



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 336 113**

⑯ Int. Cl.:

**B01J 13/02** (2006.01)

**B01J 13/04** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **04739695 .7**

⑯ Fecha de presentación : **08.06.2004**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1633469**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

⑭ Título: **Procedimiento para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos en dispersiones que contienen tensioactivos.**

⑯ Prioridad: **13.06.2003 DE 103 27 127**  
**22.12.2003 DE 103 61 081**

⑯ Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.04.2010**

⑯ Inventor/es: **Schmiedel, Peter;**  
**Völkel, Heinz-Jürgen y**  
**Plantenberg, Thomas**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.04.2010**

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 336 113 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

Procedimiento para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos en dispersiones que contienen tensioactivos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos, que son sólidos a la temperatura ambiente, de manera especial ácidos imidoperoxicarboxílicos, en dispersiones que contienen tensioactivos, de manera preferente acuosas, así como a las dispersiones que contienen tensioactivos, obtenidas de esta forma ya su aplicación en agentes de lavado y de limpieza, en agentes para el cuidado dental, en agentes para teñir el cabello y en composiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes especialmente para aplicaciones 10 industriales. Por otra parte, la presente invención se refiere a agentes de lavado y de limpieza, a agentes para el cuidado dental, a agentes para teñir el cabello y a composiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes especialmente para aplicaciones industriales, que contienen dispersiones de ácidos peroxicarboxílicos, que contienen tensioactivos, estabilizadas, de conformidad con la invención.

15 La formulación o bien la incorporación de componentes (agentes) de blanqueo constituye un problema, por diversos motivos, en los agentes de lavado y de limpieza líquidos, especialmente en aquellos que contienen tensioactivos, que han adquirido una aceptación cada vez mayor como consecuencia de las propiedades positivas del producto, tales como una solubilidad y una aplicabilidad mejores y más rápidas. De este modo, los agentes de blanqueo empleados pierden frecuentemente su actividad ya durante el almacenamiento o bien en el ámbito de la aplicación de los productos 20 como consecuencia de las reacciones de descomposición o bien de hidrólisis y de las incompatibilidades frente a otros componentes de la formulación de los agentes de lavado, tales como por ejemplo los enzimas o los tensioactivos. La consecuencia negativa consiste en que la formulación de los agentes de lavado pierde, de este modo, de una manera evidente su rendimiento de lavado, especialmente su capacidad de blanqueo, de tal manera que ya no pueden ser eliminadas de manera satisfactoria las suciedades, especialmente blanqueables.

25 Los componentes de blanqueo, que son empleados usualmente para las formulaciones sólidas de agentes de lavado, tales como por ejemplo los perboratos o los percarbonatos, son sensibles a la humedad de tal manera, que pierden frecuentemente su actividad de blanqueo en el transcurso de pocos días como consecuencia de la pérdida del oxígeno activo en un agente de lavado o de limpieza líquido o, especialmente, que contenga agua. Por consiguiente, los ácidos 30 peroxicarboxílicos, especialmente los ácidos imidoperoxicarboxílicos, entre los cuales el más importante es el ácido ftalimidoperoxicaprónico (PAP), son más eficientes y menos sensibles a la hidrólisis y son conocidos en el estado de la técnica como agentes de blanqueo para agentes de lavado y de limpieza. Sin embargo, su estabilidad al almacenamiento es ampliamente insuficiente para garantizar una posibilidad de aplicación a largo plazo del correspondiente agente de lavado o de limpieza sin que aparezca una pérdida de actividad. Por lo tanto, es especialmente problemático el empleo 35 de los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente de los ácidos imidoperoxicarboxílicos en agentes de lavado y de limpieza líquidos.

Como consecuencia de los inconvenientes que se producen con relación a una modificación de la formulación de los agentes de lavado o de limpieza, debido a la degradación de los ácidos imidoperoxicarboxílicos, especialmente del 40 PAP, se ha intentado en el estado de la técnica modificar las formulaciones de los agentes de lavado y de limpieza, que contienen ácidos imidoperoxicarboxílicos (por ejemplo el PAP), de tal manera, que los ácidos imidoperoxicarboxílicos presenten en estas formulaciones una mayor estabilidad o bien una mayor estabilidad al almacenamiento.

45 Por este motivo, se ha planteado como objetivo en el estado de la técnica la aplicación de una capa de revestimiento protectora sobre los ácidos peroxicarboxílicos con objeto de llevar a cabo la estabilización de estos ácidos peroxicarboxílicos con el fin de impedir un contacto con el medio acuoso de la dispersión. Sin embargo, los sistemas para la capa de recubrimiento, que son conocidos por el estado de la técnica, con frecuencia no son suficientemente compatibles en lo que respecta al medio de la dispersión y no ejercen siempre la necesaria estabilización. A título de ejemplo, pueden disolverse determinados materiales del revestimiento por parte del medio de la dispersión en el 50 transcurso del tiempo. Otros materiales para la capa de recubrimiento, especialmente las ceras con elevados puntos de fusión (véase la publicación EP 0 510 761 B1 o bien US-A-5 230 822), tienen el inconveniente de que solamente liberan a temperaturas relativamente elevadas a los ácidos peroxicarboxílicos revestidos o bien encapsulados - y en la mayoría de los casos sin ralentización - y de que, además, dejan residuos que no pueden ser disueltos.

55 Por otra parte, se ha intentado en el estado de la técnica ajustar el medio de la dispersión para los ácidos peroxicarboxílicos de tal manera que tenga un efecto estabilizante con relación a los ácidos peroxicarboxílicos. Sin embargo, las medidas conocidas por el estado de la técnica no son suficientes para llevar a cabo la estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos en una cuantía suficiente en presencia de tensioactivos.

60 De este modo, la publicación EP 0 334 405 B1 describe composiciones acuosas de agentes de blanqueo con ácidos peroxicarboxílicos orgánicos sólidos, en forma de partículas, esencialmente no solubles en agua, aportándose entre un 1 y un 30% en peso de un alcanosulfonato con 8 hasta 22 átomos de carbono secundario y desde un 0,5 hasta un 10% en peso de un ácido graso para llevar a cabo la estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos contra la separación de las fases del líquido acuoso. Como consecuencia de que la composición de los aditivos es muy especial no es posible emplear, de manera general, una composición de agentes de blanqueo de este tipo. Por otra parte, tampoco es siempre suficiente el efecto estabilizante alcanzado de este modo.

## ES 2 336 113 T3

De manera semejante se ha intentado, de conformidad con la publicación EP 0 334 404 B1, alcanzar una estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos frente a la separación de las fases del líquido acuoso. Sin embargo, no se garantiza en una cuantía suficiente una estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos contra la degradación.

5 En conjunto, no se ha divulgado en el estado de la técnica ninguna medida eficiente para llevar a cabo una estabilización suficientemente los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en dispersiones acuosas.

Partiendo de esta base, la tarea de la presente invención consiste, por consiguiente, en proporcionar dispersiones 10 que contienen tensioactivos de ácidos peroxicarboxílicos, especialmente ácidos imidoperoxícarboxílicos, especialmente el ácido ftalimidoperoxícaprónico (PAP), que presenten una elevada estabilidad al almacenamiento así como un procedimiento de obtención correspondiente para estas dispersiones.

Otra tarea consiste en proporcionar dispersiones de ácidos peroxicarboxílicos que contienen tensioactivos, estables 15 al almacenamiento, especialmente de ácidos imidoperoxícarboxílicos, tal como el ácido ftalimidoperoxícaprónico (PAP), con propiedades mejoradas frente al estado de la técnica así como un procedimiento de obtención correspondiente para estas dispersiones.

Una tarea más de la presente invención consiste en proporcionar dispersiones que contienen tensioactivos, que 20 presentan ácidos peroxicarboxílicos en forma de partículas sólidas y que conducen a una buena estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos y, por consiguiente, a una estabilidad al almacenamiento mejorada. De manera especial, en el ámbito de la presente invención se preparan dispersiones, que pueden ser empleadas, entre otras cosas, como o bien para agentes de lavado o de limpieza, agentes para el cuidado dental, agentes para teñir el cabello, composiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes, especialmente para aplicaciones industriales o similares o bien que 25 pueden ser incorporadas, entre otros, en agentes de lavado o de limpieza, en agentes para el cuidado dental, en agentes para teñir el cabello, en composiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes, especialmente para aplicaciones industriales o similares. En este caso, los ácidos peroxicarboxílicos que están presentes en las dispersiones deben disponer en el estado de la dispersión concentrada, por un lado, de una elevada estabilidad al almacenamiento y, por otro lado, deben disponer de un elevado rendimiento o bien deben desarrollar el efecto de blanqueo total durante la 30 aplicación del producto, especialmente en el caso de una dilución con agua, etc. (por ejemplo durante el proceso de lavado).

En este contexto, se ha observado con frecuencia que los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente el PAP, se descomponen rápidamente en medios líquidos, especialmente acuosos, en presencia de tensioactivos, como los que 35 son empleados por ejemplo en las composiciones de los agentes de lavado y de limpieza frecuentemente en grandes cantidades por ejemplo comprendidas entre un 0,5 y un 30% en peso, de manera especial comprendidas entre un 5 y un 30% en peso, de tal manera que su empleo sólo es posible de forma limitada hasta el presente en medios líquidos, que contienen tensioactivos, especialmente acuosos.

La solicitante ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, tales 40 como los ácidos imidoperoxícarboxílicos (por ejemplo el PAP), pueden ser incorporados en medios o bien en dispersiones que contienen tensioactivos con una elevada estabilidad al almacenamiento, cuando éstas dispongan de propiedades específicas de acción estabilizante, como se ha indicado en detalle a continuación.

El objeto de la presente invención está constituido, por consiguiente, en un *primer aspecto*, por un procedimiento 45 para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos, sólidos a la temperatura ambiente, de manera especial de los ácidos imidoperoxícarboxílicos, en una dispersión que contiene tensioactivos, de manera preferente acuosa, ajustándose la dispersión que contiene tensioactivos de tal manera que se impide una degradación de los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en la dispersión que contiene tensioactivos, en el estado de la dispersión o bien la reducen 50 o la ralentizan al menos o bien se reduce la solubilidad de los ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión. El citado procedimiento está descrito en la presente reivindicación 20.

En este caso se entenderá, de conformidad con la invención, por el concepto de “dispersión que contiene tensioactivos” de manera especial un sistema o bien un medio líquido, especialmente acuoso, que presente un contenido 55 significativo en tensioactivos (por ejemplo en cantidades desde un 0,5 hasta un 30% en peso, de manera especial desde un 5 hasta un 30% en peso, referido a la dispersión o bien a la fase continua de la dispersión), como se requiere, por ejemplo, en el caso de los agentes de lavado o de limpieza. De manera especial, se entenderá por el concepto de “dispersión que contiene tensioactivos” una composición de este tipo que contenga en el ámbito de su aplicación un contenido suficiente en tensioactivos de tal manera que se presente, por ejemplo, un efecto de la composición con actividad de lavado o bien de limpieza.

60 El procedimiento de conformidad con la invención posibilita estabilizar de manera eficiente los ácidos peroxicarboxílicos (por ejemplo el PAP) en dispersiones o bien en medios líquidos, especialmente acuosos, en presencia de tensioactivos o bien minimizar su descomposición de manera eficiente en dichos medios; esto posibilita su empleo en dichos sistemas. Puesto que los ácidos peroxicarboxílicos (por ejemplo el PAP) no son estables en dispersiones o bien en medios líquidos, especialmente acuosos y que se descomponen rápidamente sin las medidas correspondientes, hasta el presente no era posible su empleo en medios líquidos, especialmente acuosos, que contienen tensioactivos o bien su empleo era posible en cualquier caso de una manera muy limitada.

Los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente los ácidos imidoperoxicarboxílicos, que son empleados en el ámbito de la presente invención, están constituidos por aquellos que se presentan en forma de partículas o bien de corpúsculos sólidos, es decir en forma de partículas a la temperatura ambiente (20°C) y bajo la presión normal o bien bajo la presión atmosférica (101.325 Pa).

5 En el ámbito de la presente invención se entenderá por el concepto de “degradación” especialmente aquellos procesos de degradación o bien aquellas reacciones de degradación químicas y/o físicas de los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente los procesos químicos de degradación o bien las reacciones de degradación tales como la hidrólisis, la reducción, la oxidación, la descomposición, etc. Tales reacciones conducen de manera irreversible a una degradación 10 o bien a una descomposición de los ácidos peroxicarboxílicos y, por consiguiente, a una merma de sus posibilidades de aplicación, especialmente a una merma del rendimiento de blanqueo de la dispersión de dichos ácidos peroxicarboxílicos.

15 La solicitante ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que puede impedirse de manera eficiente una degradación de los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente de los ácidos imidoperoxicarboxílicos (por ejemplo del PAP), en dispersiones que contienen tensioactivos, especialmente en dispersiones acuosas, que contienen tensioactivos, o que al menos puede minimizarse o bien reducirse claramente cuando se minimice el contenido en halogenuro de estas dispersiones, de manera especial cuando estas dispersiones estén al menos esencialmente exentas o al menos tengan 20 un bajo contenido en halogenuros, especialmente en cloruros y/o en bromuros.

25 Esto se debe a que la solicitante ha descubierto, de manera sorprendente, que una elevada concentración en halogenuro, especialmente una elevada concentración en iones cloruro o bien en iones bromuro, como la que es usual por ejemplo en los agentes de lavado y de limpieza tradicionales, conduce a una degradación reforzada de los ácidos peroxicarboxílicos. Por consiguiente, una disminución de la concentración en halogenuros, especialmente una disminución 30 de la concentración en iones cloruro o bien en iones bromuro, puede conducir a una menor degradación de los ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión (concentrada). Como consecuencia, una reducción o bien una disminución de la concentración en halogenuros conduce a una drástica disminución de la degradación o bien a una clara estabilización 35 de los ácidos peroxicarboxílicos sólidos, en forma de partículas, que se encuentran en la dispersión.

40 Se consigue una buena estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en la dispersión, especialmente cuando el contenido total en iones halogenuro, especialmente en cloruro y/o en bromuro, referido a la fase continua de la dispersión, no sobrepase las 100 ppm, de manera especial las 50 ppm, de manera preferente las 30 ppm, de manera especialmente preferente las 15 ppm (es decir que la cantidad total de Halogenuro (total) de 45 iones halogenuro en la fase continua de la dispersión, referida al peso, sea  $\leq$  100 ppm, de manera especial  $\leq$  50 ppm, de manera preferente  $\leq$  30 ppm, de manera especialmente preferente  $\leq$  15 ppm). Las cantidades que han sido citadas precedentemente se entenderán de conformidad con la invención como intervalos o cantidades esencialmente exentas de halogenuro o bien pobres en halogenuro. De conformidad con la invención, se entenderá el concepto de “fase continua de la dispersión” el agente dispersante con los componentes o bien con los constituyentes disueltos en el mismo (por ejemplo las sales, los tensioactivos, etc.). De conformidad con la invención es preferente el agua como agente dispersante.

50 La minimización del contenido en iones halogenuro, especialmente del contenido en cloruro o bien en bromuro, en la dispersión de conformidad con la invención, que se lleva a cabo en el ámbito de la presente invención, puede conseguirse en este caso por medio de la elección o bien evitándose determinados constituyentes, componentes, etc. 55 (por ejemplo el empleo de componentes esencialmente exentos de halogenuro tal como por ejemplo tensioactivos exentos de halogenuro, fosfonatos exentos de halogenuro, etc.). Puede conseguirse una baja concentración en iones halogenuro, especialmente en iones cloruro de conformidad con la invención, por ejemplo, por medio del empleo de tensioactivos catiónicos exentos de halogenuro, por ejemplo en forma de compuestos de sulfato de metilo, de fosfato, de tosilato o de cumolsulfonato. Por el contrario, en muchos componentes industriales de los agentes de lavado están contenidos iones halogenuro, especialmente iones cloruro o bien iones bromuro, en concentraciones que, en parte, no son nada despreciables, pudiéndose citar de manera especial las calidades industriales de los tensioactivos aniónicos. Por consiguiente, deben ser empleados de conformidad con la invención, de manera preferente, únicamente aquellos componentes de los agentes de lavado, especialmente aquellos tensioactivos que al menos no presenten esencialmente iones halogenuro o bien iones cloruro y deben elegirse únicamente aquellas materias primas que presenten un contenido especialmente bajo en halogenuro o bien en cloruro.

60 En general, deben elegirse todos los componentes o bien todos los constituyentes, que son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, destinado a la obtención de las dispersiones, de tal manera que, por un lado, estén esencialmente exentos de halogenuro o que al menos sean pobres en halogenuro y que, por otro lado, sean al menos esencialmente compatibles con respecto a los ácidos peroxicarboxílicos, es decir que no deben inducir reacciones químicas no deseadas, tales como las reacciones de degradación, especialmente no deben inducir reacciones de reducción, de oxidación o de hidrólisis, entre estos componentes y los ácidos peroxicarboxílicos y no deben presentarse reacciones de los ácidos peroxicarboxílicos, inducidas por los otros componentes, que conduzcan a la pérdida de su actividad, especialmente a su degradación.

65 La solicitante ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que el efecto estabilizante, que se alcanza como consecuencia de la minimización de los halogenuros puede aumentarse todavía más con respecto a los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en la dispersión que contiene tensioactivos, si se ajusta la dispersión que contiene

5 tensioactivos de forma ácida, de manera preferente ligeramente hasta moderadamente ácida, o en cualquier caso de forma neutra. De manera preferente, se ajusta la dispersión a un valor del pH de 7 como máximo, de manera especial se ajusta a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 3,5 y 7, de manera preferente entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente entre 4,5 y 6, de forma muy especialmente preferente aproximadamente con un valor de 5.

10 Esto se debe a que los agentes de blanqueo a base de ácidos peroxicarboxílicos, tal como el PAP, pueden ser estabilizados de un modo completamente eficaz en un medio ácido, que contiene tensioactivos, puesto que los ácidos peroxicarboxílicos presentan a tales valores del pH sólo una ligera solubilidad en el agente dispersante, especialmente en el agua y se presentan como dispersión cristalina, mientras que, por el contrario, a valores del pH neutros o alcalinos tiene lugar una descomposición relativamente rápida de los ácidos peroxicarboxílicos, tal como el PAP, como consecuencia de la mayor solubilidad. Sin embargo, el valor del pH de la dispersión, especialmente del agente de lavado y de limpieza, no debe ajustarse de una manera demasiado ácida con objeto de evitar una degeneración o bien una inactivación de los enzimas que están presentes, en caso dado, en la dispersión. Por consiguiente el valor del pH 15 indicado en el ámbito de la presente invención representa un intervalo óptimo teniendo en cuenta esta razón.

20 El ajuste, de manera especial la disminución o bien el desplazamiento del valor del pH de la dispersión hacia la zona ácida puede llevarse a cabo en el ámbito del procedimiento, de conformidad con la invención, con ácidos o bien con sales ácidas. Ejemplos de ácidos adecuados o bien de sales ácidas adecuadas de conformidad con la invención para llevar a cabo el ajuste del valor del pH son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos orgánicos, los bisulfatos y los bifosfatos. Por otra parte, pueden ser incorporados en forma de ácidos fosfónicos los fosfonatos que son empleados a título de formadores de complejos y a continuación puede ajustarse el valor deseado del pH por medio de la adición de álcalis (procedimientos para el ajuste del *valor del pH*).

25 De igual modo, la solicitante ha puesto de manifiesto, de manera sorprendente, que el efecto estabilizante, que se alcanza por medio de las medidas que han sido citadas precedentemente, puede aumentarse todavía más en lo que respecta a los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en la dispersión, transformándose los tensioactivos, que están presentes en la dispersión, en una forma inactivada -tal como ocurre por ejemplo en el caso de los agentes de lavado y de limpieza-, es decir que la dispersión no debe contener, al menos de manera esencial, tensioactivos en forma activa. En este caso, el contenido total en tensioactivos activos en la dispersión o bien en la fase continua de la dispersión debe ser menor que un 5%, de manera especial debe ser menor que un 2,5%, de manera preferente debe ser menor que un 1%, respectivamente referido a la dispersión o bien a la fase continua de la dispersión. En otras palabras, el contenido total en tensioactivos inactivados en la dispersión supone más del 95%, de manera especial más del 97,5%, de manera preferente más del 99%, referido respectivamente a la totalidad de los tensioactivos.

35 35 En este contexto, la solicitante ha podido demostrar que los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, especialmente el PAP, se descomponen rápidamente en presencia de los tensioactivos activos (es decir de los tensioactivos libres o bien en forma micelar que se encuentran en la dispersión o bien en la formulación de los agentes de lavado o de limpieza), puesto que los ácidos peroxicarboxílicos son disueltos con mayor intensidad por los tensioactivos y en este estado disuelto son extraordinariamente inestables. En este contexto, los tensioactivos no iónicos o bien los niotensioactivos, por ejemplo a base de alquilpoliglicoléteres, conducen a una descomposición acelerada de los ácidos peroxicarboxílicos. Por consiguiente, en el procedimiento de conformidad con la invención la dispersión debería presentar una relación optimizada, de manera preferente una baja relación entre el tensioactivo no cargado (niotensioactivo)/tensioactivo cargado. En este caso, el contenido en alquilpoliglicoléteres debería ser tan bajo como fuera posible.

45 45 La inactivación de los tensioactivos puede llevarse a cabo por medio de la adición de sulfatos, de manera especialmente preferente de sulfato de sodio. De este modo, se provoca una salificación de los tensioactivos (es decir la inducción de una separación de las fases en una fase continua, baja en tensioactivos, y en una fase preferentemente laminar, en general altamente viscosa, cristalina o mesomórfica, rica en tensioactivos), transformándose los tensioactivos procedentes de la forma activa, especialmente micelar, en una forma preferentemente laminar, cristalina o mesomórfica (formación de cristal o de cristal líquido), que está dispersada en una fase continua casi exenta de tensioactivos. El propio cristal líquido de tensioactivos, dispersado, que puede ser separado por ejemplo por medio de una centrifugación, debe ser en este caso tan viscoso como sea posible. Puede conseguirse una estabilización especialmente buena de los ácidos peroxicarboxílicos cuando el contenido en tensioactivos libres en las formulaciones de lavado y de limpieza de conformidad con la invención en la fase continua no suponga de manera especialmente preferente más de un 1%, referido a la dispersión o bien a la fase continua de la dispersión.

55 55 La inactivación de los tensioactivos puede provocarse, de manera preferente, por medio de la incorporación de sulfato de sodio en la fase continua de la dispersión. En este caso, el sulfato de sodio puede ser incorporado en la dispersión en cantidades comprendidas entre un 5 y un 30% en peso, de manera especial comprendidas entre un 15 y un 30% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 20 y un 30% en peso. Debe entenderse, de conformidad con la invención, por el concepto de "incorporación" de manera especial una disolución, por ejemplo por medio de una disociación, o bien una solubilización del sulfato de sodio incorporado en la dispersión.

65 65 La solicitante ha encontrado ahora, de manera inesperada, que se consigue una estabilización especialmente buena de los ácidos peroxicarboxílicos, que se encuentran en la dispersión, cuando sean realizadas en la dispersión todas las medidas que han sido citadas precedentemente (es decir la minimización del contenido en halogenuro, la reducción del valor del pH, la inactivación de los tensioactivos, la optimización o bien la minimización del contenido en tensioactivos

no iónicos). De manera sorprendente, las medidas que han sido precedentemente indicadas actúan de manera sinérgica lo cual se pone de manifiesto por medio de una estabilización especialmente eficiente de los ácidos peroxicarboxílicos dispersados, en forma de partículas sólidas, acompañado con una buena estabilidad al almacenamiento de tales dispersiones.

5 El procedimiento, de conformidad con la invención, para la estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos en forma de partículas, sólidos a la temperatura ambiente, especialmente de los ácidos imidoperoxicarboxílicos, en dispersiones que contienen tensioactivos, de manera preferente en dispersiones acuosas, puede llevarse a cabo en conjunto por consiguiente de tal manera que se ajusta la dispersión de tal modo,

- 10
- que el contenido total en iones halogenuro, especialmente en iones cloruros y/o en iones bromuro, referido a la fase continua de la dispersión, no sobrepase las 100 ppm, de manera especial las 50 ppm, de manera preferente las 30 ppm, de manera especialmente preferente las 15 ppm; y/o

15

  - que las dispersiones presenten un valor del pH de 7 como máximo, de manera especial un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 3,5 y 7, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 4,5 y 6, de forma muy especialmente preferente con un valor de aproximadamente 5; y/o

20

  - que las dispersiones no contengan, al menos esencialmente, tensioactivos en forma activa, de manera especial siendo el contenido total en tensioactivos activos en la fase continua de las dispersiones menor que un 5%, de manera especial menor que un 2,5%, de manera preferente menor que un 1%, referido respectivamente a la fase continua de la dispersión.

25 Tal como la solicitante ha encontrado de manera inesperada, la estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos puede aumentarse todavía más en las dispersiones de conformidad con la invención aportándose a las dispersiones acuosas, al menos, un formador de complejos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 10% en peso. En este caso puede elegirse el formador de complejos entre el grupo constituido por la quinolina y/o sus sales, los polifosfonatos de los metales alcalinos, el ácido picolínico y el ácido dipicolínico, los ácidos monofosfónicos o 30 los ácidos polifosfónicos, especialmente el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), el difosfonato de azacicloheptano (AHP), el ácido nitrilotriacético (NTA), el citrato y/o los ácidos dicarboxílicos de cadena corta. Estos formadores de complejos son empleados en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención de manera especial para 35 formar complejos con los iones de los metales pesados que actúan, de manera especial, a título de catalizadores de los profesos de degradación y que, por lo tanto, pueden conducir a una degradación de los ácidos peroxicarboxílicos, tal como el PAP, y que pueden ser incorporados en la dispersión que contiene tensioactivos, de conformidad con la invención (por ejemplo en un agente de lavado o de limpieza) por ejemplo a través de las cañerías del agua o de los componentes metálicos de las instalaciones de producción o a través de las materias primas.

40 Por otra parte, en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención puede aportarse al menos una catalasa a la dispersión acuosa para aumentar todavía más la estabilidad de los ácidos peroxicarboxílicos. En este caso, la catalasa sirve especialmente para eliminar el peróxido de hidrógeno formado o bien presente en caso dado en la dispersión. El peróxido de hidrógeno puede generarse en la dispersión, en caso dado, por medio de la reacción de los ácidos peroxicarboxílicos con el agua; la adición de una catalasa conduce en este caso a una disminución 45 eficaz del contenido en peróxido de hidrógeno en la dispersión de tal manera, que de este modo quedan protegidos eficazmente incluso los otros componentes presentes en caso dado, sensibles a la oxidación, por ejemplo los enzimas. Con esta finalidad pueden aportarse a los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, de igual modo al menos una peroxidasa y/o al menos un antioxidante, en caso dado además la catalasa, al menos única. Los 50 antioxidantes preferentes, de conformidad con la invención, son, por ejemplo, el ácido ascórbico, el tocoferol, el ácido gálico o sus derivados.

55 Por otra parte, la solicitante ha encontrado de manera sorprendente que la estabilidad de los ácidos peroxicarboxílicos puede aumentarse en las dispersiones que contienen tensioactivos, de conformidad con la invención, aportándose a la dispersión al menos un disolvente especialmente miscible con agua (por ejemplo la glicerina) o bien siendo el disolvente miscible con el agua el agente dispersante de la dispersión. En este caso, el disolvente debería presentar una baja capacidad de disolución para los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, de manera especial para los ácidos imidoperoxicarboxílicos. De manera preferente, este disolvente es la glicerina. La cantidad del disolvente (por ejemplo de glicerina) puede suponer, de manera preferente, más de un 20% en peso, de manera especialmente preferente más de un 30% en peso, referido a la dispersión. En estas variantes, basadas en disolventes, el contenido en agua de la 60 formulación de lavado o de limpieza debería encontrarse aproximadamente en un 5% en peso referido a la dispersión, pudiendo sobrepasar el contenido en glicerina el 70% en peso. La glicerina tiene una reducida capacidad de disolución para los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, especialmente para los ácidos imidoperoxicarboxílicos, tal como el PAP, lo cual puede conducir a una estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos en las dispersiones de conformidad con la invención. Sin embargo, la cantidad de glicerina empleada en caso dado debería ser tal, que no resultase ningún influjo 65 negativo sobre los otros componentes, especialmente en lo que se refiere a su solubilidad en la dispersión. En general el agua representa, sin embargo, el agente dispersante preferente.

Para aumentar todavía más la estabilidad, especialmente la estabilidad al almacenamiento, de los ácidos peroxicarboxílicos en las dispersiones de conformidad con la invención, pueden dotarse los ácidos peroxicarboxílicos, de manera adicional, con al menos un recubrimiento -en tanto en cuanto esto sea deseable o necesario desde el punto de vista de la ingeniería del procedimiento o bien con relación a la utilización- o pueden ocluirse, al menos, en una

5 matriz de tal manera, que por ejemplo resulte un sistema encapsulado con un núcleo de la cápsula a base de, al menos, un ácido peroxicarboxílico. En esta forma de realización, de conformidad con la invención, se aumenta la estabilidad al almacenamiento de los ácidos peroxicarboxílicos porque al menos se impide esencialmente o al menos se reduce un contacto directo de los ácidos peroxicarboxílicos con el medio circundante, especialmente con la dispersión o bien con el agente dispersante y con las substancias disueltas o dispersadas en el mismo.

10 A título de ejemplo, el recubrimiento o la matriz pueden comprender, al menos, una sal inorgánica, de manera preferente un sulfato inorgánico, de manera especialmente preferente el sulfato de sodio o pueden estar constituidos por estos productos. En un sistema encapsulado de este tipo debería configurarse la dispersión de conformidad con la invención de tal manera que no se degradase al menos esencialmente el recubrimiento de sulfato durante el almacenamiento, especialmente no se desprendiese o bien no se disolviese, lo cual puede llevarse a cabo especialmente por medio del aporte de una sal que ejerza un influjo sobre la solubilidad del recubrimiento, por ejemplo un sulfato inorgánico, de manera especialmente preferente el sulfato de sodio. Una liberación de los ácidos peroxicarboxílicos debería llevarse a cabo entonces durante la utilización, especialmente en un baño de lavado debido al correspondiente efecto de dilución acompañado de la degradación del revestimiento.

15 20 La aplicación del revestimiento o de la matriz sobre el ácido peroxicarboxílico se lleva a cabo, de manera ventajosa, antes de efectuarse la incorporación en la dispersión. El revestimiento o la matriz pueden estar constituidos por ejemplo por un gel, por ejemplo a base de una fase oleaginosa solidificada o bien gelatinizada por medio de un estabilizante, especialmente por medio de un formador de gel. Por otra parte, en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención, el revestimiento puede ser, por ejemplo, un revestimiento para cápsulas de polielectrolitos con varias capas. Por otra parte, el revestimiento o la matriz pueden contener sales inorgánicas, especialmente sulfatos y/o fosfatos, óxidos inorgánicos, polímeros orgánicos, especialmente éteres de celulosa, alcoholes polivinílicos (PVAI) y polivinilpirrolidona (PVP).

25 30 Por medio del recubrimiento de los ácidos peroxicarboxílicos con, al menos, un recubrimiento o bien con una matriz se obtienen sistemas encapsulados que presentan, además del núcleo de la cápsula, a base de ácidos peroxicarboxílicos, un revestimiento de la cápsula a base del material de revestimiento -como se ha indicado a continuación-. En este caso tanto los núcleos de las cápsulas así como, también, los recubrimientos de las cápsulas pueden presentar otras substancias para ajustar específicamente las propiedades del sistema encapsulado, cuando esto sea deseable o necesario desde el punto de vista de la ingeniería del procedimiento o bien con relación a la utilización. De este modo, puede aplicarse superficialmente sobre los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos una substancia que pueda entrar en reacciones endotérmicas consigo misma, especialmente en reacciones de disociación de agua de cristalización o en reacciones de descomposición a una temperatura situada por debajo de 80°C, de manera especial situada por debajo de 70°C. Sin embargo, esta substancia puede amasarse o puede mezclarse también con el ácido peroxicarboxílico. A 35 40 título de ejemplo, esta substancia puede ser el ácido bórico. Por otra parte, el revestimiento o bien la matriz pueden contener al menos un formador de complejos, especialmente tal como se ha definido precedentemente.

45 De igual modo, por medio de la aplicación de un revestimiento o bien de una matriz sobre el ácido peroxicarboxílico puede ajustarse en la forma que se quiera la velocidad de disolución del sistema encapsulado y, por consiguiente, la liberación de los ácidos peroxicarboxílicos durante la utilización, especialmente en un baño de lavado. Por consiguiente puede conseguirse un "efecto de liberación controlada -controlled-release-" en lo que respecta a los ácidos peroxicarboxílicos que están contenidos en el sistema encapsulado de conformidad con la invención. Se entenderá por un "efecto de liberación controlada -controlled-release-" especialmente un ligero retardo, de manera preferente un retardo comprendido entre 1 y 15 minutos, de la disolución del sistema encapsulado en el momento de su utilización, por ejemplo a la hora de la dilución en un baño de lavado y de limpieza, o bien una liberación de los ácidos peroxicarboxílicos a partir del sistema encapsulado.

50 55 La degradación, especialmente el desprendimiento o bien la disolución, de la envoltura de las cápsulas puede llevarse a cabo en general en el momento de la utilización de la dispersión (por ejemplo en un baño de lavado) como consecuencia de las interacciones físicas o bien químicas o de las reacciones, por ejemplo los procesos de solubilización o bien los procesos de disociación, especialmente como consecuencia de los efectos de dilución en el baño de lavado.

60 En el procedimiento, de conformidad con la invención, el tamaño de las partículas de los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, incorporados en la dispersión, puede ser  $\leq 3.000 \mu\text{m}$ , de manera especial  $\leq 2.500 \mu\text{m}$ , de manera preferente  $\leq 2.250 \mu\text{m}$ , de manera preferente  $\leq 2.000 \mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente  $\leq 1.500 \mu\text{m}$ . En este contexto, el tamaño de las partículas de los ácidos carboxílicos orgánicos debería estar comprendido entre 10 y  $3.000 \mu\text{m}$ , de manera especial entre 50 y  $2.500 \mu\text{m}$ , de manera preferente entre 100 y  $1.500 \mu\text{m}$ .

65 65 El contenido en ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, especialmente en ácidos imidoperoxícarboxílicos, referido a la dispersión, puede estar comprendido en el procedimiento de conformidad con la invención, entre un 0,1 y un 30% en peso, de manera especial entre un 0,5 y un 25% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso. En este caso, puede llevarse a cabo, de conformidad con la invención, un ajuste

del tamaño de las partículas de los ácidos peroxicarboxílicos sólidos por ejemplo como paso previo a la incorporación de las partículas de los ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión por medio de procedimientos conocidos como tales por el técnico en la materia, por ejemplo por medio de un cizallamiento, de una vibración y/o de un aporte de ultrasonidos, de un desmenuzado, de una molienda, etc., de tal manera que, de conformidad con la invención, sea 5 posible una adaptación específica del tamaño de las partículas de acuerdo con su correspondiente utilización ulterior.

Con ayuda de la elección del tamaño de las partículas, así como del contenido en ácidos peroxicarboxílicos inorgánicos en las dispersiones, puede conseguirse un ajuste específico o bien una adaptación específica desde el punto de 10 vista a las propiedades deseadas del producto.

En el procedimiento de conformidad con la invención son empleados ácidos peroxicarboxílicos orgánicos a título de substancias a ser estabilizadas en la dispersión de conformidad con la invención. Estos últimos ácidos pueden ser elegidos entre los ácidos orgánicos monoperoxicarboxílicos y diperoxicarboxílicos. Ejemplos a este respecto son, de 15 manera especial, los dodecanodiperoxiácidos o, de manera preferente, los ácidos imidoperoxicarboxílicos, de manera especialmente preferente los ácidos 6-ftalimidoperoxicaprónicos (el ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, PAP). En este caso debería presentar el ácido peroxicarboxílico de manera ventajosa a la presión atmosférica (101.325 Pa) un punto de fusión situado por encima de los 20°C, de manera especial situado por encima de los 25°C, de manera preferente situado por encima de los 35°C, de manera preferente situado por encima de los 45°C, de manera especialmente preferente situado por encima de los 50°C, de manera muy especialmente preferente situado por encima de los 100°C; 20 de este modo se garantiza que el ácido peroxicarboxílico empleado se presente esencialmente en forma de partículas sólidas de tal manera que al menos se reduzca una degradación del ácido peroxicarboxílico en la dispersión de conformidad con la invención.

Otro objeto -de conformidad con un *segundo aspecto* de la presente invención- está constituido por las dispersiones 25 que contienen tensioactivos, estables al almacenamiento, que pueden ser preparadas según el procedimiento de conformidad con la invención, especialmente dispersiones acuosas que contienen tensioactivos, de ácidos peroxicarboxílicos que son sólidos a la temperatura ambiente, especialmente de ácidos imidoperoxicarboxílicos. En este caso está ajustada la dispersión que contiene tensioactivos, de conformidad con la invención, de tal manera que se impide o bien que al menos se reduce o se ralentiza una degradación de los ácidos peroxicarboxílicos que se encuentran en la 30 dispersión en el estado de la dispersión que contiene tensioactivos o bien de tal modo que se reduce la solubilidad de los ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión que contiene tensioactivos.

Una dispersión que contiene tensioactivos, estable al almacenamiento, de conformidad con la invención, puede 35 estar ajustada en este caso de tal manera,

- que el contenido en iones halogenuro, especialmente en iones cloruros y/o en iones bromuro, referido a la fase continua de la dispersión, no sobrepase las 100 ppm, de manera especial las 50 ppm, de manera preferente las 30 ppm, de manera especialmente preferente las 15 ppm; y/o
- que las dispersiones presenten un valor del pH de 7 como máximo, de manera especial un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 3,5 y 7, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 4,5 y 6, de forma muy especial preferente con un valor de aproximadamente 5; y/o
- que las dispersiones no contengan, al menos esencialmente, tensioactivos en forma activa, de manera especial siendo el contenido total en tensioactivos activos en la fase continua de las dispersiones menor que un 5%, de manera especial menor que un 2,5%, de manera preferente menor que un 1%, referido respectivamente a la fase continua de la dispersión.

50 La dispersión citada se describe en las presentes reivindicaciones 1a 6.

Para otros detalles relacionados con las dispersiones de conformidad con la invención puede hacerse referencia a las realizaciones precedentes relativas al procedimiento de conformidad con la invención, que son válidas de manera correspondiente para las dispersiones de conformidad con la invención.

55 Las dispersiones, de conformidad con la invención, presentan un gran número de posibilidades de aplicación, de este modo las dispersiones de conformidad con la invención -según *otro aspecto* de la presente invención- pueden ser empleadas en o como uno o varios agentes de lavado o de limpieza, especialmente en una o varias composiciones de agentes de lavado y de limpieza, en uno o varios agentes para el cuidado dental, en uno o varios agentes para el teñido del cabello o en composiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes para aplicaciones industriales.

En este contexto, las formulaciones o bien las composiciones, que han sido citadas precedentemente, presentan una elevada estabilidad al almacenamiento en lo que se refiere a los ácidos peroxicarboxílicos de tal manera, que incluso 60 después de un tiempo de almacenamiento prolongado disponen todavía de una elevada actividad, especialmente de un elevado rendimiento de blanqueo.

Otro objeto de la presente invención -según *otro aspecto* de la presente invención- está constituido por los agentes de lavado y de limpieza, por los agentes para el cuidado dental, por los agentes para el teñido del cabello o por las com-

## ES 2 336 113 T3

posiciones de agentes decolorantes o bien blanqueantes para aplicaciones industriales, que contienen las dispersiones de conformidad con la invención.

Los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden ser empleados para la limpieza de superficies duras y/o de superficies blandas, de manera especial de superficies de artículos textiles. Los agentes de lavado y de limpieza de conformidad con la invención pueden ser empleados de manera especial como agentes para el fregado de la vajilla, como productos de limpieza universal, como limpiadores para el baño, como limpiadores para el suelo, como limpiadores para el automóvil, como limpiadores para cristalería, como agentes o bien como limpiadores para el cuidado de muebles, como limpiadores para fachadas, como agentes de lavado o similares, de forma especialmente preferente como agentes de lavado. Por otra parte, los agentes de lavado y de limpieza de conformidad con la invención son adecuados de una manera preferente para la limpieza de fibras, de textiles, de alfombras y similares.

Los agentes de lavado y de limpieza de conformidad con la invención contienen, además de las dispersiones de conformidad con la invención, componentes o bien constituyentes usuales de por sí y conocidos como tales por el técnico en la materia (por ejemplo tensioactivos, productos odorizantes, colorantes, enzimas, estabilizantes de los enzimas, productos o bien adyuvantes favorecedores del olor, agentes para ajustar el valor del pH, otros agentes de blanqueo, activadores del blanqueo, agentes protectores de la plata, substancias repelentes de la suciedad, abrillantadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes auxiliares de la desintegración, agentes espesantes, agentes desespumantes, formadores de complejos para los metales pesados, substancias repelentes de la suciedad o bien Soil-repellents, inhibidores del corrido de los colores, disolventes, abrillantadores ópticos y/o otros componentes usuales), debiéndose prestar atención en el ámbito de la presente invención a la compatibilidad de los componentes o bien de los constituyentes individuales tanto entre sí así como en lo que se refiere a las dispersiones de conformidad con la invención o bien a los ácidos peroxicarboxílicos presentes en las mismas, lo cual se lleva a cabo por medio de la elección de los componentes o bien de los constituyentes o bien de sus respectivas relaciones cuantitativas. De esta forma, puede impedirse una interacción no deseada de los componentes, o bien de los constituyentes, con los ácidos peroxicarboxílicos, que están incorporados en las dispersiones de conformidad con la invención.

Un agente de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, de manera especial un agente de lavado o de limpieza líquido, contiene, por ejemplo, los siguientes componentes:

- (i) al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, sólido, en forma de partículas, especialmente un ácido imidoperoxicarboxílico, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 30% en peso, de manera especial comprendidas entre un 0,5 y un 25% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso; y/o
- (ii) tensioactivos, de manera preferente en forma inactivada, de manera especial tensioactivos catiónicos y/o aniónicos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 30% en peso y/o tensioactivos no iónicos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 30% en peso; y/o
- (iii) en caso dado electrolitos, de manera especial sales inorgánicas y/u orgánicas, especialmente fosfatos, citratos y/o sulfatos, de manera especialmente preferente el sulfato de sodio, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 5 y un 30% en peso; y/o
- (iv) en caso dado formadores de complejos, especialmente elegidos entre el grupo constituido por la quinolina y/o sus sales, los polifosfonatos de los metales alcalinos, el ácido picolínico y el ácido dipicolínico, los ácidos monofosfónicos o los ácidos polifosfónicos, especialmente el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), el difosfonato de azacicloheptano (AHP), el ácido nitrilotriacético (NTA), los citratos y/o los ácidos dicarboxílicos de cadena corta, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 10% en peso; y/o
- (v) en caso dado enzimas, tales como las proteasas, las amilasas, las celulasas y/o las lipasas, y/o los estabilizantes de los enzimas, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 10% en peso; y/o
- (vi) en caso dado adyuvantes, especialmente ácidos grasos, de manera preferente ácidos saturados y/o ramificados, especialmente con un punto de fusión situado por debajo de 30°C, y/o ácido cítrico y/o citratos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 15% en peso; y/o
- (vii) en caso dado productos odorizantes, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 5% en peso; y/o
- (viii) en caso dado productos auxiliares, tales como los agentes desespumantes, los reguladores del pH, los modificadores de la reología (espesantes), los disolventes, los colorantes; y/o
- (ix) en caso dado otros componentes usuales, tales como abrillantadores; y/o

5 (x) agua;

estando referidas todas las indicaciones en peso al agente de lavado o bien al agente de limpieza.

10 En general, la formulación de los agentes de lavado o de limpieza de conformidad con la invención debería estar configurada de tal manera que no se redujese al menos de manera esencial la estabilidad de los ácidos peroxycarboxílicos. Por consiguiente deben elegirse los componentes, que son empleados en los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, de tal manera que al menos sean esencialmente compatibles con respecto a los ácidos peroxycarboxílicos, es decir que no debe presentarse ninguna reacción química no deseada, tal como especialmente ninguna reacción de degradación, de oxidación o bien de reducción y/o ninguna reacción de hidrólisis entre estos componentes y los ácidos peroxycarboxílicos especialmente en el propio agente de lavado o de limpieza, de manera especial en un período de tiempo previo a su utilización (tiempo de almacenamiento), cuyas reacciones conduzcan a una degradación prematura y a una pérdida de la actividad de los ácidos peroxycarboxílicos.

15 Los tensioactivos deben estar inactivados en la formulación de los agentes de lavado o de limpieza en los agentes de lavado o de limpieza de conformidad con la invención, especialmente en los agentes de lavado o de limpieza líquidos, de manera especial por medio de una salificación, es decir por medio de una inducción de una separación de las fases en una fase continua, pobre en tensioactivos, y en una fase de manera preferente laminar, en general altamente viscosa, cristalina o mesofórmica, rica en tensioactivos, de manera preferente por medio del aporte de un compuesto 20 de tipo sulfato, de forma especialmente preferente de sulfato de sodio, en la formulación de los agentes de lavado o de limpieza.

25 Tal como se ha indicado precedentemente, la inactivación de los tensioactivos conduce a una protección efectiva o bien a un aumento de la estabilidad de los ácidos peroxycarboxílicos. El contenido en tensioactivos libres en las formulaciones de los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, no debe suponer en la fase continua, de manera preferente, de más de un 1%. En este contexto, debería presentarse también en el agente de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, -de acuerdo con las realizaciones de la dispersión de conformidad con la invención o bien del procedimiento de su obtención- una relación optimizada o bien tan pequeña como fuera posible entre el tensioactivo no iónico/tensioactivo cargado. En este caso, el contenido en alquilpoliglicoléteres debería ser tan 30 bajo como fuera posible.

35 Por otra parte, el contenido en sal inorgánica, de manera especialmente preferente en sulfato de sodio, debe elegirse en el agente de lavado o de limpieza de tal manera, que los tensioactivos estén al menos esencialmente inactivados en el agente de lavado o de limpieza, especialmente por medio de una salificación, de manera preferente por medio del aporte de, al menos, un compuesto de tipo sulfato, de forma especialmente preferente de sulfato de sodio. En este caso, la concentración en sulfato en el agente de lavado o de limpieza de conformidad con la invención debería elegirse de tal manera, que se presentasen de nuevo en forma activa los tensioactivos en el momento de la aplicación de los agentes de lavado o de limpieza en el baño de lavado, lo cual puede conseguirse por ejemplo por medio de un efecto de dilución por aporte del agente de lavado o de limpieza en el baño de lavado. De manera especial, la concentración 40 debe elegirse de tal manera, que -tal como se ha indicado ya precedentemente- esté presente en la fase continua del agente de lavado o de limpieza, de manera especial, menos de un 1% de tensioactivo activo y que no tenga lugar una separación por cristalización del sulfato cuando se reduzca la temperatura, especialmente cuando se produzcan descensos de la temperatura de hasta 0°C inclusive.

45 Los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, no deberían presentar al menos esencialmente un contenido acrecentado en cloruro o bien en bromuro, lo cual puede conseguirse por medio del empleo de compuestos de sulfato de metilo, de fosfato, de tosilato o de cumolsulfonato. Por otra parte, deberían elegirse materias primas que presentasen un contenido especialmente bajo en cloruro o bien en bromuro.

50 Los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener al menos un ácido graso. En este caso son preferentes de conformidad con la invención los ácidos grasos saturados y/o ramificados, especialmente con un punto de fusión situado por debajo de 30°C. En el ámbito de la presente invención puede emplearse en el agente de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, por ejemplo el producto Isocarb-16® de la firma Sasol.

55 Para otros detalles relativos a los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, puede hacerse referencia a las realizaciones anteriores relativas al procedimiento de conformidad con la invención y a las dispersiones de conformidad con la invención.

60 Con el fin de conseguir un rendimiento de blanqueo suficiente en el baño de lavado, el agente de lavado o de limpieza de conformidad con la invención o bien las dispersiones de conformidad con la invención deberían confeccionarse de tal manera que los ácidos peroxycarboxílicos fuesen activados o bien liberados de una forma suficientemente rápida durante su utilización, especialmente en un baño de lavado. La activación o bien la liberación de los ácidos peroxycarboxílicos se lleva a cabo, en este caso, especialmente por medio de procesos físicos o bien fisicoquímicos o por medio de procesos químicos. De este modo, una dilución de la sal inorgánica, de manera especialmente preferente el sulfato de sodio, en el baño de lavado conduce a una transformación de los tensioactivos desde su forma inactivada (por ejemplo tensioactivos que se presentan en forma de cristales líquidos) hasta la forma activa, micelar de tal manera, que los tensioactivos activados de este modo pueden desprender y/o disolver a los ácidos peroxycarboxílicos sólidos.

## ES 2 336 113 T3

Cuando se lleva a cabo la dilución en el baño de lavado se presenta de manera simultánea un claro aumento del valor del pH del agente de lavado y de limpieza que está ajustado en general de forma ácida de tal manera, que también en este caso aumenta apreciablemente la solubilidad de los ácidos peroxicarboxílicos.

5 Por otra parte, el agente de lavado o de limpieza debería estar compuesto de tal manera, que se garantizase una degradación, especialmente un desprendimiento o bien una disolución de un revestimiento o bien de una matriz aplicados en caso dado superficialmente sobre los ácidos peroxicarboxílicos -especialmente como se ha descrito precedentemente- durante la utilización especialmente en el baño de lavado. De este modo puede alcanzarse por ejemplo una disolución del revestimiento de tipo sulfato, presente en caso dado, por medio del efecto de dilución que ha  
10 sido considerado precedentemente. Por otra parte, por medio de la activación de los tensioactivos en el baño de lavado puede disolverse o bien puede solubilizarse en el baño de lavado una matriz de tipo gel presente en caso dado. En ese contexto puede favorecerse o bien puede provocarse también un desprendimiento, especialmente una solubilización, en caso dado de un revestimiento de polielectrolito por medio de los tensioactivos activados. Así mismo las fuerzas  
15 mecánicas juegan aquí un papel.

15 La presente invención presenta, frente al estado de la técnica, una serie de ventajas:

Las dispersiones, de conformidad con la invención, conducen a un claro aumento de la estabilidad al almacenamiento de los ácidos peroxicarboxílicos que están contenidos en las mismas -especialmente en relación con una baja  
20 concentración de iones cloruro o bien de iones bromuro-, de tal manera, que se garantiza la actividad de los ácidos peroxicarboxílicos, especialmente el rendimiento de blanqueo, incluso al cabo de un período de tiempo prolongado o bien al cabo de un tiempo prolongado de almacenamiento. En este caso las medidas correspondientes o bien los  
25 ajustes correspondientes de la dispersión en el ámbito de un efecto sinérgico conducen a un aumento significativo de la estabilidad al almacenamiento de los ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión.

25 El procedimiento, de conformidad con la invención, para la obtención de las dispersiones puede ser manipulado de una manera buena y sencilla, pudiéndose renunciar al empleo de substancias de fabricación costosa y, por consiguiente, frecuentemente generadoras de costes elevados. Por consiguiente, el procedimiento es adecuado de una manera  
30 excelente para un empleo a escala industrial de gran tonelaje.

30 Como consecuencia del ajuste específico de las correspondientes propiedades de la dispersión, especialmente el contenido en cloruro, la inactivación de los tensioactivos, el ajuste del valor del pH, etc. se consigue, por un lado, una estabilización extraordinariamente buena de los ácidos peroxicarboxílicos, pudiéndose conseguir un efecto sinérgico  
35 en lo que se refiere al aumento de la estabilidad especialmente por medio de la interacción de estas medidas individuales. Por otra parte se garantiza por medio de las dispersiones, de conformidad con la invención, o bien por medio del agente de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, que los ácidos peroxicarboxílicos sean liberados o bien sean activados en el momento de su aplicación, especialmente en un baño de lavado y, por otro lado, que  
40 esté presente un rendimiento de lavado excelente, especialmente un rendimiento de blanqueo de la correspondiente formulación.

40 Por otra parte, las dispersiones pueden variarse ampliamente o bien pueden prepararse a medida con relación a su composición y a su contenido en producto activo de tal manera, que puede efectuarse una adaptación individual a las exigencias correspondientes, de manera especial al agente de lavado y de limpieza. En este caso, la dispersión puede ser empleada casi de una forma universal como consecuencia de su formación específica, en un amplio margen de  
45 composiciones diferentes.

50 Por otra parte, también pueden introducirse ácidos peroxicarboxílicos en la dispersión de conformidad con la invención, que estén dotados con un recubrimiento o bien con una matriz para aumentar todavía más la estabilidad, es decir que la dispersión de conformidad con la invención es compatible incluso en lo que se refiere a sistemas encapsulados de otro tipo.

55 Las formulaciones de los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, presentan ventajas considerables frente al estado de la técnica como consecuencia de sus adaptaciones indicadas precedentemente, ajustadas entre sí y de efecto sinérgico, tales como especialmente un bajo contenido en iones halogenuro, la optimización del valor del pH, el aporte de formadores de complejos, la inactivación de los tensioactivos, el empleo de disolventes especiales o bien de enzimas especiales, tales como las catalasas o las peroxidásas, el aporte de antioxidantes, puesto que se reduce claramente una degradación de los componentes sensibles a base de ácidos peroxicarboxílicos.

60 Otras configuraciones, modificaciones y variaciones así como ventajas de la presente invención pueden ser reconocidas y realizadas por el técnico en la materia sin mayor problema con ayuda de la lectura de la descripción sin que el técnico en la materia abandone el ámbito de la presente invención.

65 La presente invención se pone de manifiesto por medio de los ejemplos siguientes de realización, que, sin embargo, no limitan en modo alguno a la invención.

**Ejemplos de realización****Ejemplo 1**

5 En este ejemplo se muestra, en forma de modelo, el modo en que se perjudica la estabilidad del PAP por medio del cloruro: se combinó una dispersión acuosa al 3% de PAP (a partir de Eureco® W en agua destilada) con diversas concentraciones en NaCl y se almacenó a 40°C. Al cabo de diversos intervalos de tiempo se determinó la fracción remanente de PAP (en %). Esto se ha indicado en la tabla siguiente:

c(NaCl) (% en peso)	0	0,03	0,1	0,3	1	3	10
1 día	100	98	97,7	93	86	75,7	48
4 días	97,7	94	86,8	76,7	51,7	12,5	7,3

20 Se observa una degradación acrecentada a medida que aumenta el contenido en cloruro.

**Ejemplo 2**

25 En este ejemplo se muestra el modo en que puede aumentarse claramente la estabilidad del PAP por medio del empleo de materias primas -en este caso tensioactivos industriales- con contenidos en cloruro de conformidad con la invención:

30 Se prepararon soluciones con la siguiente composición:

1. Ejemplo comparativo:

3% de PAP

35 15% de SDS, Texapon® K-12 (Fa. Cognis), contenido en cloruro ~ 0,4%

resto agua

40 2. De conformidad con la invención:

3% de PAP

45 15% de SDS, recristalizado, contenido en cloruro < 1 ppm

resto agua

Las muestras se almacenaron a la temperatura ambiente. En la tabla siguiente se han indicado los grados de conservación del PAP:

	3 días	1 semana
ejemplo comparativo	-	57,1
de conformidad con la invención	-	93,3

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene tensioactivos, estable al almacenamiento de ácidos peroxicarboxílicos en forma 5 de partículas, sólidos a la temperatura ambiente, especialmente de ácidos imidoperoxicarboxílicos, **caracterizada** porque el contenido total en iones halogenuro, especialmente en cloruro y/o en bromuro, referido a la fase continua de la dispersión, no sobrepasa en la dispersión las 100 ppm, especialmente las 50 ppm, de manera preferente las 30 ppm, de manera especialmente preferente las 15 ppm; porque la dispersión presenta un valor del pH de 7 como 10 máximo, de manera especial presenta un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 3,5 y 7, de manera preferente comprendido entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente comprendido entre 4,5 y 6, de manera muy especialmente preferente presenta un pH de 5 aproximadamente; y porque la dispersión no contiene al menos de manera esencial tensioactivos en forma activa, siendo el contenido total en tensioactivos activos en la fase continua de la dispersión menor que un 5%, de manera especial menor que un 2,5%, de manera preferente menor que un 1%, referido respectivamente a la fase continua de la dispersión.
- 15 2. Dispersión según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la dispersión contiene, al menos, un formador de complejos y/o porque la dispersión contiene, al menos, una catalasa y/o contiene, al menos, una peroxidasa, de manera preferente contiene una catalasa, y/o al menos contiene un antioxidante y/o porque la dispersión contiene, al menos, un disolvente especialmente miscible con el agua con una baja capacidad de disolución para los ácidos peroxicarboxílicos 20 orgánicos, de manera especial para los ácidos imidoperoxicarboxílicos, siendo preferente la glicerina.
3. Dispersión según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque los ácidos peroxicarboxílicos están dotados además con, al menos, un recubrimiento o están incorporados en, al menos, una matriz.
- 25 4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el tamaño de las partículas de los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos empleados es  $\leq 3.000 \mu\text{m}$ , de manera especial  $\leq 2.500 \mu\text{m}$ , de manera preferente  $\leq 2.250 \mu\text{m}$ , de manera preferente  $\leq 2.000 \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente  $\leq 1.500 \mu\text{m}$  y/o porque el tamaño de las partículas de los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos empleados está comprendido entre 10 y  $3.000 \mu\text{m}$ , de manera especial entre 50 y  $2.500 \mu\text{m}$ , de manera preferente entre 100 y  $1.500 \mu\text{m}$ .
- 30 5. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el contenido en ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, de manera especial en ácidos imidoperoxicarboxílicos, está comprendido entre un 0,1 y un 30% en peso, de manera especial entre un 0,5 y un 25% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso, referido a la dispersión.
- 35 6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos se eligen entre los ácidos monoperoxicarboxílicos y los ácidos diperoxicarboxílicos orgánicos, especialmente el dodecanodiperoxiácido o, de manera preferente, los ácidos imidoperoxicarboxílicos, de manera especialmente preferente el ácido 6- ftalimidoperoxicaprónico (el ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, PAP), y/o porque los ácidos peroxicarboxílicos presentan a la presión atmosférica un punto de fusión situado por encima de los 20°C, de manera especial situado por encima de los 25°C, de manera preferente situado por encima de los 35°C, de manera preferente situado por encima de los 45°C, de manera especialmente preferente situado por encima de los 50°C, de manera muy especialmente preferente situado por encima de los 100°C.
- 45 7. Empleo de las dispersiones según una de las reivindicaciones 1 a 6 en o en uno o varios agentes de lavado y de limpieza, especialmente en una o en varias composiciones líquidas de agentes de lavado y de limpieza, en uno o varios agentes para el cuidado dental, en uno o varios agentes para el teñido del cabello o en composiciones de agentes decolorantes o bien de agentes blanqueantes para aplicaciones industriales.
- 50 8. Agente de lavado y de limpieza, especialmente composición líquida de agente de lavado y de limpieza, agente para el cuidado dental, agente para el teñido del cabello o agente decolorante o bien agente blanqueante para aplicaciones industriales, que contiene una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 8, que contiene:
- 55 (i) al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, sólido, en forma de partículas, especialmente un ácido imidoperoxicarboxílico, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 30% en peso, de manera especial comprendidas entre un 0,5 y un 25% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso; y/o
- 60 (ii) tensioactivos, de manera preferente en forma inactivada, de manera especial tensioactivos catiónicos y/o aniónicos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 30% en peso y/o tensioactivos no iónicos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 30% en peso; y/o
- 65 (iii) en caso dado electrolitos, de manera especial sales inorgánicas y/u orgánicas, especialmente fosfatos, citratos y/o sulfatos, de manera especialmente preferente el sulfato de sodio, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 5 y un 30% en peso; y/o

- 5 (iv) en caso dado formadores de complejos, especialmente elegidos entre el grupo constituido por la quinolina y/o sus sales, los polifosfonatos de los metales alcalinos, el ácido picolínico y el ácido dipicolínico, los ácidos monofosfónicos o los ácidos polifosfónicos, especialmente el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), el difosfonato de azacicloheptano (AHP), el ácido nitrilotriacético (NTA), los citratos y/o los ácidos dicarboxílicos de cadena corta, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 10% en peso; y/o
- 10 (v) en caso dado enzimas, tales como las proteasas, las amilasas, las celulasas y/o las lipasas, y/o los estabilizantes de los enzimas, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 10% en peso; y/o
- 15 (vi) en caso dado adyuvantes, especialmente ácidos grasos, de manera preferente ácidos grasos saturados y/o ramificados, especialmente con un punto de fusión situado por debajo de 30°C, y/o ácido cítrico y/o citratos, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 15% en peso; y/o
- 20 (vii) en caso dado productos odorizantes, de manera preferente en cantidades comprendidas entre 0 y un 5% en peso; y/o
- (viii) en caso dado productos auxiliares, tales como los agentes desespumantes, los reguladores del pH, los modificadores de la reología (espesantes), los disolventes, los colorantes; y/o
- 25 (ix) en caso dado otros componentes usuales, tales como abrillantadores; y/o
- (x) agua;

estando referidas todas las indicaciones en peso al agente de lavado o bien al agente de limpieza.

30 10. Procedimiento para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos sólidos a la temperatura ambiente, especialmente de ácidos imidoperoxicarboxílicos, en dispersiones que contienen tensioactivos, especialmente acuosas, **caracterizado** porque

- 35 - se ajusta el contenido total en iones halogenuro, especialmente en cloruro y/o en bromuro, referido a la fase continua de la dispersión, a cantidades no superiores a las 100 ppm, de manera especial no superiores a las 50 ppm, de manera preferente no superiores a las 30 ppm, de manera especialmente preferente no superiores a las 15 ppm;
- 40 - se ajusta el valor del pH de la dispersión a 7 como máximo, de manera especial en el intervalo comprendido entre 3,5 y 7, de manera preferente comprendido entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente comprendido entre 4,5 y 6, de manera muy especialmente preferente a un valor de 5 aproximadamente; y
- 45 - se ajusta el contenido total en tensioactivos activos en la fase continua de la dispersión por debajo de un 5%, de manera especial por debajo de un 2,5%, de manera preferente por debajo de un 1%, referido respectivamente a la fase continua de la dispersión.

50

55

60

65