] Plus 12L, Termamyl[®], Amylase[®] LT, Maxamyl[®], Duramyl[®] y/o Pruafect[®] Ox, en manasas, a modo de ejemplo, Mannaway 4,0 L, en lipasas, a modo de ejemplo, Lipex[®] 100 L, Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®], en endolasas, a modo de ejemplo, Endolase[®] 5000L, en pectinasas, a modo de ejemplo, Pectinex 3X L y/o Pectinex Ultra SPL y en celulasas, a modo de ejemplo, Carezyme 1000 L y/o Celluclast 1.5 L.

La proporción ponderal de uno o varios catalizadores de blanqueo respecto a uno o varios enzimas asciende generalmente a 1 a 100 hasta 100 a 1, preferentemente 1 a 10 hasta 10 a 1, de modo especialmente preferente 1 a 5 hasta 5 a 1, y de modo extraordinariamente preferente 1 a 3 hasta 3 a 1. Las cantidades ponderales de enzimas se refieren a un 100 % de proteína enzimática.

- Son aglutinantes apropiados policarboxilatos homo- o copolímeros, en especial polímeros o copolímeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico (también llamado "ácido poli(met)acrílico"), preferentemente en forma de sus sales o en forma neutralizada parcialmente. Éstos se pueden emplear preferentemente disueltos en agua al 1 % y presentan un valor de pH de 3 a 9, pero en especial entre 3,5 y 8,5. Preferentemente se emplea ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, en especial aquellos con un peso molecular medio de 500 a 70.000 g/mol.

- Entre éstos son preferentes poli(met)acrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo son preferentes sobre todo los poli(met)acrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol y preferentemente de 3.000 a 5.000 g/mol.

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

- Como adyuvantes entran en consideración sustancias adyuvantes hidrosolubles orgánicas, preferentemente se pueden emplear asimismo ácidos policarboxílicos o sus sales, en especial ácido cítrico, y ácidos sacáricos, ácidos aminopolicarboxílicos, en especial ácido metilglucindiacético o su sal (MGDA), ácido glutamindiacético o su sal (GLDA) y ácido etilendiamindisuccínico o su sal (EDDS), ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético, así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en especial aminotris(ácido metilfosfónico), etilendiamintetraquis(ácido metilfosfónico) y ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico.

- 5 Aduvantes o coadyuvantes preferentes son también ácidos policarboxílicos, en especial los policarboxilatos accesibles mediante oxidación de polisacáridos, o bien dextrinas, como se describe en los documentos WO 93/16110 A1, WO 92/18542 A1 o EP 0 232 202 A2, así como ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos poliméricos y polímeros mixtos de éstos, que también pueden contener proporciones reducidas de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico.
- 10 Otros posibles componentes adyuvantes hidrosolubles, además de polifosfonatos y fosfonatoalquilcarboxilatos, son, por ejemplo, polímeros orgánicos de origen nativo o sintético del tipo de policarboxilatos enumerados anteriormente, que actúan como coadyuvantes especialmente en regiones de agua dura, y ácidos hidroxicarboxílicos presentes en la naturaleza, como por ejemplo ácido mono-, dihidroxisuccínico, ácido alfa-hidroxipropiónico y ácido glucónico. Del mismo modo se pueden emplear las sales de ácido cítrico, en especial citrato sódico, tanto citrato trisódico anhidro como también citrato trisódico dihidrato.
- Como sustancias inertes entran en consideración, a modo de ejemplo, SiO₂ o TiO₂.
- Como aditivos ulteriores entran en consideración, a modo de ejemplo, ácido oxálico, ácido ascórbico y glioxalatos y sus acetales o semiacetales, que intensifican aún la eficacia de los catalizadores de blanqueo.
- 15 Las mezclas que contienen los polvos catalizadores de blanqueo según la invención y otros agentes se pueden mezclar y granular según métodos de uso común.
- Según un procedimiento de producción preferente, los polvos catalizadores de blanqueo según la invención se mezclan con un activador de blanqueo y un ácido policarboxílico, y se elaboran para dar cogranulados como se describe en el documento WO 2014/198369 A1.
- 20 Los cogranulados de catalizador de blanqueo preferentes tienen un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 1,6 mm, preferentemente entre 0,2 y 1,2 mm, y de modo especialmente preferente entre 0,3 y 1,0 mm, medido respectivamente mediante análisis granulométrico.
- 25 Los agentes de lavado y limpieza preferentes según la invención, en especial los agentes para el lavado de la vajilla a máquina, contienen los polvos catalizadores de blanqueo según la invención típicamente en cantidades con un contenido en manganeso de un 0,0005 % en peso a un 0,3 % en peso, referido al material acabado para el lavado de la vajilla a máquina, que se pueden presentar como granulados, productos sólidos en forma de polvo o comprimido, pero también en forma líquida o pastosa.
- 30 Los agentes lavavajillas según la invención pueden contener en especial adyuvantes, compuestos peroxigenados, enzimas, soportes alcalinos, agentes tensioactivos, reguladores de pH, disolventes orgánicos y otros adyuvantes, como inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión de plata y reguladores de espuma. Los polvos catalizadores de blanqueo según la invención son apropiados para empleo en formulaciones tanto fosfatadas, como también exentas de fosfato.
- 35 Los agentes de lavado y limpieza especialmente preferentes, en especial agentes para la limpieza a máquina de la vajilla, contienen un 15 a un 65 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso de un adyuvante hidrosoluble, un 5 a un 20 % en peso, preferentemente un 8 a un % en peso de un compuesto peroxigenado, un 0,0005 % en peso a un 0,3 % en peso de contenido en Mn de un catalizador de blanqueo según la invención, y un 0 a un 50 % en peso de otros aditivos, como enzimas, soportes alcalinos, agentes tensioactivos, reguladores de pH, disolventes orgánicos u otros adyuvantes, como inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión de plata y reguladores de espuma, referido respectivamente al peso total de agente lavavajillas.
- 40 Tal agente presenta especialmente una baja alcalinidad, es decir, su disolución al 1 % en peso presenta un valor de pH en el intervalo de 8 a 11,5, y preferentemente de 9 a 11.
- Los siguientes ejemplos explicarán la invención sin limitarla a éstos. Todos los datos porcentuales, si no se indica explícitamente lo contrario, se deben entender como porcentaje en peso (% en peso).
- 45 Ejemplo: procedimiento según la invención para la molturación de di(hexafluorofosfato) de bis(N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-trioxo-dimanganeso (IV) monohidrato, producido según el documento EP 0 458 397 A2
- Ejemplo 1 (según la invención)

En un molino de chorro espiral de la firma Alpine 100 AFG con control de nitrógeno se molturaron 50 kg de Peractive® MnTACN comercial de la firma WeylChem Wiesbaden, con un rendimiento de 8 kg/h. La temperatura de producto, medida en la corriente de producto de molturación por medio de PT100, ascendía como máximo a 45°C. Al molino estaba conectada un dispositivo separador para la separación de material grueso, que a continuación se alimentó inmediatamente de nuevo al proceso de molturación. El dispositivo separador se ajustó en sus parámetros, de modo que se mantuvo una limitación de grano superior a D_{97} de $< 30 \mu\text{m}$.

El análisis químico del producto de molturación demostraba que no se produjo una degradación mensurable de la actividad original de MnTACN. Por medio de difracción láser bajo aplicación de la norma ISO13320 (2009) se determinó un $D_{99} < 50 \mu\text{m}$ y un $D_{10} < 1 \mu\text{m}$ en el producto de molturación.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

En un molino de crucetas de percusión de funcionamiento continuo de la firma IKA (tipo MFC KB15), bajo empleo de un cartucho perforado fino de 0,6 mm a un índice de revoluciones de hasta 5000 rpm, se añadió con dosificación el Peractive® MnTACN comercial de la firma WeylChem Wiesbaden GmbH. El producto obtenido de este modo se analizó por medio de microscopio óptico de la firma Olympus tipo SZH-ILLP, y presentaba aún estructuras claramente aciculares, estando presentes, además de partículas muy finas, proporciones elevadas de partículas gruesas con un diámetro de partícula por encima de $50 \mu\text{m}$. Las partículas gruesas, aciculares o alargadas, con un diámetro de partícula por encima de $50 \mu\text{m}$ no se pudieron desmenuzar, o se pudieron desmenuzar apenas en un alcance muy reducido con el molino de crucetas de percusión.

Tampoco bajo empleo de cartuchos perforados más finos, de 0,2 mm, y alimentación reiterada al molino, con ayuda de esta técnica de molturación no se pudieron ajustar las distribuciones de tamaños de partícula según la invención.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

En un molino de tamizado comercial de la firma Alexanderwerk Typ (RFG150) se molturaron, a una velocidad periférica de 1 m/s, 500 kg de Peractive® MnTACN comercial de la firma WeylChem Wiesbaden con un D_{97} de $120 \mu\text{m}$ a través de un tamiz de $150 \mu\text{m}$ en el intervalo de 24 horas. La temperatura del producto, medida en la corriente de producto de molturación por medio de PT100, ascendía como máximo a 45°C. El producto obtenido presentaba un D_{97} de $83 \mu\text{m}$. Bajo el microscopio (microscopio óptico de la firma Olympus) se pudieron identificar tanto partículas muy reducidas con un diámetro de partícula de $< 10 \mu\text{m}$, pero también una proporción muy grande de material alargado con una longitud claramente por encima de $100 \mu\text{m}$. En suma, tampoco en el caso de empleo del tamiz más fino y con paso múltiple era posible ajustar las distribuciones de tamaños de partícula según la invención con ayuda de esta técnica de molturación.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

En un molino de pás Alpine UPZ315 de la firma Alpine con disco de pás liso se molturaron 500 kg de Peractive® MnTACN comercial de la firma WeylChem Wiesbaden a una velocidad de circulación del rotor de 9000 rpm, con una conversión de aproximadamente 240 kg/h en modo de procedimiento continuo. La temperatura de producto máxima alcanzada en este caso tras el paso de molturación (medida en la salida por medio de PT100) ascendía como máximo a 44°C.

El producto mostraba una formación de grumos muy evidente (hasta 2 cm) con coloración negra de los grumos en el interior. El tamaño y la dureza de estos grumos imposibilitan una elaboración adicional del producto de molturación.

Además de los inconvenientes físicos se detectó también una clara pérdida de actividad del producto de partida de hasta un 50 %. Esta se basa probablemente en una carga térmica demasiado elevada durante el proceso de molturación. Depósitos negros en las pás apuntan a tal mecanismo de descomposición.

Agente lavavajillas a máquina

Composición	% en peso (tal cual)
Peractive® MnTACN molturado según el Ejemplo 1	0,015
MGDA	20
Citrato sódico	13
Carbonato sódico	25,5
Sokalan® PA3OCL	6
Percarbonato sódico	15
Genapol EP 2544	1,5
Blaze evity® 100 T	0,7
Stainzyme® 12T	0,6
Sulfato sódico	17,685

Productos comerciales empleados

5 MGDA (alanina, N,N-bis(carboximetilo), sal trisódica), fabricante BASF AG Peractive® MnTACN, catalizador de blanqueo de Mn, fabricante Weylchem Wiesebaden Sokalan® PA3OCL, policarboxilato, fabricante BASF AG Genapol® EP 2544, aducto C₁₂/C₁₅-oxoalcohol EO-PO, fabricante Clariant Blaze evity® 100 T, mezcla enzimática, fabricante Novozymes Stainzyme® 12T, enzima, fabricante Novozymes

10 Modo de producción: los componentes carbonato sódico, citrato sódico y sulfato sódico se dispusieron, se mezclaron de manera homogénea en el mezclador Lödige a temperatura ambiente en el intervalo de 15 minutos, y se trasladaron a un mezclador Turbula. Al mezclador Turbula se añadió lentamente Genapol® EP2544 bajo mezclado, y se mezcló de manera homogénea en el intervalo de tiempo de 10 minutos. Todos los demás componentes se añadieron sucesivamente y se mezclaron de manera homogénea y en el intervalo de tiempo de 10 minutos.

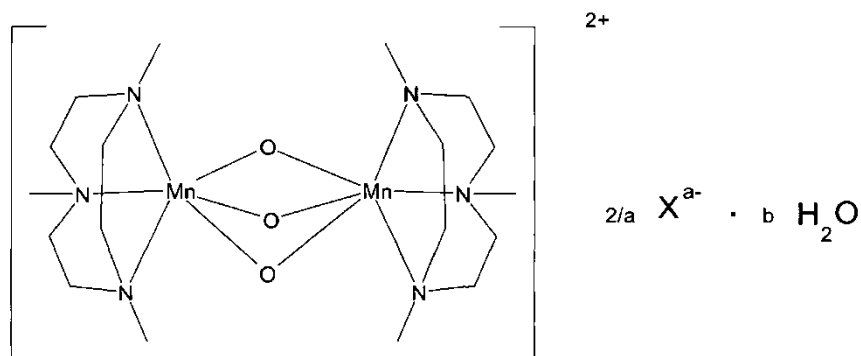
Este agente lavavajillas mostraba una acción de limpieza extraordinariamente buena, en especial frente a manchas de té.

REIVINDICACIONES

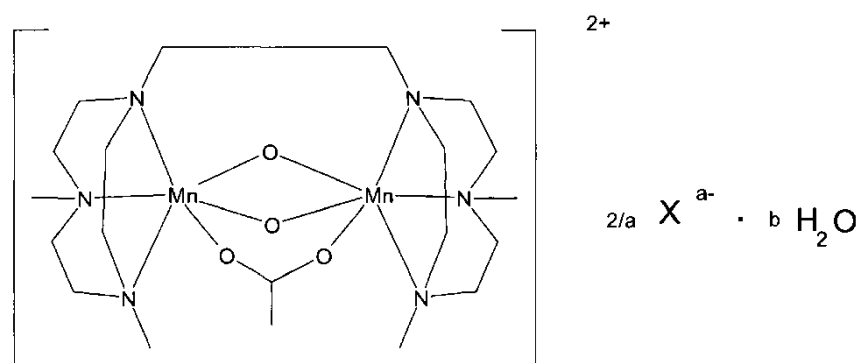
1.- Polvo finamente dividido que contiene partículas con al menos un 80 % en peso de un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, caracterizado por que uno o varios de los ligandos son ligandos macrocíclicos, al menos un 70 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula en el intervalo de 1 μm a 50 μm , como máximo un 15 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula $> 50 \mu\text{m}$, y como máximo un 15 % de partículas presentan tamaños de partícula $< 1 \mu\text{m}$, refiriéndose los datos porcentuales a la cantidad total de partículas.

2.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 1, caracterizado por que el complejo de manganeso es un complejo de manganeso en el grado de oxidación II, III o IV, que contiene uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones donadoras N y/o NR, en las que R representa un resto hidrocarburo con hasta 20 átomos de C, en especial metilo, etilo o propilo.

3.- Polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el complejo de manganeso presenta la siguiente fórmula (1) o (2)



Fórmula (1)



Fórmula (2)

siendo a 1 o 2, b un número de 0 a 4, representando X cualquier anión mono- o divalente.

4.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 3, caracterizado por que X representa PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , y en especial preferente PF_6^- .

5.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 3, caracterizado por que el complejo de manganeso es di(hexafluorofosfato) de bis(N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)trioxodimanganeso (IV) monohidrato.

- 6.- Polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que éste no presenta partículas con tamaños de partícula mayores que 100 µm ni/o partículas con tamaños de partícula menores que 100 nm.
- 5 7.- Polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que al menos un 90 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula en el intervalo de 2 µm a 50 µm, como máximo un 5 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula > 50 µm, y como máximo un 5 % en peso de partículas presentan tamaños de partícula < 2 µm, refiriéndose los datos porcentuales a la cantidad total de partículas.
- 8.- Polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que éste presenta tamaños de partícula promedio en volumen D₅₀ en el intervalo de 2 a 25 µm.
- 10 9.- Polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que éste presenta tamaños de partícula promedio en volumen D₉₇ en el intervalo de 8 a 35 µm.
- 10.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 9, caracterizado por que éste presenta tamaños de partícula promedio en volumen D₉₇ en el intervalo de 10 a 30 µm.
- 15 11.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 10, caracterizado por que éste presenta tamaños de partícula promedio en volumen D₉₇ en el intervalo de 11 a 25 µm.
- 12.- Polvo finamente dividido según la reivindicación 11, caracterizado por que éste presenta tamaños de partícula promedio en volumen D₉₇ en el intervalo de 12 a 20 µm.
- 13.- Procedimiento para la producción de un polvo finamente dividido según la reivindicación 1, con las medidas
- 20 i) introducción de un producto de molturación constituido por material en forma de partículas, que contiene al menos un 80 % en peso de complejos de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en una instalación de molturación seleccionada a partir del grupo de molinos de chorro o molinos de pásas equipados con dispositivo de refrigeración, estando equipada la instalación de molturación con un dispositivo separador,
- 25 ii) molturación del material en forma de partículas para dar un polvo finamente dividido, con la condición de que
- iii) la temperatura del producto de molturación no sobrepase 95°C durante la molturación.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la temperatura del producto de molturación durante la molturación asciende a -15°C hasta 95°C, preferentemente < 70°C, de modo especialmente preferente < 60°C, y de modo muy especialmente preferente < 50°C.
- 30 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 14, caracterizado por que la temperatura del producto de molturación durante la molturación se controla mediante alimentación de gas refrigerante o mediante alimentación de gases licuados.
- 16.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que las partículas gruesas separadas en el dispositivo separador se devuelven al molino de chorro o al molino de pásas refrigerado.
- 35 17.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que el material en forma de partículas que contiene complejos de manganeso se moltura en estado anhidro.
- 18.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado por que se molturan partículas con distribución de tamaños de partícula muy ancha, de 2 µm a 0,1 mm, que contienen un 80 a un 100 % en peso de un complejo de manganeso con ligandos que contienen nitrógeno, siendo ligandos macrocíclicos uno o varios de los ligandos, en el procedimiento anhidro bajo empleo de un molino de chorro accionado por aire, al que está postconectado un dispositivo separador.
- 40 19.- Empleo del polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como catalizador de blanqueo para percompuestos en agentes de lavado y limpieza.
- 45 20.- Empleo según la reivindicación 19, caracterizado por que el agente de lavado y limpieza es un agente lavavajillas, en especial un agente lavavajillas a máquina.

21.- Agente de lavado y limpieza que contiene un polvo finamente dividido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.

22.- Agente de lavado y limpieza según la reivindicación 21, caracterizado por que éste contiene un percompuesto.

5 23.- Agente de lavado y limpieza según al menos una de las reivindicaciones 21 a 22, caracterizado por que el polvo finamente dividido se aplica sobre un material soporte y/o se presenta como compuesto con un activador de blanqueo.