

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 144**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2016** **E 16150299 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3190168**

54 Título: **Catalizador de blanqueamiento revestido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2019

73 Titular/es:

DALLI-WERKE GMBH & CO. KG. (100.0%)
Zweifaller Strasse 120
52224 Stolberg/Rhld.

72 Inventor/es:

BIELEN, TORSTEN;
TILLMANN, KATJA y
MÜLLER, STEFAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 727 144 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

Catalizador de blanqueamiento revestido

5 La presente invención se refiere a un granulado que comprende un núcleo que comprende o consiste en uno o más catalizadores de blanqueamiento, uno o más aglutinantes, y opcionalmente un activador de blanqueamiento y además a un revestimiento que comprende o consiste en un polímero o un ácido carboxílico así como a una composición de detergente que comprende tal granulado, a un método para la preparación de dicho granulado y al uso de tal granulado en composiciones de limpieza.

10 En las composiciones de limpieza a menudo se incluye un sistema de blanqueamiento para blanquear la suciedad coloreada. Tal sistema de blanqueamiento comprende habitualmente cualquier compuesto que represente o desarrolle un agente blanqueante, además un activador de blanqueamiento y un catalizador de blanqueamiento para ayuda y facilitar el efecto blanqueante del agente blanqueante.

15 Cuando se aplican agentes blanqueantes basados en peróxido inorgánico, un activador de blanqueamiento proporciona la posibilidad de usar una temperatura comparativamente baja para conseguir el rendimiento blanqueante deseado. El activador de blanqueamiento reacciona con el peróxido para formar un perácido orgánico. Dependiendo del activador de blanqueamiento usado, estos perácidos pueden tener un carácter hidrófobo o hidrófilo.

20 Para poder proporcionar la acción blanqueante en una etapa deseada durante el proceso de blanqueamiento, los compuestos del sistema blanqueante a menudo se separan entre sí. La separación adicional de los compuestos aumenta la estabilidad durante el almacenamiento. En particular, es preferente separar el catalizador de blanqueamiento y/o el activador de blanqueamiento del agente blanqueante.

25 Diversos agentes blanqueantes, en particular catalizadores tales que comprenden un ion metálico, son sensibles en lo que respecta a su estabilidad. Por lo tanto, es un problema continuo estabilizar dichos catalizadores de una forma que permita su almacenamiento, pero asegurando su rápida eficacia cuando se necesiten durante los procesos de limpieza.

30 Un grupo de catalizadores usados habitualmente son los que comprenden manganeso, dado que este metal es menos tóxico que, por ejemplo, el cobalto. Tales compuestos se conocen bien en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.246.621, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.244.594; el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.194.416; el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.114.606; y los documentos de Patente EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 440, y EP-A 544 490. Otros catalizadores de blanqueamiento basados en metales incluyen los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.430.243 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.114.611. El uso de manganeso con diversos ligandos complejos para mejorar el blanqueamiento también se informa en los siguientes documentos de Patente de Estados Unidos: 4.728.455; 5.284.944; 5.246.612; 5.256.779; 5.280.117; 5.274.147; 5.153.161; y 5.227.084.

35 Se desvelan catalizadores de blanqueamiento de manganeso adicionales en los documentos de Patente US 2007/0072787, US 4.626.373, GB 2428694, DE 10 2005 035 916 y DE 10 2013 010 150. Los catalizadores de blanqueamiento adicionales que se desvelan en la técnica anterior no limitados a complejos de Mn comprenden los documentos de Patente US 5.324.649, WO 2012/085534 y US 2003/0232734.

40 Los catalizadores de blanqueamiento útiles en las composiciones de limpieza tales como composiciones de lavado de vajilla a máquina y composiciones de detergente de polvo concentrado también se pueden seleccionar según sea apropiado para la presente invención. Para ejemplos de catalizadores de blanqueamiento adecuados, véanse el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.246.612 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.227.084.

45 Además, el documento de Patente WO 97/22681 desvela composiciones de detergente de lavado de vajilla automático (ADD) en forma de tipos granulares, exentos de fosfato que contienen fosfato y exentos de cloro que incorporan catalizadores de blanqueamiento que contienen metales, preferentemente catalizadores que contienen manganeso y/o catalizadores de cobalto/amoniaco seleccionados, así como composiciones de detergente de lavado de vajilla automático completamente formuladas con enzimas.

50 Además, el documento de Patente WO 97/22680 desvela partículas de material compuesto que comprenden un catalizador de blanqueamiento más una o más enzimas adecuadas para incorporación a composiciones de detergente.

55 Aunque son muy eficaces en la promoción de propiedades de limpieza de las composiciones de detergente de lavado de vajilla automático, las enzimas se tienen que proteger de la oxidación causada por los componentes de un sistema de blanqueamiento de oxígeno, en concreto la fuente de peróxido de hidrógeno y un activador. Por lo tanto,

el documento de Patente WO 98/55577 desvela una separación física de componentes del sistema de blanqueamiento y un núcleo que contiene enzimas mediante una capa de barrera. Dicho núcleo que contiene enzimas puede incluir además un sistema de catalizador de blanqueamiento.

- 5 Una desventaja principal de la técnica anterior citada anteriormente es que se centra más en la mejora del rendimiento de lavado de vajilla de las composiciones de detergente de lavado de vajilla automático mediante el aumento de estabilidad de las enzimas incorporadas. Habitualmente, no se presta atención a la estabilidad del catalizador de blanqueamiento que contiene metal en tales composiciones de lavado de vajilla automático.
- 10 El documento de Patente WO 2010/115581 A1 desvela un gránulo de blanqueamiento que contiene (a) al menos un activador de blanqueamiento, (b) al menos un catalizador de blanqueamiento que contiene metal y (c) al menos un 5 % en peso de al menos un ácido orgánico en forma de un cogranulado. Se menciona que el cogranulado podría estar revestido.
- 15 El documento de Patente WO2010/115582 A1 describe cogranulados que contienen un núcleo de gránulo y una cubierta o capa de revestimiento que rodea el núcleo de gránulo. Dichos cogranulados se caracterizan por que el núcleo del gránulo contiene a) al menos un activador de blanqueamiento, b) opcionalmente un catalizador de blanqueamiento y c) al menos un agente de unión, mientras que la cubierta o la capa de revestimiento contiene d) entre un 80 y un 100 % en peso de la cantidad total del al menos un catalizador de blanqueamiento contenido en el
- 20 cogranulado y además (e) un agente de revestimiento.

Se ha descubierto que el almacenamiento, en especial el almacenamiento a largo plazo, de catalizadores de blanqueamiento que contienen metal en composiciones de limpieza, por ejemplo composiciones de lavado de vajilla es difícil dado que el rendimiento de lavado disminuye considerablemente tras almacenamiento durante unas pocas

25 semanas. Por lo tanto, sería muy deseable estabilizar los catalizadores de blanqueamiento que contienen metal, específicamente diseñados para ser compatibles en formulaciones de ADD, incluso para almacenamiento a largo plazo.

Por lo tanto, el problema subyacente de la presente invención fue proporcionar un sistema utilizable en

30 composiciones de limpieza modernas que permita la separación del catalizador de blanqueamiento y opcionalmente el activador de blanqueamiento del agente blanqueador, en el que el catalizador de blanqueamiento permanece particularmente estable aunque, sin embargo, se libera de forma rápida y eficaz cuando se necesita.

Este objetivo se consigue proporcionando un cogranulado que comprende

- 35 (A) un núcleo que comprende o consiste en:
- a) al menos un catalizador de blanqueamiento que contiene metal;
- 40 b) al menos un aglutinante, seleccionado preferentemente entre polímeros celulósicos, seleccionado más preferentemente entre carboximetil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, y las mezclas de los mismos;
- c) opcionalmente al menos un activador de blanqueamiento; y

(B) un revestimiento que comprende o consiste en:

- 45 al menos uno de los componentes seleccionados entre
- un componente ácido, seleccionado entre copolímeros que comprenden ácido acrílico y monómeros de ácido sulfónico, ácido cítrico/citrato, citrato y las mezclas de los mismos, o copolímeros de alcohol polivinílico (PVA) y polietilenglicol (PEG).
- 50

(A) NÚCLEO

De acuerdo con la presente invención, el cogranulado comprende el catalizador de blanqueamiento en el núcleo de

55 las partículas revestidas, mientras que, preferentemente, el revestimiento no comprende ninguna cantidad del catalizador de blanqueamiento. El núcleo del cogranulado puede representar de un 0,5 a un 99 % en peso del cogranulado, preferentemente de un 1 a un 98 % en peso, más preferentemente de un 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o un 60 % en peso a un 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96 o un 97 % en peso del cogranulado. Los ingredientes del núcleo pueden estar presentes en cualquier cantidad y mezcla adecuadas, preferentemente en los

60 intervalos que se definen posteriormente.

(a) Catalizador de blanqueamiento

El núcleo de la partícula granular de la presente invención comprende al menos un catalizador de blanqueamiento

65 que contiene metal, seleccionado preferentemente entre sales de metal de transición o complejos de metal de transición que potencian el blanqueamiento tales como, por ejemplo, sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o

molibdeno o complejos de carbonilo. Se pueden emplear complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode que contienen nitrógeno, así como complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina como los catalizadores de blanqueamiento. Tales catalizadores se describen ampliamente en el estado de la técnica, y los conocen bien los expertos en la materia.

5 En el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.430.243 se desvela un tipo de catalizador de blanqueamiento que contiene metal que es un sistema de catalizador que comprende un catión de metal de transición de actividad catalítica de blanqueamiento definida, tal como cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno, o manganeso, un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica de blanqueamiento, tal como
10 cationes de cinc o aluminio, y un secuestrador que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metal catalítico y auxiliar, en particular ácido etilendiaminotetraacético, etilendiaminotetra(ácido metileno-fosfónico) y las sales solubles en agua de los mismos.

15 Otros tipos de catalizadores de blanqueamiento incluyen los complejos basados en manganeso que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.246.621 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.244.594. Algunos ejemplos preferentes de estos catalizadores incluyen $Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2-(PF_6)_2$ ("MnTACN"), $Mn^{III}_2(\mu O)_1(\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2-(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}(\mu O)_6(1,4,7\text{-triazaciclononano})_4-(ClO_4)_2$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2-(ClO_4)_3$, y las mezclas de los mismos. Véase también el documento de solicitud de Patente Europea EP 549.272. Otros
20 ligandos adecuados para su uso en el presente documento incluyen 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano, y las mezclas de los mismos y las mezclas de nitrato de pentaaminaacetato cobalto (III) y MnTACN.

25 Los catalizadores de blanqueamiento útiles en composiciones de lavado de vajilla automático y composiciones de detergente de polvo concentrado también se pueden usar en la presente invención. Para ejemplos de catalizadores de blanqueamiento adecuados, véanse el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.246.612 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.227.084, o el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.194.416 que enseña complejos mononucleares de manganeso(IV) tales como $Mn(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})(OCH_3)_3-(PF_6)$.

30 Otro tipo más de catalizador de blanqueamiento, como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.114.606, es un complejo soluble en agua de manganeso (II), (III), y/o (IV) con un ligando que es un polihidroxi compuesto que no tiene carboxilato que tiene al menos tres grupos C-OH consecutivos. Los ligandos preferentes incluyen sorbitol, iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitol, adonitol, meso-eritritol, meso-inositol, lactosa, y las mezclas
35 de los mismos.

El documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.114.611 enseña un catalizador de blanqueamiento que comprende un complejo de metales de transición, que incluyen Mn, Co, Fe, o Cu, con un ligando no (macro)cíclico. Dichos ligandos son la fórmula: $R^1R^2N=C-B(R^3)-C=NR^4$, en la que R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 se pueden seleccionar cada uno
40 entre H, y grupos alquilo y arilo sustituidos de un modo tal que cada $R^1-N=C-R^2$ y $R^3-C=N-R^4$ formen un anillo de cinco o seis miembros. Cada anillo puede estar además sustituido. B un grupo formador de puente seleccionado entre O, S, CR^5R^6 , NR^7 y C=O, en los que R^5 , R^6 , y R^7 pueden ser cada uno H, o grupos alquilo, o arilo, incluyendo grupos sustituidos o sin sustituir. Los ligandos preferentes incluyen anillos de piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol, y triazol. Opcionalmente, dichos anillos pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como
45 alquilo, arilo, alcoxi, haluro, y nitro. El ligando 2,2'-bispiridilamina es particularmente preferente. Los catalizadores de blanqueamiento preferentes incluyen complejos de Co, Cu, Mn, Fe, -bispiridilmetano y -bispiridilamina. Los catalizadores muy preferentes incluyen $Co(2,2'\text{-bispiridilamina})Cl_2$, Di(isotiocianato)bispiridilamina-cobalto(II), perclorato de trisdipiridilamina-cobalto(II), $Co(2,2'\text{-bispiridilamina})_2O_2ClO_4$, perclorato de Bis-(2,2'-bispiridilamina) cobre(II), perclorato de tris(di-2-piridilamina) hierro(II), y las mezclas de los mismos.

50 Otros ejemplos incluyen gluconato de Mn, $Mn(CF_3SO_3)_2$, $Co(NH_3)_5Cl$, y Mn dinuclear formando complejos con ligandos tetra-N-dentados y bi-N-dentados, incluyendo $N_4Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}N_4$ ⁺ y $[Bipy_2Mn^{III}(\mu O)_2Mn^{IV}bipy_2]-(ClO_4)_3$.

55 Se emplean de forma particularmente preferente complejos de manganeso en el estado de valencia II, III, IV o V que comprenden preferentemente uno o una pluralidad de ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Se emplean preferentemente ligandos que tienen funciones ganadoras de nitrógeno. A este respecto, es particularmente preferente seleccionar el al menos un catalizador de blanqueamiento entre tal que tiene un grupo 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN) como los ligandos macromoleculares. Los complejos de manganeso preferentes son, por ejemplo, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (MnTACN) y $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc=OC(O)CH₃).

65 Preferentemente, al menos un catalizador de blanqueamiento que contiene metal de la invención es MnTACN.

El catalizador de blanqueamiento puede suponer un 0,01-85 % en peso del núcleo de la partícula, preferentemente está presente en una cantidad de un 0,1-50 % en peso del núcleo, más preferentemente en una cantidad de un 0,2 a un 20 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,8 a un 5 % en peso, y lo más preferentemente de un 1 a un 3 % en peso del núcleo de la partícula.

5

(b) Aglutinante

Se puede usar como aglutinante cualquier compuesto adecuado. Los ejemplos preferentes de aglutinantes adecuados son cargas poliméricas tales como celulosa o derivados de la misma, en particular carboximetil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, y las mezclas de las mismas; y almidón y derivados del mismo. El aglutinante particularmente preferente es carboximetil celulosa (CMC).

10

Otro tipo de aglutinantes adecuados son polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico con otros monómeros ácidos o no iónicos, por ejemplo monómeros olefínicos. Algunos ejemplos de tales copolímeros son copolímeros de ácido (met)acrílico-olefínicos, copolímeros de ácido (met)acrílico-ácido maleico, sin limitarse a los mencionados.

15

Algunos aglutinantes adecuados adicionales son los polímeros que se describen posteriormente como materiales de revestimiento.

20

Además, se puede usar como aglutinante un compuesto de manganeso-aminoácido, tal como los compuestos que se describen en el documento de solicitud de Patente Europea EP3075832. Por compuesto de manganeso-aminoácido, se pretende indicar un compuesto que comprende o consiste en manganeso, preferentemente un ion de manganeso tal como, por ejemplo, Mn (II), que está unido a, asociado a o formando un complejo con al menos un aminoácido individual o al menos un resto de aminoácido que es parte de una proteína.

25

Tal compuesto de manganeso-aminoácido comprende preferentemente sulfato de manganeso, preferentemente un monohidrato de sulfato de manganeso(II) que está unido a, asociado a o rodeado por un resto de aminoácido que es parte de una proteína.

30

La expresión "unido a" se refiere a cualquier tipo de unión química entre el manganeso y el aminoácido o el resto de aminoácido. En particular, se refiere a interacciones iónicas entre las formas iónicas del manganeso y el aminoácido o el resto de aminoácido. La expresión "asociado a" se refiere a interacciones no covalentes entre el manganeso e interacciones, enlaces de H y similares. La expresión "formando un complejo con" se refiere a cualquier tipo de unión con ligando o quelación del manganeso o un ion de manganeso con el aminoácido o el resto de aminoácido.

35

Por "aminoácido individual" se pretende indicar un aminoácido monomérico que no es parte de una proteína. Con "al menos un aminoácido individual" se pretende indicar que más de un aminoácido puede estar unido a o formando un complejo con el manganeso aunque, sin embargo, el aminoácido o aminoácidos son un aminoácido o aminoácidos individuales, no siendo parte los monómeros de una proteína. Los aminoácidos individuales preferentes son aminoácidos alifáticos de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, glicina, alanina, valina, leucina o isoleucina o aminoácidos más hidrófilos tales como, por ejemplo, serina o treonina. Además, también se pueden usar aminoácidos cargados (cargables), tales como lisina, arginina e histidina y, en particular, debido a su carga negativa aspartato y glutamato. Sin embargo, también son adecuados asparagina o glutamina. Se pueden usar los aminoácidos que comprenden azufre cisteína y metionina y los aminoácidos estéricamente restringidos (prolina) y/o aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano) aunque, sin embargo, son menos preferentes. Un aminoácido particular preferente es glicina.

40

45

Por "compuesto de manganeso-aminoácido individual" se hace referencia a un compuesto que comprende manganeso que está unido, asociado a o formando un complejo con un aminoácido individual como se ha especificado anteriormente.

50

En una realización preferente, el manganeso en el compuesto de manganeso-aminoácido individual está unido a, asociado a o formando un complejo con al menos un aminoácido individual mientras que - si está implicado más de un aminoácido - los aminoácidos pueden diferir entre sí. Por ejemplo, el manganeso en un compuesto de manganeso-aminoácido individual podría estar unido a, asociado a o formando un complejo con glicina para formar glicinato de manganeso, mientras que un manganeso adicional en el compuesto de manganeso-aminoácido está unido a, asociado a o formando un complejo con otro aminoácido, por ejemplo aspartato, para formar aspartato de manganeso. Tal mezcla de compuestos de manganeso-aminoácido individual se puede usar de acuerdo con la presente invención.

55

60

Preferentemente, preferentemente un ion, átomo compuesto de manganeso está unido a, asociado a, o formando un complejo con al menos un aminoácido individual. Los compuestos de manganeso preferentes son sales de manganeso(II).

65

En una realización particularmente preferente, el compuesto de manganeso-aminoácido individual se proporciona en

forma de un "glicinato de manganeso", en el que preferentemente un sulfato de manganeso, de forma particularmente preferente sulfato de manganeso(II) está unido a, asociado a o formando un complejo con una glicina. Tales glicinatos de manganeso se conocen hasta la fecha como suplementos dietéticos o ingredientes en alimentos, particularmente en alimentos para animales y como fertilizantes.

Además, el compuesto de manganeso-aminoácido puede ser un proteínato de manganeso, en el que el compuesto de proteínato de manganeso comprende manganeso unido a, asociado a o formando un complejo con al menos un resto de aminoácido individual que es parte de una proteína, tales como los proteínatos de manganeso que se describen en el documento de Patente WO 2005/095570.

Preferentemente, el término "proteína" en el proteínato no se refiere a proteínas catalíticas que dependen del manganeso para su actividad tales como dehidrogenasas, oxidasas, reductasas, transferasas, sintasas, isomerasas, quinasas, liasas, ligasas, ciclasas, peptidasas, hidrolasas, fosfatasas, fosfodiesterasas, carboxilasas, descarboxilasas, catalasas, y superóxido dismutasas que portan un ion de manganeso en su sitio activo. Más preferentemente, el término "proteína" con respecto al proteínato no comprende ninguna enzima funcional. La proteína puede comprender cualquier estructura tridimensional o puede ser un enrollamiento aleatorio.

Preferentemente, en el proteínato de manganeso, al menos un ión, átomo o compuesto de manganeso está unido a, asociado a, contenido en o rodeado por la proteína. Más preferentemente están contenidos al menos dos, de forma particularmente preferente al menos cuatro, iones, átomos o compuestos de manganeso. Los compuestos de manganeso preferentes son sales de manganeso(II).

Un proteínato de manganeso particularmente preferente es un producto denominado "Proteinato di Manganese", disponible en SICIT 2000 S.p.A., Chiampo, Italia. Tales proteínatos de manganeso se conocen como ingredientes en alimento animal, en particular en alimento para ganado, y por su uso como fertilizante.

(c) Activador de blanqueamiento

Los agentes activadores de blanqueamiento que se pueden usar en los cogranulados y las composiciones de limpieza de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tetraacetilendiamina (TAED), nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (NOBS), acetilcaprolactona, N-metilmorfolinio-acetonitrilo y las sales del mismo, 4-(2-decanoil-oxietoxicarbonilo)benzenosulfonato de sodio (DECOBS) y las sales del mismo, sulfonato de lauriloxibencilo (LOBS), sulfonato de iso-lauriloxibencilo (I-LOBS), N-metilmorfolinio-acetonitrilo (MMA), pentaacetilglucosa, compuestos de amonio cuaternario de nitrilo ("nitrilquats"), benzoilcaprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, sulfonato de benzoiloxibencilo (BOBS), benzoato de fenilo (PhBz), sulfonato de decanoiloxibencilo (C10-OBS), benzoilvalerolactama (BZVL), sulfonato de octanoiloxibencilo (C8-OBS), sal de sodio de sulfonato de 4-[N-(nonanoil)aminohezanoiloxi]-bencilo (NACA-OBS), sulfonato de 10-undecenoiloxibencilo (UDOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), ésteres perhidrolizables, enzimas perhidrolíticas combinadas con sustratos hidrolizables por estas enzimas, acetilcaprolactona, acetilcaprolactama (N-acetilhexanoilactama) (por ejemplo, Peractive LAC), N-metilmorfolinio-acetonitrilo y las sales del mismo (tales como Sokalan BMG de BASF).

Preferentemente, se selecciona TAED como activador de blanqueamiento.

Si estuviera presente, el activador de blanqueamiento en el núcleo de la partícula podría representar hasta un 75 % en peso del núcleo de la partícula, por ejemplo en una cantidad de un 0,1 a un 70 % en peso, de un 0,5 a un 60 % en peso, de un 1 a un 50 % en peso o cualquier otra cantidad adecuada.

(B) REVESTIMIENTO

El "revestimiento" de acuerdo con la presente invención es la capa más exterior sobre la superficie de la partícula de granulado, que comprende o consiste en al menos un material de revestimiento soluble en agua como se define posteriormente. El revestimiento cubre el "núcleo" de la partícula de granulado. El revestimiento protege de ese modo el catalizador de blanqueamiento y opcionalmente el activador de blanqueamiento de cualquier contacto con aire u otros ingredientes de las composiciones de limpieza. Es particularmente preferente que el revestimiento no comprenda ninguna cantidad del catalizador de blanqueamiento. El revestimiento puede suponer de un 1 a un 95 % en peso de la partícula granular, esto significa cualquier intervalo de un 1, 2, 3, 4 o un 5 % en peso hasta un 8, 10, 12, 15, 20 o un 25 % en peso, hasta un 30, 35, 40, 45 o un 50 % en peso, o hasta un 55, 60, 65, 75 % en peso o hasta un 95 % en peso de la partícula granular.

Con "revestimiento soluble en agua" se pretende indicar que una capa del material de revestimiento que tiene un grosor de 100 µm se disolverá en agua destilada a 20 °C con agitación en 20 min, preferentemente en 10 min, más preferentemente en 5 min y lo más preferentemente en 2 min. Por lo tanto, debido a la rápida solubilidad del revestimiento, el catalizador se liberará de la partícula de la presente invención en un intervalo de tiempo apropiado. El "revestimiento" puede comprender, además del compuesto soluble en agua, otros ingredientes, por ejemplo al menos un polímero adicional y/o al menos un tensioactivo aunque, sin embargo, ninguna cantidad de catalizador de

blanqueamiento que contiene metal. De ese modo, de acuerdo con la invención, el catalizador de blanqueamiento no está comprendido en el revestimiento exterior de la partícula de granulado y de ese modo no entra en contacto con otros ingredientes del detergente que no sean parte de la partícula siempre que el revestimiento soluble en agua no se disuelva. Los polímeros adecuados para el revestimiento se describen posteriormente en el presente documento.

5 Son particularmente adecuados los polímeros dispersantes, los polímeros formadores de película y los tensioactivos que tienen un punto de fusión de al menos 30 °C o superior.

10 El grosor de la capa de revestimiento es preferentemente al menos 10 nm, más preferentemente al menos 100 nm, incluso más preferentemente al menos 1 µm y lo más preferentemente al menos 10 µm, mientras que el revestimiento es preferentemente como máximo 1 mm, más preferentemente como máximo 800 µm, incluso más preferente como máximo 500 µm y lo más preferentemente como máximo 200 µm.

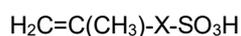
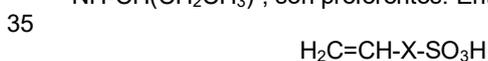
15 Los compuestos solubles en agua preferentes son polímeros orgánicos solubles en agua o compuestos ácidos como se definen posteriormente.

Un tipo de polímero orgánico soluble en agua está representado por (i) copolímeros de PVA y polietilenglicol (PEG). Un tipo adicional de compuestos de revestimiento solubles en agua es (ii) un compuesto ácido, como se define en la reivindicación 1.

20 En una realización preferente, el componente (i) es una mezcla de un copolímero de injerto de alcohol polivinílico-polietilenglicol y alcohol polivinílico, más preferentemente dicho componente (i) comprende o consiste en un copolímero de injerto de alcohol polivinílico-polietilenglicol, alcohol polivinílico y dióxido de silicio. Tal mezcla de componentes está disponible en el mercado como Kollicoat Protect de BASF AG, Ludwigshafen, Alemania.

25 Los ácidos carboxílicos insaturados son ácido acrílico.

30 En el contexto de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, los de fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que R^5 a R^7 , de forma mutuamente independiente, indican -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH, o -COOH, o indican -COOH o -COOR⁴, donde R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X indica un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona entre -(CH₂)_n- donde n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- donde k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂-, y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-, son preferentes. Entre estos monómeros, los de fórmulas



40 HO₃S-X-(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃-H, en la que R⁶ y R⁷, de forma mutuamente independiente, se seleccionan entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, y X indica un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona entre -(CH₂)_n- donde n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- donde k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂-, y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-, son preferentes. De forma particularmente preferente, los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico en este contexto son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y las mezclas de los ácidos mencionados anteriormente o sales solubles en agua de los mismos.

50

Los grupos ácido sulfónico puede estar presentes en los polímeros en una forma total o parcialmente neutralizada. El uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados es preferente.

55 El peso molecular de los sulfo-copolímeros se puede variar con el fin de adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los agentes de lavado de vajilla automático preferentes se caracterizan por que los copolímeros tienen pesos moleculares de 2.000 a 200.000 g mol⁻¹, preferentemente de 4.000 a 25.000 g mol⁻¹, y en particular de 5.000 a 15.000 g mol⁻¹.

60 Un polímero adecuado particular es Accusol™ 588 de Rohm & Haas.

65 El cogranulado de acuerdo con la invención se puede preparar por mezcla del catalizador de blanqueamiento y el aglutinante, granulación de dicha mezcla mediante un método adecuado conocido en la técnica, y revestimiento de dicho gránulo con el material de revestimiento, por ejemplo por aplicación de una solución del material de revestimiento y secado de los gránulos.

INGREDIENTES ADICIONALES de las composiciones de limpieza

La composición o composiciones de limpieza de la presente invención pueden comprender además cualquiera de los ingredientes conocidos en la técnica como ingredientes habituales en las composiciones de limpieza de detergente, en particular en composiciones de lavado de vajilla automático. Tal al menos un ingrediente adicional se selecciona entre el grupo que consiste en, por ejemplo, adyuvantes para detergente, tensioactivos, preferentemente tensioactivos no iónicos y/o aniónicos, polímeros/coadyuvantes para detergente, enzimas, agentes complejantes, agentes blanqueantes, activadores de blanqueamiento, agentes de dispersión, abrillantadores ópticos, estabilizantes, colorantes, odorantes, agentes antirredeposición, agentes anticorrosión, agentes de formación de comprimidos, disgregantes, agentes de protección de plata, colorantes, y perfumes, sin ninguna restricción.

Además, se podrían incluir todos los ingredientes opcionales conocidos en el estado de la técnica que son eficaces o utilizables en las composiciones de detergente, en particular en composiciones de lavado de vajilla automático.

Dichos ingredientes adicionales no son limitantes en la presente invención.

Los siguientes ingredientes adicionales se pueden incluir en una composición de limpieza de la presente invención, o pueden ser ingredientes de una composición de detergente combinada con dicha partícula de granulado de la presente invención.

ADYUVANTE PARA DETERGENTE O ADYUVANTES PARA DETERGENTE, COADYUVANTE PARA DETERGENTE O COADYUVANTES PARA DETERGENTE, AGENTES COMPLEJANTES

La composición de la presente invención comprende preferentemente uno o más adyuvantes para detergente como al menos un ingrediente adicional.

Las funciones principales de los adyuvantes para detergente son ablandar el agua de lavado, para proporcionar alcalinidad y una capacidad de tamponamiento al líquido de lavado y para tener una función antirredeposición o de dispersión en la composición de limpieza. Las propiedades físicas de la composición de limpieza también dependen de los adyuvantes para detergente que se usan.

Para controlar el pH de la composición, así como su dureza mineral, se pueden incorporar a la composición adyuvantes para detergente inorgánicos así como orgánicos. Además, estos adyuvantes para detergente pueden ayudar a la retirada de la suciedad formada por partículas. Si estuviera presente en la composición de acuerdo con la presente invención, el adyuvante para detergente o la mezcla de adyuvantes para detergente estará presente preferentemente en una cantidad de un 0,1 a un 90 % en peso, preferentemente en una cantidad de un 5-80 % en peso, más preferentemente en una cantidad de un 8-70 % en peso, e incluso más preferentemente en una cantidad de un 10-50 % en peso, basado en la composición en su totalidad.

Incluidos entre los adyuvantes para detergente en este contexto se encuentran, en particular, los silicatos, aluminosilicatos, carbonatos, sulfatos, coadyuvantes para detergente orgánicos, y - en los casos en los que no existe ningún perjuicio medioambiental frente a su uso - también los fosfatos. Tales adyuvantes para detergente de fosfato incluyen sales alcalinas, de amonio o de alcanolamonio de polifosfatos, incluyendo tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos. En una realización, la composición de la presente invención comprende menos de un 5 % en peso de un adyuvante para detergente de polifosfato, basado en la composición en su conjunto.

Entre la pluralidad de fosfatos obtenibles en el mercado, los fosfatos de metales alcalinos tienen la mayor importancia para los agentes de acuerdo con la presente invención, con particular preferencia por el trifosfato de pentasodio $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) respectivamente, trifosfato de pentapotasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio).

Si se usan polifosfatos, la proporción en peso del fosfato en términos del peso total de la composición de limpieza es preferentemente de un 1 a un 70 % en peso, más preferentemente de un 10 a un 60 % en peso, y lo más preferentemente de un 20 a un 50 % en peso.

Además, o en lugar de, un adyuvante para detergente inorgánico, la composición de la presente invención puede comprender también un adyuvante para detergente de detergente orgánico, incluyendo adyuvantes para detergente de policarboxilato en forma del ácido o una sal, incluyendo sales de metales alcalinos tales como sales de potasio, sodio y litio.

El grupo de adyuvantes para detergente preferentes incluye en particular los citratos así como los carbonatos y los coadyuvantes para detergente orgánicos. El término "citrató" incluye por la presente tanto ácido cítrico como sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos.

El carbonato o carbonatos y/o el hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente el carbonato o carbonatos de metales alcalinos, de forma particularmente preferente carbonato de sodio, se añaden de forma

particularmente preferente en cantidades de un 5 a un 70 % en peso, preferentemente de un 10 a un 40 % en peso y especialmente de un 15 a un 60 % en peso, cada uno con respecto al peso del agente de lavado de vajilla.

5 Se pueden mencionar particularmente policarboxilato/ácidos policarboxílicos y fosfonatos como los coadyuvantes para detergente orgánicos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

10 Algunos adyuvantes para detergente orgánicos útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden usar en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose en este contexto que los ácidos policarboxílicos son ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Estos incluyen, por ejemplo, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, azúcares ácidos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitriloacético (NTA) y las mezclas de los mismos. Además del efecto adyuvante para detergente, los ácidos libres también tienen por lo general la propiedad de un componente de acidificación y por lo tanto también sirven para estabilizar un pH relativamente bajo y suave de los agentes de la invención. A este respecto, se han de mencionar particularmente ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

20 Algunas sustancias de adyuvante para detergente orgánico utilizables son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose "ácidos policarboxílicos" como los ácidos carboxílicos que portan más de una función. Estos son, por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, azúcares ácidos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitriloacético (NTA), siempre que tal uso no tenga objeciones por razones medioambientales, así como las mezclas de los mismos. Los ácidos libres también poseen por lo general, además de su efecto adyuvante para detergente, la propiedad de un componente de acidificación, y de ese modo también sirven para establecer un pH menor y más suave para los agentes de lavado o limpieza. En este contexto se enumeran, en particular, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico, y las mezclas de los mismos.

Se usan el ácido cítrico o las sales de ácido cítrico con particular preferencia como sustancia potenciadora.

30 Una sustancia potenciadora particularmente preferente adicional es el ácido metilglicinadiacético (MGDA). De acuerdo con la invención, es particularmente preferente añadir MGDA como al menos un adyuvante para detergente/agente complejante a la composición.

35 También son adecuados como adyuvantes para detergente los policarboxilatos poliméricos; estos son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol o los derivados de los mismos.

40 El peso molecular indicado para los policarboxilatos poliméricos son en el presente documento los pesos moleculares promedio en peso Mw de la respectiva forma ácida que se determinaron en principio por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), usándose un detector UV. La medición se llevó a cabo frente a un estándar de ácido poliacrílico externo que produce valores de peso molecular reales debido a su afinidad estructural con los polímeros que se investigan.

45 Algunos polímeros adecuados son, en particular, poliacrilatos que tienen preferentemente un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. A su vez, de este grupo, los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol y de forma particularmente preferente de 3.000 a 5.000 g/mol, pueden ser preferentes debido a su solubilidad superior.

50 También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Se ha descubierto que son particularmente adecuados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen de un 50 a un 90 % en peso de ácido acrílico y de un 50 a un 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, basado en ácidos libres, es igual a, en general, de 2.000 a 70.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 50.000 g/mol, y en particular de 30.000 a 40.000 g/mol.

55 Los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina, son coadyuvantes para detergente adecuados adicionales. Se podría usar etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS), preferentemente en forma de sus sales de sodio o magnesio. También son preferentes en este contexto disuccinatos de glicerol y trisuccinatos de glicerol.

60 Con el fin de mejorar el rendimiento de limpieza y/o ajustar la viscosidad, los agentes de limpieza líquidos pueden contener al menos un polímero modificado hidrófobamente, preferentemente un polímero modificado hidrófobamente que contiene grupos ácido carboxílico, siendo la cantidad en peso del polímero modificado hidrófobamente en términos del peso total del agente de limpieza preferentemente de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente entre un 0,2 y un 8,0 % en peso, y en particular de un 0,4 a un 6,0 % en peso.

65 Complementando los adyuvantes para detergente que se han descrito anteriormente, pueden estar contenidos en el

agente de limpieza polímeros que tienen actividad limpiadora. La proporción en peso de los polímeros que tienen actividad limpiadora en términos del peso total de los agentes de limpieza automática de acuerdo con la presente invención es preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 1,0 a un 15 % en peso, y en particular de un 2,0 a un 12 % en peso.

5 Uno de los polímeros preferentes que proporciona actividad limpiadora son los polímeros ácidos que contienen grupos ácido sulfónico que se han descrito anteriormente para el revestimiento del núcleo de los coagulados de la invención.

10 La proporción en peso de los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico en términos del peso total de agentes limpiadores de acuerdo con la presente invención es preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, preferentemente de un 1,0 a un 12 % en peso, y en particular de un 2,0 a un 10 % en peso.

15 Los coadyuvantes para detergente orgánicos que se pueden enumerar son, en particular, policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrina o coadyuvantes para detergente orgánicos adicionales.

AGENTES COMPLEJANTES

20 Un ingrediente preferente adicional de las composiciones de limpieza es al menos un agente complejante. La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes complejantes como al menos un ingrediente adicional.

25 Los agentes complejantes se usan habitualmente como coadyuvantes para detergente para ayudar al rendimiento de los adyuvantes para detergente.

Una función de los agentes complejantes es capturar iones metálicos traza tales como Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II). Estos iones pueden interferir con o alterar ciertos procesos del detergente en la máquina de lavado tal como, por ejemplo, el rendimiento de blanqueamiento.

30 El agente o agentes complejantes que se conoce que se usan en composiciones de detergente incluyen, pero no se limitan a ácido S,S-etilendiamina-N,N'-disuccínico (S,S-EDDS), ácido etilendiaminatetraacético (EDTA), dietilentriamina penta(metilenfosfonato) (DETPMP), ácido nitrilotriacético (NTA), etanol diglicina (EDG), ácido imino disuccínico (IDS), ácido metilglicina diacético (MGDA), ácido dietilentriamina pentaacético (DTPA), ácido etilendiamina dihidroxifenilo acético (EDDHA), ácido N-(hidroxietil) etilendiamina triacético (HEDTA), ácido hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido fítico, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), aminoetil etanolamina (AEEA), ácido glutámico ácido N,N-diacético (GLDA), ácido 1,3-propilendiamina tetraacético (PDTA), ácido glucoheptónico, ácido dipicolínico, etilendiamina tetra(ácido metilfosfónico) (EDTMPA), ácido 2-hidroxietiliminodiacético (HEIDA) o las sales solubles en agua de los mismos o las mezclas de los mismos.

Además, los fosfonatos son agentes complejantes preferentes. Los fosfonatos útiles incluyen, además de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, un número de compuestos diferentes tales como, por ejemplo, dietilentriaminapenta(ácido metilfosfónico) (DTPMP). Son preferentes los hidroxialcano o aminoalcanofosfonatos en la presente Solicitud. Entre los hidroxialcanofosfonatos, 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como coadyuvante para detergente. Se usa preferentemente en forma de una sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de forma neutra y la sal de tetrasodio de forma alcalina (pH 9). Algunos aminoalcanofosfonatos adecuados son, por ejemplo etilendiaminatetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminapentametilenfosfonato (DTPMP), así como los homólogos superiores de los mismos. Se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo en forma de la sal de hexasodio de EDTMP respectivamente, en forma de una sal de hepta y octasodio de DTPMP. De la clase de los fosfonatos, HEDP se usa preferentemente como adyuvante para detergente. Los aminoalcanofosfonatos poseen además una pronunciada capacidad para unirse a los metales pesados. Por lo tanto, puede ser preferente, en particular si los agentes también contienen blanqueadores, usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados anteriormente.

Son particularmente preferentes uno o más fosfonatos del grupo de

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o las sales del mismo,
- 60 b) etilendiaminatetra(ácido metilfosfónico) (EDTMP) y/o las sales del mismo,
- c) dietilentriaminopenta(ácido metilfosfónico) (DTPMP) y/o las sales del mismo,
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o las sales del mismo,
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o las sales del mismo,
- i) hexametilendiaminatetra(ácido metilfosfónico) (HDTMP) y/o las sales del mismo,
- 65 g) nitrilotri(ácido metilfosfónico) (NTMP) y/o las sales del mismo.

Son particularmente preferentes las composiciones de lavado o limpieza que contienen ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o dietilentriaminopenta(ácido metilfosfónico) (DTPMP) como fosfonatos.

5 Las composiciones de limpieza de acuerdo con la presente invención pueden contener, por supuesto, dos o más fosfonatos diferentes.

10 Las composiciones de limpieza preferentes pueden contener al menos un agente complejante del grupo anterior en términos del peso total del agente de limpieza en un intervalo de un 0,01 a un 8,0 % en peso, preferentemente de un 0,02 a un 5,0 % en peso, y en particular de un 0,05 a un 3,0 % en peso.

15 Los adyuvantes para detergente y los coadyuvantes para detergente se pueden añadir generalmente a la composición en forma de ácido, en forma neutralizada o en forma parcialmente neutralizada. Cuando se usan en una forma parcial o totalmente neutralizada son preferentes las sales de metales alcalinos, tales como sodio, potasio y litio o las sales de amonio.

TENSIOACTIVOS

20 La composición de limpieza de la presente invención comprende preferentemente uno o más tensioactivos como al menos un ingrediente adicional. Dichos tensioactivos se pueden seleccionar entre tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros aunque, sin embargo, son preferentemente aniónicos y/o no iónicos.

Las funciones principales de los tensioactivos son cambiar la tensión superficial, dispersión, control de espuma y modificación de superficie.

25 Un tipo especial de tensioactivos que se usa en las composiciones de limpieza de lavado de vajilla automático es un tensioactivo de "arrastre". Un tensioactivo de "arrastre" tiene la propiedad de que cierta cantidad del tensioactivo usado permanece en la máquina después de los ciclos de aclarado para dar un rendimiento durante el ciclo de aclarado final y la fase de secado (opcional) del ciclo de lavado completo de la máquina de lavado de vajilla. Este tipo de tensioactivo se describe con más detalle en el documento de Patente EP 1 524 313.

30 Para composiciones de limpieza de lavavajillas automático se usan habitualmente tensioactivos no iónicos y tensioactivos Gemini. Los grupos alcoxi consisten en su mayor parte en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o las combinaciones de los mismos. También se conocen tensioactivos anfóteros que se usan en composiciones de detergente de lavavajillas automático.

35 También se pueden usar tensioactivos de poliglucósido de alquilo en las composiciones de limpieza de lavavajillas automático, preferentemente en forma de baja espuma.

40 Algunos ejemplos del posible tensioactivo como al menos un ingrediente adicional se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos así como anfóteros y, preferentemente, se pueden seleccionar entre el grupo de tensioactivos aniónicos o no iónicos o las mezclas de los mismos. Más preferentemente, la composición de la presente invención comprende una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos. Si estuvieran presentes los tensioactivos en la composición de la presente invención, su cantidad puede estar preferentemente en el intervalo de un 0,1 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, incluso más preferentemente de un 1,5 a un 25 % en peso, incluso más preferentemente de un 1,5 a un 20 % en peso, y lo más preferentemente de un 1,5 a un 15 % en peso, basado en la composición en su totalidad. Preferentemente, la composición comprende al menos un tensioactivo no iónico y opcionalmente al menos un tensioactivo aniónico, en la que la proporción de la cantidad combinada de tensioactivos aniónicos con respecto a la cantidad de tensioactivos no iónicos es preferentemente mayor de 1:1 y más preferentemente está en el intervalo de 1,1:1 a 5:1.

55 Algunos tensioactivos aniónicos adecuados que se usan en detergentes, en particular en combinación con enzimas, se conocen bien en el estado de la técnica e incluyen, por ejemplo, ácidos alquilbencenosulfónicos o las sales de los mismos y ácidos alquilsulfónicos o las sales de los mismos.

60 Algunos tensioactivos aniónicos alquilbencenosulfónicos o alquilsulfónicos incluyen en particular alquilbencenosulfonatos C₅-C₂₀, preferentemente C₁₀-C₁₆, incluso más preferentemente C₁₁-C₁₃, en particular alquilbencenosulfonatos lineales (LAS), alquiléstersulfonatos, alquenosulfonatos primarios o secundarios, ácidos policarboxílicos sulfonados y cualquier mezcla de los mismos. También se pueden usar alquil éter sulfonatos.

65 Los tensioactivos preferentes adicionales son tensioactivos no iónicos de baja espuma. Los agentes de lavado o limpieza, en particular los agentes de limpieza para lavado de vajilla y entre estos preferentemente para lavavajillas automáticos, son especialmente preferentes cuando comprenden tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Los tensioactivos no iónicos preferentes son alcoholes alcoxilados, de forma ventajosa etoxilados, particularmente primarios, que contienen de 8 a 18 átomos de carbono y, en promedio, de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en el que el grupo alcohol puede ser lineal o, preferentemente, ramificado con metilo

en la posición 2 o puede contener, por ejemplo, restos lineales y ramificados con metilo en la forma de mezclas presentes por lo general en los restos de alcohol Oxo. Sin embargo, son particularmente preferentes etoxilatos de alcoholes con grupos lineales de alcoholes de origen natural con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, alcohol de coco, palma, sebo o alcohol oleico, y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferentes a modo de ejemplo incluyen alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO o 7 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y las mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación enumerados constituyen valores en promedio estadísticos que pueden ser números enteros o fraccionarios para un producto específico. Los etoxilatos de alcohol preferentes tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también se pueden usar alcoholes grasos con más de 12 EO. Algunos ejemplos de estos son alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 100 EO.

Por lo tanto, el tensioactivo o tensioactivos no iónicos etoxilados preparados a partir de monohidroxi alcanos C₆₋₂₀ o alquiflenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₂₋₂₀ y más de 12 moles, preferentemente más de 12 moles y especialmente más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, se usan con particular preferencia. Un tensioactivo no iónico particularmente preferente se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de 10 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈, y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y más preferentemente al menos 20 moles de óxido de etileno. De estos tensioactivos no iónicos, los denominados etoxilatos de intervalo estrecho son particularmente preferentes.

Además, el tensioactivo o tensioactivos que comprenden uno o más alcoholes grasos de sebo con 20 a 30 EO junto con un desespumante de silicona se usan de forma particularmente preferente.

Algunos ejemplos de tensioactivos preferentes se seleccionan entre un grupo que consiste en tensioactivos gemini con una Cadena C corta (C8-C12) como espaciador y dos veces 5-40 grupos EO como grupos de cabecera hidrófilos (por ejemplo, Dehypon GRA, Dehypon E 127, Genapol EC 50, Genapol EC 65) y el tensioactivo de arrastre de Cadena larga (C12-22) altamente etoxilado (20-100 EO) de los tipos Lutensol AT.

Además, todos los tensioactivos conocidos habitualmente que se usan en las composiciones de limpieza pueden ser parte de la composición, esto incluye todos los tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros conocidos en la técnica. La presente invención no se limita a ninguno de los tensioactivos usados habitualmente en las composiciones de lavado de vajilla automático.

35 AGENTE O AGENTES DE BLANQUEAMIENTO

La composición de la presente invención comprende preferentemente uno o más agentes de blanqueamiento como al menos un ingrediente adicional.

Los agentes de blanqueamiento se pueden usar en una composición de limpieza solos o en combinación con un activador de blanqueamiento y/o un catalizador de blanqueamiento. La función del agente de blanqueamiento es la retirada de las manchas blanqueables y conseguir una eficacia antibacteriana en la carga y el interior de la máquina de lavado (de vajilla).

Algunos agentes de blanqueamiento que se pueden usar en las composiciones de detergente incluyen, pero no se limitan a, compuestos de cloro activo, compuestos de peróxido inorgánico y perácidos orgánicos. Algunos ejemplos son percarbonato de sodio, monohidrato de perborato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio, peróxido de hidrógeno, compuestos basados en peróxido de hidrógeno, persulfatos, peroximonosulfato, peroxodisulfato, ácido ε-ftalimido-peroxi-caproico, peróxido de benzoilo, hipoclorito de sodio, dicloroisocianurato de sodio, etc., así como las mezclas de los mismos. Se selecciona al menos un agente de blanqueamiento de agentes de blanqueamiento inorgánicos, preferentemente de perborato de sodio o percarbonato de sodio o una mezcla de los mismos.

La proporción en peso del agente de blanqueamiento en términos del peso total de la composición de limpieza es preferentemente de un 1 a un 40 % en peso, más preferentemente de un 2 a un 30 % en peso, y lo más preferentemente de un 3 a un 20 % en peso.

55 AGENTE O AGENTES ANTIRREDEPOSICIÓN

La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes antirredeposición como al menos un ingrediente adicional.

La función principal de los agentes antirredeposición es la de prevenir que la suciedad se deposite nuevamente en el sustrato de lavado cuando un licor de lavado proporciona insuficiente capacidad antirredeposición de la suciedad.

El agente o agentes antirredeposición pueden proporcionar su efecto al ser adsorbidos irreversible o reversiblemente en las partículas de suciedad o en el sustrato. De ese modo, la suciedad se dispersa mejor en el licor de lavado y el sustrato está ocupado con un agente o agentes antirredeposición en los lugares en los que se podría volver a

depositar la suciedad.

El agente o agentes antirredeposición que se conoce que se usan en las composiciones de detergente incluyen, pero no se limitan a, carboximetil celulosa, copolímero de poliéster-PEG, polímeros basados en polivinilpirrolidona, etc.

AGENTE O AGENTES ANTICORROSIÓN

La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes anticorrosión como un ingrediente adicional.

La función principal de los agentes anticorrosión es minimizar la cantidad de daño material causado en el vidrio y el metal durante el lavado de vajilla automático.

La corrosión del vidrio se produce debido a que se disuelven iones metálicos fuera de la superficie del vidrio. Esto se produce de forma más exhaustiva cuando se usa agua corriente blanda para la limpieza. En este caso, los adyuvantes para detergente y los agentes complejantes solo se pueden unir a una cantidad determinada de iones de dureza del agua corriente y a continuación extraen metales (alcalinotérreos) de la superficie del vidrio. También tiene influencia para la corrosión del vidrio la temperatura de lavado, la calidad del vidrio y la duración del programa de lavado.

La corrosión del vidrio se hace visible en líneas de color blanco o manchas de color blanco en la superficie del vidrio. El daño de la corrosión del vidrio se puede reparar reemplazando el ion metálico extraído aunque, sin embargo, preferentemente la cristalería se puede proteger frente a la corrosión del vidrio.

La corrosión metálica se produce en numerosos casos cuando están presentes óxido, sulfuro y/o cloruros en el líquido de lavado, que normalmente es una mezcla de agua corriente, suciedad y una composición de limpieza. Los aniones reaccionan con el metal o la superficie de aleación de metal de los artículos que están contenidos en la máquina de lavado de vajilla. En el caso de plata, las sales de plata que se forman dan una decoloración de la superficie de metal de plata que se vuelve visible después de uno o más ciclos de limpieza en una máquina de lavado de vajilla automático.

La aparición de corrosión metálica se puede ralentizar o inhibir mediante el uso de ingredientes de detergente que proporcionan el metal con una película protectora o ingredientes que forman compuestos con el óxido, sulfuro y/o cloruros para prevenir que reaccionen con la superficie del metal.

La película protectora se puede formar debido a que el ingrediente inhibidor se puede volver insoluble en la superficie de metal o aleación de metal, o debido a la adsorción en la superficie por ayuda de los pares de electrones libres de átomos donadores (tales como N, S, O, P). Los metales pueden ser plata, cobre, acero inoxidable, hierro etc.

Los tipos de agentes anticorrosión que se usan a menudo en las composiciones de detergente y que se describen en la bibliografía incluyen, pero no se limitan a, compuestos basados en triazol (tales como tolitriazol y 1,2,3-benzotriazol), polímeros con afinidad para unirse a las superficies del vidrio, oxidantes fuertes (tales como permanganato), cistina (como protector de plata), silicatos, sales metálicas orgánicas o inorgánicas, o sales metálicas de biopolímeros. El metal de estas sales metálicas se puede seleccionar entre el grupo del aluminio, estroncio, bario, titanio, circonio, manganeso, lantano, bismuto, cinc, en el que los dos últimos son los empleados más habitualmente para la prevención de la corrosión del vidrio. Los compuestos adicionales que se añaden, por ejemplo, son los compuestos de manganeso que se describen, por ejemplo, en el documento de Patente WO2005/095570.

AGENTES PROTECTORES DE PLATA

La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes protectores de plata como un ingrediente adicional.

Se han descrito diversos agentes protectores de plata que reducen la corrosión de la plata en la bibliografía de patente. El documento de Patente Británica GB 1131738 desvela agentes de lavado de vajilla que usan benzotriazoles como inhibidor de la corrosión de la plata. Los benzotriazoles en el contexto de la protección frente a la corrosión de la plata también se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 2.549.539 y los documentos de Patente Europea EP 135 226 y EP 135 227.

Otro grupo de compuestos usados como agentes frente a la protección de la corrosión de la plata comprende sales de manganeso o compuestos de complejos de manganeso. El documento de Patente Alemana número DE 4315397 desvela compuestos redox orgánicos e inorgánicos que contienen compuestos de manganeso(II), por ejemplo sulfato de manganeso(II), acetoacetato de manganeso(II) y acetilacetato de manganeso(II). Estos compuestos de

manganeso de valencia baja tienen preferentemente que revestirse antes de su uso en las composiciones de limpieza que contienen agentes blanqueantes con el fin de evitar su oxidación o descomposición durante el almacenamiento. El documento de Patente EP 530 870 A1 desvela complejos dinucleares de manganeso en composiciones de lavado de vajilla a máquina, en las que el manganeso está en el estado de oxidación III o IV. El documento de Patente EP 697 035 A1 describe composiciones de lavado de vajilla automático que comprenden sales de metales y/o complejos de metales al menos parcialmente solubles en agua que comprenden sales o complejos de manganeso.

Algunos ejemplos de inhibidores de la corrosión o adyuvantes antiempañado adicionales son aceites de parafina, por lo general un hidrocarburo alifático principalmente ramificado que tiene un número de átomos de carbono en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50; el aceite de parafina preferente se selecciona entre especies C 25-45 principalmente ramificadas con una proporción de hidrocarburos cíclicos con respecto a no cíclicos de aproximadamente 32:68. Un aceite de parafina que cumple esas características se comercializa por Wintershall, Salzbergen, Alemania, con el nombre comercial WINOG 70. Cuando están presentes, tales materiales de protección se incorporan preferentemente a niveles bajos, por ejemplo, de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de la composición de lavado de vajilla automático.

Otros compuestos inhibidores de la corrosión incluyen benzotriazol, toliotriazol y compuestos comparables; mercaptanos o tioles incluyendo tionaftol y tioantranol; y sales de ácidos grasos de aluminio finamente divididas, tales como triestearato de aluminio. El formulador reconocerá que tales materiales se usarán generalmente de forma juiciosa y en cantidades limitadas de forma que se evite cualquier tendencia a producir manchas o películas en la cristalería o a comprometer la acción de blanqueamiento de las composiciones. Por esta razón, los antiempañado de mercaptano son muy reactivos con el blanqueante y en particular se evitan preferentemente ácidos carboxílicos grasos comunes que precipitan con calcio.

COLORANTES

La composición de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más colorantes como al menos un ingrediente adicional. El colorante se usa para dar color al detergente, a partes del detergente o a motas en el detergente. Esto debería hacer el producto más atractivo para el consumidor.

Los colorantes que se usan en las composiciones de limpieza incluyen, pero no se limitan a, amarillo Nylosan N-7GL, flavina brillante Sanolin 8GZ, amarillo Sanolin BG, amarillo quinolina Vitasyn 70, tartrazina Vitasyn X90, amarillo Puricolor AYE23, amarillo Basacid 232, amarillo Vibracolor AYE17, Simacid Eosine Y, rojo Puricolor ARE27, rojo Puricolor ARE14, rojo Vibracolor ARE18, rojo Vibracolor ARE52, rojo Vibracolor SRE3, rojo Basacid 316, Ponceau SX, azul Iragon DBL86, azul Sanolin EHRL, azul turquesa Sanolin FBL, azul Basacid 750, azul Iragon ABL80, azul Vitasyn AE90, azul Basacid 755, azul patentado Vitasyn V 8501, verde Vibracolor AGR25. Estos colorantes están disponibles en las compañías Clariant o BASF.

PERFUMES

La composición de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más perfumes como al menos un ingrediente adicional. El perfume se añade a la composición de limpieza para mejorar las propiedades sensoriales del producto o de la carga de la máquina después de la limpieza.

El perfume se puede añadir a la composición de limpieza en forma de un líquido, una pasta o en forma de un cogranulado con un material de vehículo para el perfume. Para mejorar la estabilidad del perfume se puede usar una forma encapsulada o como un complejo tal como, por ejemplo, un complejo de perfume-ciclodextrina.

También se pueden aplicar perfumes que tienen un efecto desodorante. Tales perfumes o materiales de partida encapsulan los malos olores uniéndose a sus grupos de azufre.

La composición puede comprender además otros ingredientes que permitan un rendimiento deseado como conocen los expertos en la materia sin limitar la invención.

En una realización particularmente preferente de la invención, una composición de limpieza comprende un 0,01-10 % en peso de partículas de granulado que comprenden un núcleo y un revestimiento, en la que el núcleo comprende al menos un catalizador de blanqueamiento que contiene metal y al menos un aglutinante y opcionalmente un activador de blanqueamiento y el revestimiento comprende al menos un compuesto de revestimiento soluble en agua, en la que al menos un 2 % en peso de los ingredientes del núcleo está representado por el catalizador de blanqueamiento que contiene metal y el aglutinante, dicha composición de limpieza comprende además un 1-40 % en peso de percarbonato de sodio o perborato de sodio, un 0,1-10 % en peso de tensioactivo no iónico de baja formación de espuma, un 0,1-80 % en peso de adyuvante para detergente y opcionalmente un 0,1-20 % en peso de polímero que comprende ácido sulfónico (% en peso basado en la composición de limpieza en su totalidad).

En una realización preferente de la invención la composición de limpieza es una composición de lavado de vajilla, preferentemente una composición de lavado de vajilla automático.

5 En un aspecto adicional la invención proporciona un método para limpiar utensilios de mesa, cristalería, vajilla, utensilios de cocina, cubiertos y/o cubertería en un aparato de lavado de vajilla automático, comprendiendo dicho método tratar los utensilios de mesa sucios en un lavavajillas automático con una composición de limpieza de acuerdo con la presente invención o una solución que comprende dicha composición de limpieza.

10 En un aspecto adicional de la invención, dichas partículas granulares se usan en una composición de limpieza, preferentemente dicha composición de limpieza se usa para lavado de vajilla.

Ejemplos

15 Se revistieron cogranulados que comprenden un 5 % en peso de MnTACN, un 25 % en peso de CMC y un 70 % en peso de TAED como se define en la Tabla 1. Después de almacenamiento como se muestra en la Tabla 1 el granulado se añadió a una composición de lavado de vajilla automático que comprende adyuvante para detergente, percarbonato, tensioactivo no iónico y copolímero que comprende ácido sulfónico, y el rendimiento de limpieza se sometió a ensayo y se puntuó (% de limpieza) con 100 g de lastre de suciedad (té negro).

20 Tabla 1: Rendimiento de blanqueamiento de composiciones de detergente que comprenden los cogranulados de acuerdo con la invención (en %)

Granulado revestido con	Tiempo de almacenamiento en semanas (0 semanas = 1 a 3 días)		
	0	4	12
Granulado sin revestir	70	25	28
10 % de ácido cítrico	65	40	40
20 % de ácido cítrico	68	41	40
30 % de ácido cítrico	73	40	39
40 % de ácido cítrico	70	41	40
10 % de manitol (ejemplo comparativo)	80	46	43
20 % de manitol (ejemplo comparativo)	80	48	42
30 % de manitol (ejemplo comparativo)	80	48	45
40 % de manitol (ejemplo comparativo)	80	49	45
10 % de Kollicoat Protect (1)	75	62	70
20 % de Kollicoat Protect (1)	78	64	70
20 % de Accusol 588 (2)	98	80	78
20 % de citrato sódico	85	80	75
10 % de ácido cítrico 10 % de citrato de Na	78	75	70
(1) Kollicoat Protect (BASF): copolímeros de PVA y polietilenglicol (PEG)			
(2) Accusol 588 (Rohm & Haas): copolímero de ácido sulfónico/ácido acrílico			

REIVINDICACIONES

1. Cogranulado que comprende

5 (A) un núcleo que comprende o consiste en:

- 10 a) al menos un catalizador de blanqueamiento que contiene metal;
 b) al menos un aglutinante, seleccionado preferentemente entre polímeros celulósicos, seleccionado más preferentemente entre carboximetil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, y las mezclas de las mismas;
 c) opcionalmente al menos un activador de blanqueamiento; y

(B) un revestimiento que comprende o consiste en:

15 al menos uno de los componentes seleccionados entre un componente ácido, seleccionado entre copolímeros de ácido acrílico y ácido sulfónico, citrato, ácido cítrico/citrato y las mezclas de los mismos, o copolímeros de PVA y polietilenglicol (PEG).

20 2. Cogranulado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende al menos un copolímero que comprende monómeros de ácido acrílico y de ácido sulfónico, o citrato.

25 3. Cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el al menos un catalizador de blanqueamiento se selecciona entre catalizadores de blanqueamiento que contienen manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio o vanadio; preferentemente el catalizador de blanqueamiento se selecciona entre sales de manganeso y/o complejos de manganeso, más preferentemente el catalizador de blanqueamiento es MnTACN.

30 4. Cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además: al menos un componente adicional seleccionado entre estabilizantes, adyuvantes de aclarado, agentes fluorescentes, tensioactivos, pigmentos, colorantes, supresores de espuma, adyuvantes para detergente, perfumes, enzimas, agentes de protección de plata, aditivos antiempañado, agentes anticorrosión en el núcleo o en el revestimiento, preferentemente en el núcleo.

35 5. Cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición comprende un activador de blanqueamiento c).

40 6. Cogranulado de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el al menos un activador de blanqueamiento se selecciona entre tetraacetiletilendiamina (TAED), nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (NOBS), acetilcaprolactona, N-metilmorfolinio-acetonitrilo y las sales del mismo, 4-(2-decanoil-oxietoxicarbonilo)oxi)benzenosulfonato de sodio (DECOBS) y las sales del mismo, sulfonato de lauriloxibencilo (LOBS), sulfonato de iso-lauriloxibencilo (I-LOBS), N-metilmorfolinio-acetonitrilo (MMA), pentaacetilglucosa, compuestos de amonio cuaternario de nitrilo ("nitrilquats"), benzoilcaprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, sulfonato de benzoiloxibencilo (BOBS), benzoato de fenilo (PhBz), sulfonato de decanoiloxibencilo (C10-OBS), benzoilvalerolactama (BZVL), sulfonato de octanoiloxibencilo (C8-OBS), sal de sodio de sulfonato de 4-[N-(nonanoil)amino]hexanoiloxi]bencilo (NACA-OBS), sulfonato de 10-undecenoiloxibencilo (UDOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), ésteres perhidrolizables, enzimas perhidrolíticas combinadas con sustratos hidrolizables por estas enzimas, acetilcaprolactona, acetilcaprolactama (N-acetilhexanolactama), N-metilmorfolinio-acetonitrilo y las sales del mismo, preferentemente el activador de blanqueamiento es TAED.

50 7. Cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el núcleo comprende

- 55 a) MnTACN,
 b) carboximetil celulosa, y
 c) opcionalmente TAED.

8. Cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el cogranulado comprende además:

d) un compuesto de aminoácido que contiene metal.

60 9. Composición de detergente que comprende el cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Composición de detergente que comprende:

65 0,01-10 % en peso de un cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
 1-50 % en peso de al menos un tensioactivo aniónico y/o no iónico

- 0-50 % en peso de un tensioactivo catiónico
- 0-50 % en peso de agente alcalinizante,
- 1-50 % en peso de al menos un agente blanqueador,
- 0,1-80 % en peso de un adyuvante para detergente, preferentemente citrato
- 5 0-50 % en peso de polímero que contiene grupos ácido sulfónico
- 0-20 % en peso de agente anticorrosión
- 0-20 % en peso de agente protector de plata
- 0-20 % en peso de componentes opcionales adicionales que incluyen agentes de fluorescencia, abrillantadores, enzimas, perfumes.
- 10 11. Composición de detergente de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizada por que** es una composición de limpieza, preferentemente una composición de limpieza de lavado de vajilla.
- 15 12. Método para limpiar la vajilla en un proceso de lavado de vajilla automático, en donde el método comprende: tratar los platos y la vajilla sucios en un lavavajillas automático con la composición de limpieza de acuerdo con la reivindicación 11 o una solución que comprende dicha composición.
- 20 13. Uso de un cogranulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una composición de limpieza, preferentemente en una composición para lavado de vajilla automático.
- 14. Método de producción del cogranulado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.