



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 216**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/39** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02027051 .8**

86 Fecha de presentación : **03.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1319705**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2003**

54 Título: **Co-granulados de activadores del blanqueo.**

30 Prioridad: **15.12.2001 DE 101 61 766**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Bruningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Cramer, Jürgen;**  
**Himmrich, Johannes y**  
**Kramer, Helmut**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 287 216 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Co-granulados de activadores del blanqueo.

5 Es objeto del invento un procedimiento para la producción de co-granulados de activadores del blanqueo, a partir de uno o varios amonio-nitrilos y de por lo menos un activador del blanqueo adicional, que, en un amplio intervalo de temperaturas de 10°C a 70°C, reaccionan con un agente blanqueante e inducen un efecto de blanqueo. Además, los granulados producidos conforme al invento se distinguen por una mejorada estabilidad en almacenamiento, así como por unos altos contenidos de sustancias activas.

10 Los activadores del blanqueo son importantes componentes en agentes de lavado compactos, sales quitamanchas y agentes para el lavado mecánico de vajillas. Los habituales activadores del blanqueo hacen posible a 40 hasta 60°C un resultado del blanqueo que es comparable con el del lavado en ebullición, al reaccionar ellos con compuestos donantes de peróxido de hidrógeno (en la mayor parte de los casos perboratos, percarbonatos, persulfatos y perfosfatos) mediando liberación de un ácido peroxi-carboxílico orgánico.

20 El resultado de blanqueo que se puede conseguir es determinado por el tipo y la reactividad del ácido peroxi-carboxílico formado, la estructura del enlace que se ha de perhidrolizar, así como por la solubilidad en agua del activador del blanqueo. Según el estado de la técnica se conocen muchas sustancias como activadores del blanqueo. Habitualmente, se trata en este contexto de compuestos orgánicos reactivos con un grupo O-acilo o N-acilo, que ya en la mezcla de polvos para lavar, de modo favorecido por la humedad residual presente, puede reaccionar con el agente blanqueante, tal como p. ej. perborato de sodio, cuando ambos componentes se presentan sin proteger.

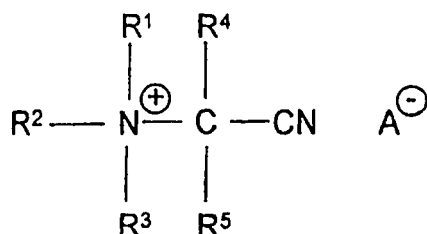
25 Ejemplos representativos de activadores del blanqueo son, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED), éster fenil-sulfonato de nonanoil-caprolactama (APES), pentaacetato de glucosa (GPA), tetraacetato de xilosa (TAX), aciloxi-benceno-sulfonatos (p. ej. un nonanoiloxi-benceno-sulfonato (NOBS), 4-benzoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS), trimetil-hexanoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (STHOBS), diacetil-dioxo-hexahidro-triazina (DADHT), tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), ácido tetraacetil-ciánico (TACA), di-N-acetil-dimetil-glioxima (ADMG) y 1-fenil-3-acetil-hidantoína (PAH) y un nitrilo-triacetato (NTA). Estos activadores del blanqueo tienen el más grande grado de efecto en el intervalo de temperaturas de 40°C a 60°C.

30 Los amonio-nitrilos ("nitrilo-quotes") forman una clase especial de activadores catiónicos del blanqueo. Compuestos de este tipo, y su utilización como activadores del blanqueo en agentes blanqueantes, se describen en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0.303.520, EP-A-0.464.880, EP-A-0.458.396, EP-A-0.897.974 y EP-A-0.790.244.

40 En el documento de patente alemana DE 197.40.671, y en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 98/23534 y WO 02/26927 se describen asimismo amonio-nitrilos como activadores del blanqueo. Estos compuestos se pueden emplear en común con otros tipos de activadores del blanqueo.

Objeto del invento son unos co-granulados a base de uno o varios amonio-nitrilos y por lo menos otro activador del blanqueo adicional, obteniéndose estos co-granulados aplicando por atomización sobre el/los otro(s) activador(es) adicional(es) del blanqueo una solución acuosa de uno o varios amonio-nitrilo(s), granulando la mezcla obtenida y secando y tamizando los granulados húmedos.

45 Como amonio-nitrilos entran en cuestión en particular los compuestos de la fórmula (1)



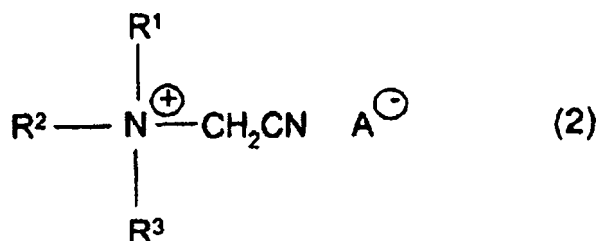
(1)

60 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son iguales o diferentes, y representan grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> o grupos alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, lineales o ramificados, o representan grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representan bencilo sustituido o sin sustituir, o en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, en común con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, forman un anillo con 4 a 6 átomos de C, que puede estar sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcanoflo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino, cloro o bromo, y que, adicionalmente al átomo de nitrógeno, en vez de átomos de carbono, puede contener uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, un grupo N-R<sup>6</sup> o un grupo R<sup>3</sup>-N-R<sup>6</sup>, en el que R<sup>6</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquinoilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alcanoflo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianometilo o ciano, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, significando R<sup>4</sup> en particular hidrógeno, cuando R<sup>5</sup> no significa hidrógeno,

## ES 2 287 216 T3

y A representa un anión, por ejemplo de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, carbonato, hidrógeno-carbonato, fosfato, mono- y di-hidrógeno-fosfato, pirofosfato, metafosfato, nitrato, metil-sulfato, fosfonato, metil-fosfonato, metano-disulfonato, metil-sulfonato o etano-sulfonato, o representa un anión de las fórmulas  $R^7SO_3^\ominus$ ,  $R^7SO_4^\ominus$  ó  $R^7COO^\ominus$ , en las que  $R^7$  significa alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , preferiblemente alquilo  $C_{10}$ - $C_{18}$ , y adicionalmente también alquil  $C_1$ - $C_{18}$ -fenilo. Se prefieren especialmente como anión los de cumeno-sulfonato y alcohol  $C_{12/18}$ -sulfato.

Como amonio-nitrilos se prefieren en particular los compuestos de la fórmula 2



representando  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 24 átomos de carbono, un grupo alqueno con 2 a 24 átomos de carbono o bencilo sustituido o sin sustituir, y representando A un ion arbitrario que compensa las cargas eléctricas, por ejemplo, los de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, carbonato, hidrógeno-carbonato, fosfato, mono- y di-hidrógeno-fosfato, pirofosfato, metafosfato, nitrato, metil-sulfato, fosfonato, metil-fosfonato, metano-disulfonato, metil-sulfonato, etano-sulfonato o representa un anión de las fórmulas  $R^7SO_3^\ominus$ ,  $R^7SO_4^\ominus$ ,  $R^7COO^\ominus$ , teniendo  $R^7$  los significados antes mencionados. Se prefieren especialmente como anión los de cumeno-sulfonato y alcohol  $C_{12/18}$ -sulfato.

Se prefiere especialmente la utilización de compuestos de acuerdo con la fórmula 2, en los que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  representan en cada caso un grupo metilo. El anión, que compensa las cargas eléctricas, puede ser uno arbitrario, preferiblemente el de cloruro o metosulfato o una mezcla de diferentes aniones, por ejemplo, los de cloruro o metosulfato y cumeno-sulfonato y/o lauril-sulfato y/o (alquil de ácido graso)-carboxilato.

Los amonio-nitrilos de acuerdo con las fórmulas 1 y 2 se distinguen por una capacidad de blanqueo especialmente buena en presencia de un agente blanqueante a unas bajas temperaturas situadas en el intervalo de  $10^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

Para el empleo de los amonio-nitrilos como un activador del blanqueo en agentes de lavado y limpieza, constituyen una gran desventaja su higroscopicidad y su sensibilidad frente a la hidrólisis en presencia de componentes alcalinos de agentes de lavado, y una estabilidad frente al almacenamiento correspondientemente pequeña, vinculada con ellas.

De acuerdo con el documento EP-A-0.464.880 se puede conseguir un mejoramiento de la estabilidad en almacenamiento de los amonio-nitrilos, preparando amonio-nitrilos con un alcano- o parafina-sulfonato, un aril-sulfonato, un alcohol-sulfato primario, o un (alquil de ácido graso)-carboxilato como ion de signo contrario, mediante un intercambio de aniones por una reacción de precipitación en disolventes orgánicos polares, tales como p. ej. metanol e isopropanol. El intercambio de aniones es desventajoso por motivos ecológicos y económicos; la separación de los disolventes desde el producto de la precipitación es costosa.

Una vía adicional para impedir una hidrólisis de los activadores del blanqueo en presencia de componentes alcalinos de agentes de lavado y para garantizar una estabilidad en almacenamiento suficiente, se efectúa a través de una granulación y de un revestimiento de los activadores del blanqueo antes de su empleo en formulaciones de agentes de lavado y limpieza.

En los documentos WO 98/23531, WO 00/58273 y WO 00/36061 se describe que ciertos derivados de acetonitrilo, en particular compuestos cíclicos de acetonitrilo, son llevados a una forma sólida para su incorporación en agentes de lavado y limpieza sólidos, introduciendo con agitación un material de soporte con una superficie lo más grande que sea posible, por ejemplo un ácido silícico, en una solución acuosa de acetonitrilo, o respectivamente aplicando por atomización la solución acuosa sobre el soporte o respectivamente mezclándola con él, y sometiendo a la mezcla resultante a una desecación en vacío a temperaturas elevadas. Los granulados y respectivamente las partículas, que se describen en los documentos, tienen unos contenidos en agua de hasta 20 tantos por ciento en peso, preferiblemente de menos que 1 tanto por ciento en peso. Resultan insatisfactorias la higroscopicidad y como consecuencia de ello la estabilidad en almacenamiento de los productos, en particular de los derivados de acetonitrilo lineales en el caso de una humedad fluctuante del aire, así como una descomposición parcial de los compuestos de acetonitrilo, que son sensibles frente a la hidrólisis, durante el proceso de desecación térmica.

En el documento de patente europea EP 1.122.300 se describen agentes blanqueantes, que como un activador del blanqueo contienen un amonio-nitrilo, eventualmente en mezcla con otros activadores del blanqueo adicionales, por ejemplo, un ácido alcanoíloxi-benceno-sulfónico o tetraacetiletilendiamina, así como un peróxido inorgánico y un carbonato de un metal alcalino. El documento no enseña de qué manera se puede minimizar la sensibilidad frente a la hidrólisis de los amonio-nitrilos.

## ES 2 287 216 T3

Todos los métodos descritos hasta ahora para la confección de amonio-nitrilos no cumplen de manera satisfactoria los requisitos establecidos a agentes con un buen efecto blanqueante a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, así como una alta estabilidad en almacenamiento de partículas sólidas con unos altos contenidos de sustancias activas.

5 Los activadores del blanqueo adicionales, utilizados conforme al invento, son sólidos y tienen por naturaleza una estructura diferente de la de los amonio-nitrilos. Entran en consideración aquí, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED), éster fenil-sulfonato de nonanoil-caprolactama (APES), pentaacetato de glucosa (GPA), tetraacetato de xilosa (TAX), aciloxi-benceno-sulfonatos (p. ej. un nonanoiloxi-benceno-sulfonato (NOBS), 4-benzoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS), trimetil-hexanoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (STHOBS), diacetil-dioxo-hexahidro-triazina (DADHT), tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), ácido tetraacetil-ciánico (TACA), di-N-acetil-dimetil-glioxima (ADMG) y 1-fenil-3-acetil-hidantoína (PAH) o un nitrilo-triacetato (NTA). Se prefiere la TAED.

15 La producción de los co-granulados conformes al invento se efectúa rociando el(los) otro(s) activador(es) del blanqueo adicional(es) con una solución acuosa de uno o varios amonio-nitrilo(s) y granulando esta mezcla.

20 El contenido en agua de los granulados obtenidos de esta manera se reduce a continuación hasta menos que 5, preferiblemente menos que 2% en peso. La eliminación del agua en exceso se puede llevar a cabo mediante una desecación mediando aportación de calor, no sobrepasando la temperatura del granulado convenientemente los 100°C, y estando situada por debajo de la temperatura de fusión del granulado. Se adecuan unos aparatos secadores, que no modifican desventajosamente la estructura granular del producto, por ejemplo, aparatos secadores de parrilla, de vacío o de capa fluidizada.

25 Del granulado secado se separan mediante tamizado la porción de grano grueso y la porción de grano fino. La porción de grano grueso se desmenuza mediante molienda y se aporta, al igual que la porción de grano fino, a un renovado proceso de granulación.

30 El tamaño de granos del granulado producido de esta manera se sitúa por lo general en el intervalo de 100  $\mu\text{m}$  - 2.000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 300  $\mu\text{m}$  - 1.800  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 600  $\mu\text{m}$  - 1.200  $\mu\text{m}$ . El peso aparente (a granel) se sitúa en el intervalo de 400 a 700  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Un aumento del peso aparente se puede conseguir comprimiendo los granulados para dar unos aglomerados de mayor tamaño, por ejemplo en compactadores de rodillos, y a continuación desmenuzándolos con ayuda de molinos, rodillos de discos dentados y/o tamices pasadores.

35 La cantidad total de todos los activadores del blanqueo, referida al co-granulado acabado seco, es de 50% en peso a 99% en peso, preferiblemente de 70% en peso a 98% en peso, en particular de 80% en peso a 96% en peso.

40 La proporción en peso de un amonio-nitrilo, referida al co-granulado acabado seco, está situada en 1% en peso hasta 50% en peso, preferiblemente en 10% en peso hasta 40% en peso, de manera especialmente preferida en 15% en peso hasta 35% en peso.

En una forma preferida de realización, el co-granulado conforme al invento contiene adicionalmente agentes aglutinantes y aditivos ácidos, que disminuyen la sensibilidad frente a la hidrólisis del amonio-nitrilo.

45 Como agentes aglutinantes entran en cuestión celulosas y almidones, así como sus éteres o ésteres, por ejemplo, una carboximetil-celulosa (CMC), una metil-celulosa (MC) o una hidroxietil-celulosa (HEC), y los correspondientes derivados de almidones, pero también polímeros formadores de películas, por ejemplo poli(ácidos acrílicos) y copolímeros de anhídrido de ácido maleico y de ácido acrílico, así como las sales de estos ácidos poliméricos. Productos usuales en el comercio son, por ejemplo, Sokalan® CP 5 o 45. Por lo demás, se adecuan componentes aniónicos pulverulentos, en particular alcano-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos, aril-sulfonatos, en particular cumeno-, xileno- y tolueno-sulfonatos, alquil-éter-sulfatos, alquil-sulfatos,  $\alpha$ -olefina-sulfonatos y jabones. La proporción de agentes aglutinantes, referida al granulado acabado, puede ser de 1 a 45% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso.

55 Como aditivos ácidos se adecuan ácido sulfúrico, hidrógeno-sulfato de sodio, ácido fosfórico, hidrógeno-fosfato de sodio, ácidos fosfónicos y sus sales, ácidos carboxílicos o sus sales, tales como ácido cítrico en una forma anhidra o hidratada, ácido glicólico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido de ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido de ácido adípico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido láctico, pero también polímeros ácidos. Son polímeros particularmente adecuados un poli(ácido acrílico), un poli(ácido maleico) o copolímeros de ácido acrílico y de ácido maleico.

60 La cantidad del aditivo ácido y su concentración se han de dimensionar de tal manera que la proporción del aditivo ácido en el granulado acabado sea de aproximadamente 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 15% en peso, en particular de 1 a 10% en peso.

65 Para el caso de que el co-granulado conforme al invento contenga agentes aglutinantes y/o aditivos ácidos, se puede proceder mezclando previamente en primer lugar estos componentes en común con el/los otro(s) activador(es) adicional(es) del blanqueo.

## ES 2 287 216 T3

Esta etapa se puede efectuar en dispositivos mezcladores usuales, que trabajan por tandas o de una manera continua, que por regla general están equipados con órganos mezcladores rotatorios, por ejemplo en un mezclador de reja de arado. Según sea la eficacia del dispositivo mezclador, los períodos de tiempo de mezclado para una mezcla homogénea se sitúan, por lo general, entre 30 segundos y 5 minutos.

A continuación, esta mezcla se moja con una solución acuosa de uno o varios amonio-nitrilos a unas temperaturas de aproximadamente 20 a 80°C. A continuación, se granula, se seca y se tamiza, tal como se ha indicado anteriormente.

De acuerdo con una segunda variante, se puede proceder también añadiendo agentes aglutinantes y/o aditivos ácidos a la solución acuosa del/de los amonio-nitrilo(s), y aplicando por atomización la solución acuosa sobre el/los otro(s) activador(es) del blanqueo adicional(es). Naturalmente, también se puede(n) mezclar previamente el/los agente(s) aglutinante(s) con el/los otro(s) activador(es) del blanqueo adicional(es) y rociar con la solución del/los amonio-nitrilo(s), que contiene aditivos ácidos, o se procede a la inversa, mezclando previamente el/los activador(es) del blanqueo adicional(es) con los aditivos ácidos y aplicando por atomización el/los agente(s) aglutinante(s) dentro de la solución acuosa del/de los amonio-nitrilos. En todas las variantes, la solución acuosa del/de los amonio-nitrilo(s) contiene además componentes aniónicos, en particular alcano-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos, aril-sulfonatos, en particular cumeno-, xileno-, tolueno-sulfonatos, alquil-éter-sulfatos, alquil-sulfatos,  $\alpha$ -olefina-sulfonatos y jabones en unas partes en peso de 0 a 3, preferiblemente de 0,5 a 2, de manera especialmente preferida de 1 a 2, referidas al amonio-nitrilo que está contenido en el co-granulado.

La producción se puede efectuar también, mezclando todos los componentes en seco y a continuación granulando la mezcla mediando adición de agua. En una variante adicional, una mezcla de componentes secos se puede reunir y granular con uno o varios materiales sólidos húmedos con agua.

En una forma de realización preferida, los co-granulados obtenidos de esta manera se pueden utilizar por sí mismos, pero en particular la porción de grano fino resultante, así como la porción de grano fino grueso molida en forma de un polvo, se pueden utilizar como material de soporte, sobre el que se añade dosificadamente, por su parte mediando agitación intensa, la solución acuosa del nitrilo-quat. Este proceso se puede repetir arbitrariamente dentro del marco de las propiedades físico-químicas de los co-granulados resultantes.

Los co-granulados obtenidos conforme al invento se adecuan para ser empleados directamente en agentes de lavado y limpieza. En una forma de utilización especialmente preferida, ellos pueden ser provistos, no obstante, de una envoltura de revestimiento según procedimientos de por sí conocidos. Para esto, el co-granulado se reviste en una etapa adicional con una sustancia formadora de películas, con lo que se puede influir considerablemente sobre las propiedades del producto.

Como agentes de revestimiento se adecuan todas las sustancias formadoras de películas, tales como ceras, siliconas, ácidos grasos, alcoholes grasos, jabones, agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos catiónicos, polímeros aniónicos y catiónicos, poli(etilenglicoles), así como poli(alquilenglicoles).

Se utilizan preferiblemente unas sustancias de revestimiento con un punto de fusión de 30-100°C. Ejemplos de ellas, así como un procedimiento para su aplicación, se describen en el documento EP-A-0.835.926. La aplicación de los materiales de revestimiento se efectúa por regla general mediante aplicación por atomización de los materiales de revestimiento fundidos o disueltos en un disolvente. El material de revestimiento se puede aplicar en unas proporciones de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, referidas al peso total, sobre el núcleo del granulado conforme al invento.

Mediante utilización de estos materiales de revestimiento se pueden mejorar aún más la estabilidad en almacenamiento y la higroscopicidad, y se puede influir deliberadamente sobre la cinética de la reacción, a fin de impedir de esta manera interacciones entre el activador del blanqueo y el sistema de enzimas al comienzo del proceso de lavado.

Además de esto, los co-granulados conformes al invento pueden contener todavía otros aditivos adecuados, tales como agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, que contribuyen a una disolución más rápida de los co-granulados conformes al invento, y estabilizadores de agentes blanqueantes tales como, por ejemplo, fosfonatos y polifosfonatos. Agentes tensioactivos aniónicos preferidos son sales de metales alcalinos, sales de amonio, sales de aminas y sales de aminoalcoholes de los siguientes compuestos: alquil-éter-sulfatos, alquilamido-sulfatos y -éter-sulfatos, alquil-aril-poli(éter-sulfatos), monoglicérido-sulfatos, alquilamido-sulfonatos, alquil-sulfosuccinatos, alquil-éter-sulfosuccinatos, alquilamido-sulfosuccinatos, alquil-sulfoacetatos, alquil-poli(glicerol)-carboxilatos, alquil-fosfatos, alquil-éter-fosfatos, alquil-sarcosinatos, alquil-polipeptidatos, alquilamido-polipeptidatos, alquil-isetionatos, alquil-tauratos, alquil-poli(glicol-éter)-ácidos carboxílicos o ácidos grasos, tales como ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, una sal del ácido copraoleico, o sales hidrogenadas del ácido copraoleico. El radical alquilo de todos estos compuestos contiene normalmente 8-32, preferiblemente 8-22 átomos de C.

Como agentes tensioactivos no iónicos se prefieren éteres polietoxilados, polipropoxilados o poliglicerolados de alcoholes grasos, ésteres polietoxilados, polipropoxilados y poliglicerolados de ácidos grasos, ésteres polietoxilados de ácidos grasos y de sorbita, amidas grasas polietoxiladas o poligliceroladas. Son aditivos asimismo adecuados ciertos agentes formadores de complejos y ciertos complejos con metales de transición, p. ej. complejos con metales, que contienen hierro, cobalto o respectivamente manganeso, tal como se describen en los documentos EP-A-0.458.397 y EP-A-0.458.398.

## ES 2 287 216 T3

Otros aditivos posibles son unas sustancias, que en la lejía (agua) de lavado reaccionan con el ácido peroxycarboxílico liberado desde el activador mediando formación de compuestos intermedios reactivos, tales como dioxiranos u oxaziridinas, y de esta manera pueden aumentar la reactividad. Correspondientes compuestos son cetonas y sulfonaminas que corresponden al documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-3.822.114 y al documento EP-A-0.446.982.

La proporción del aditivo se orienta en particular a su tipo. Así, se añaden aditivos acidificantes y activadores orgánicos para el aumento del rendimiento del perácido, en unas proporciones de 0 a 20% en peso, en particular en unas proporciones de 1 a 10% en peso, referidas al peso total, los complejos con metales se añaden, por el contrario, en unas concentraciones situadas en la región de las ppm (partes por millón).

Los co-granulados conformes al invento se distinguen por una muy buena estabilidad en almacenamiento en formulaciones pulverulentas de agentes de lavado, limpieza y desinfección. Ellos son ideales para el empleo en agentes de lavado completos, sales quitamanchas, agentes para la limpieza mecánica de vajillas, agentes limpiadores universales pulverulentos y agentes limpiadores de dentaduras postizas.

En estas formulaciones, los co-granulados conformes al invento se emplean en combinación con una fuente de peróxido de hidrógeno. Ejemplos de ésta son un perborato monohidrato, un perborato tetrahidrato, percarbonatos, persulfatos, persilicatos y percitratos de metales alcalinos, siendo sodio el metal alcalino preferido, así como aductos de peróxido de hidrógeno con urea u óxidos de aminas. Adicional o alternativamente pueden estar contenidos ciertos ácidos peroxycarboxílicos, por ejemplo el diperácido dodecanoico o ácidos ftalimido-percarboxílicos, que eventualmente pueden estar sustituidos junto al grupo aromático. Puede ser ventajosa la adición de pequeñas cantidades de estabilizadores de agentes blanqueantes conocidos, tal como, por ejemplo, la de fosfonatos, boratos, o respectivamente metaboratos y metasilicatos, así como la de sales de magnesio, tales como sulfato de magnesio.

Junto a esto, la formulación puede contener, correspondiendo al estado de la técnica, otros componentes de agentes de lavado, tales como agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o de naturaleza anfótera, agentes mejoradores de detergencia (en inglés builder) orgánicos e inorgánicos y agentes mejoradores de detergencia concomitantes (co-builder), enzimas, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, sales, aclaradores (blanqueadores) ópticos, agentes inhibidores del agrisamiento, agentes inhibidores de la espuma, agentes secuestrantes, así como sustancias odorantes y colorantes.

Agentes tensioactivos no iónicos preferidos son compuestos oxietilados de alcoholes grasos con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25 moles de óxido de etileno. La cadena de alquilo de los alcoholes alifáticos puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y contiene, por lo general, de 8 a 22 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los productos de condensación de alcoholes, que contienen una cadena de alquilo de 10 a 20 átomos de carbono, con 2 a 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. La cadena de alquilo puede ser saturada o también insaturada. Asimismo, los compuestos etoxilados de alcoholes pueden tener una estrecha distribución de homólogos del óxido de etileno (en inglés "Narrow Range Ethoxylates", NRE) o una amplia distribución de homólogos del óxido de etileno (en inglés "Broad Range Ethoxylates"). Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos, obtenibles comercialmente, de este tipo, son Tergitol<sup>®</sup> 15-S-9 (un producto de condensación de un alcohol C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> secundario lineal con 9 moles de óxido de etileno), Tergitol<sup>®</sup>24-L-NMW (un producto de condensación de un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> primario lineal con 6 moles de óxido de etileno con una estrecha distribución de pesos moleculares). Asimismo, dentro de esta clase de productos se encuentran las marcas Genapol<sup>®</sup> de la entidad Clariant GmbH.

Además de esto, entran en cuestión también otros tipos conocidos de agentes tensioactivos no iónicos, tales como aductos con poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno), poli(óxidos de butileno) y poli(óxidos de pentileno) de alcoholes grasos con 8-22 átomos de carbono y alquil-fenoles con 6 a 12 átomos de carbono en la cadena de alquilo, productos de reacción por adición de óxido de etileno con una base hidrófoba, formados a partir de la condensación de óxido de propileno con propilenglicol o productos de reacción por adición de óxido de etileno con un producto de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.

Por lo demás, se pueden emplear agentes tensioactivos no iónicos semipolares, por ejemplo, óxidos de aminas.

Como óxidos de aminas entran en cuestión especialmente óxidos de alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-dimetil-aminas y de alcoxi C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-etil-dihidroxietilaminas.

Como agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración sobre todo alquil-sulfatos, -sulfonatos, -carboxilatos, -fosfatos, lineales y ramificados, alquil-éster-sulfonatos, arilalquil-sulfonatos, alquil-éter-sulfatos y mezclas de los mencionados compuestos. Seguidamente, se han de describir más detalladamente algunos de los tipos que entran en cuestión de agentes tensioactivos aniónicos.

### *Alquil-éster-sulfonatos*

Los alquil-éster-sulfonatos constituyen ésteres lineales de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> (es decir ácidos grasos), que son sulfonados mediante SO<sub>3</sub>, tal como se describen en el "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), páginas 323-329. Materiales de partida adecuados son derivados de grasas naturales, tales como p. ej. un ácido graso de sebo o de aceite de palma.

*Alquil-sulfatos*

Los alquil-sulfatos son sales o ácidos solubles en agua de la fórmula  $\text{ROSO}_3\text{M}$ , en la que R representa preferentemente un radical hidrocarbilo  $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ , de manera preferida un radical alquilo o hidroxialquilo con 10 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ . M es hidrógeno o un catión, p. ej. un catión de un metal alcalino (p. ej. sodio, potasio, litio) o de amonio, o amonio sustituido, p. ej. un catión de metil-, dimetil- y trimetil-amonio o un catión de amonio cuaternario, tal como un catión de tetrametil-amonio y de dimetil-piperidinio y cationes de amonio cuaternarios, que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina y de sus mezclas. En este caso se prefieren unas cadenas de alquilo con  $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$  para unas temperaturas de lavado bajas (p. ej. por debajo de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ ), y unas cadenas de alquilo con  $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ , preferiblemente para unas temperaturas de lavado más altas (p. ej. situadas por encima de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ ).

*Alquil-éter-sulfatos*

Los alquil-éter-sulfatos son sales o ácidos solubles en agua de la fórmula  $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ , en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$  con 10 a 24 átomos de C, sin sustituir, preferiblemente un radical alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ , de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ . A es una unidad de etoxi o propoxi, m es un número mayor que 0, típicamente situado entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6, de manera especialmente preferida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3, y M es un átomo de hidrógeno o un catión tal como p. ej. un catión de un metal (p. ej. sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc.), un catión de amonio o de amonio sustituido. Ejemplos de cationes de amonio sustituidos son cationes de metil-, dimetil-, trimetil-amonio y de amonio cuaternario, tales como cationes de tetrametil-amonio y dimetil-piperidinio, así como los que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina, mezclas de éstas y similares. Como ejemplos se han de citar un compuesto alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietoxilado (1,0)-sulfato, alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietoxilado (2,25)-sulfato, alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietoxilado (3,0)-sulfato, alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietoxilado (4,0)-sulfato, siendo el catión sodio o potasio.

Otros agentes tensioactivos aniónicos, que son útiles para el empleo en agentes de lavado y limpieza, son olefina  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonados, preparados mediante sulfonación de los productos de pirolisis de citratos de metales alcalino-térreos, tal como se describen p. ej. en el documento de patente británica GB 1.082.179, alquil-glicerol-sulfatos, (acil grasos)-glicerol-sulfatos, oleíl-glicerol-sulfatos, alquil-fenol-éter-sulfatos, alquil-benceno-sulfonatos lineales o ramificados, parafina-sulfonatos primarios o secundarios, alquil-fosfatos, alquil-éter-fosfatos, isetionatos, tales como acil-isetionatos, N-acil-tauridas, alquil-succinatos, sulfosuccinatos, monoésteres de los sulfosuccinatos (en particular monoésteres  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  saturados e insaturados) y diésteres de los sulfosuccinatos (en particular diésteres  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  saturados e insaturados), acil-sarcosinatos, sulfatos de alquil-polisacáridos, tales como sulfatos de alquil-polglicósidos, alquil-sulfatos primarios ramificados y alquil-polietoxicarboxilatos, tales como los de la fórmula  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$ , en la que R representa un alquilo  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ , k representa un número de 0 a 10 y M representa un catión que forma sales solubles. Se pueden emplear asimismo ácidos resínicos o ácidos resínicos hidrogenados, tales como colofonia o colofonia hidrogenada, o resinas de aceite de tall y ácidos resínicos de aceite de tall. Otros ejemplos se describen en "Surface Active Agents and Detergents" (Agentes tensioactivos y detergentes) (volúmenes I y II, Schwartz, Perry Berch). Un gran número de tales agentes tensioactivos se reivindican también en el documento de patente de los EE.UU. US 3.929.678.

Ejemplos de agentes tensioactivos anfóteros, que se pueden emplear en las formulaciones del presente invento, son sobre todo los que se describen ampliamente como derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, en las que el radical alifático puede ser lineal o ramificado, y en las que uno de los sustituyentes alifáticos contiene entre 8 y 18 átomos de carbono, y un grupo aniónico soluble en agua, tal como p. ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

Agentes tensioactivos anfóteros preferidos son ciertos monocarboxilatos y dicarboxilatos tales como un coco-anfo-carboxi-propionato, ácido coco-amido-carboxi-propiónico, un coco-anfo-carboxi-glicinato (o designado también como coco-anfo-diacetato) y un coco-anfo-acetato.

Otros agentes tensioactivos anfóteros preferidos son alquil-dimetil-betaínas, alquil-amido-betaínas y alquil-dipolietoxi-betaínas con un radical alquilo, que puede ser lineal o ramificado, con 8 a 22 átomos de carbono, de manera preferida con 8 a 18 átomos de carbono y de manera especialmente preferida con 12 a 18 átomos de carbono. Estos compuestos son comercializados por la entidad Clariant GmbH bajo el nombre comercial Genagen® CAB y LAB.

Ejemplos típicos de agentes tensioactivos catiónicos son compuestos de amonio cuaternarios (quates), éster-quates, éter-quates, hidroxietil-quates, quates etoxilados, en particular sales cuaternizadas de ésteres de alcohol-aminas con ácidos grasos, y sales de ésteres de dialquil-amino-propil-aminas.

Como sustancias mejoradoras de detergencia, orgánicas e inorgánicas, se adecuan sales que reaccionan de manera neutra o en particular de manera alcalina, que son capaces de hacer precipitar iones de calcio o de fijarlos en forma de complejos. Sustancias mejoradoras de detergencia adecuadas y en particular ecológicamente inocuas, tales como zeolitas finamente cristalinas, sintéticas, que contienen agua, del tipo NaA, que tienen una capacidad de fijación de calcio situada en el intervalo de 100 a 200 mg de  $\text{CaO/g}$ , encuentran una utilización preferente. Junto a una zeolita se emplean también preferiblemente silicatos estratificados y silicatos amorfos. Asimismo son adecuados los fosfatos de metales alcalinos, que se pueden presentar en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejem-

## ES 2 287 216 T3

plos de ellas son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrógeno-difosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametafosfato de sodio, fosfatos de trisodio oligoméricos con unos grados de oligomerización de 5 a 1.000, en particular de 5 a 50, así como mezclas de sales de sodio y potasio.

5 Sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas útiles son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos que se emplean preferentemente en forma de sus sales de sodio, tales como ácido cítrico, un nitrilo-acetato (NTA), así como ácido etilén-diamina-tetraacético, siempre y cuando que un empleo de esta índole no sea objetable por motivos ecológicos, y ácidos fosfónicos y polifosfónicos. Análogamente a esto, también se pueden emplear carboxilatos poliméricos y sus sales. A ellas pertenecen, por ejemplo, las sales de poliacrilatos y polimetacrilatos homopoliméricos o copoliméricos, 10 y en particular copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, preferiblemente los que se componen de 50% a 10% de ácido maleico, así como un poli(ácido aspártico) y también una poli(vinil-pirrolidona) y uretanos. La masa molecular relativa de los homopolímeros se sitúa, por lo general, entre 1.000 y 100.000, y la de los copolímeros se sitúa entre 2.000 y 200.000, preferiblemente entre 50.000 y 120.000, referida al ácido libre, en particular se adecuan también poliacrilatos solubles en agua, que por ejemplo están reticulados con aproximadamente 1% de un poli(alil- 15 éter) de la sacarosa, y que poseen una masa molecular relativa situada por encima de un millón. Ejemplos de ellos son los polímeros obtenibles bajo el nombre de Carbopol 940 y 941.

Como enzimas entran en cuestión las de la clase de las proteasas, lipasas, amilasas, pulinasas, cutinasas y celulasas o respectivamente mezclas de éstas. Están a disposición entre las proteasas BLAP<sup>®</sup>, Opticlean<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup>, 20 Maxapem<sup>®</sup>, Esperase<sup>®</sup>, Savinase<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup>, OxP y/o Duraxym<sup>®</sup>, entre las amilasas Termamyl<sup>®</sup>, Amylase LT<sup>®</sup>, Maxamyl<sup>®</sup>, Duramyl<sup>®</sup> y/o Purafect<sup>®</sup> OxAm, entre las lipasas Lipolase<sup>®</sup>, Lipomax<sup>®</sup>, Lumafast<sup>®</sup> y Lipozym<sup>®</sup>.

Las enzimas pueden ser adsorbidas junto a sustancias de soporte y/o pueden ser embebidas en sustancias de envoltura.

25 Junto a los co-granulados conformes al invento, adicionalmente se pueden emplear activadores del blanqueo convencionales. Son apropiadas unas sustancias, que llevan grupos O- y/o N-acilo, y/o eventualmente grupos benzóilo. Se prefieren alquilen-diaminas aciladas múltiples veces, en particular N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular diacetil-2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicol-urilos acilados, 30 en particular tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), N-acil-imidas, en particular N-nonanoil-succinimida (NOSI), anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes plurivalentes acilados, en particular triacetina, diacetato de etilén-glicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, enol-ésteres, así como sorbitol y manitol acetilados, derivados acilados de azúcares, en particular pentaacetil-glucosa (PAG), pentaacetil-fructosa, tetraacetil-xilosa y octaacetil-lactosa, así como una glucamina acetilada, eventualmente alquilada en N, y gluconolactona, y/o lactamas aciladas 35 en N, por ejemplo, N-benzóil-caprolactama. Por lo demás, se adecuan pentaacetato de glucosa (GPA), tetraacetato de xilosa (TAX), nonanoíloxi-benceno-sulfonato (NOBS), 4-benzóloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS), trimetilhexanoíloxi-benceno-sulfonato de sodio (STHOBS), ácido tetraacetil-ciánico (TACA), di-N-acetil-dimetil-glioxima (ADMG) y 1-fenil-3-acetil-hidantoína (PAH), éster fenil-sulfonato de nonanoil-caprolactama (APES) y éster fenil-sulfonato de nonanoil (NOPS), nitrilo-triacetato (NTA), así como compuestos cuaternarios de amonio-nitrilo.

Adicionalmente a los activadores del blanqueo arriba expuestos, o también en su lugar, las formulaciones de agentes de lavado pueden contener también las sulfoniminas conocidas a partir de los documentos EP 446.982 y EP 453.003, y/o sales de metales de transición o respectivamente complejos con metales de transición, que refuerzan el blanqueo, como los denominados catalizadores del blanqueo.

45 Como sales o respectivamente agentes de ajuste pasan a emplearse, por ejemplo, sulfato de sodio, carbonato de sodio o un silicato de sodio (vidrio soluble).

Otros componentes de la formulación de agente de lavado pueden ser aclaradores (blanqueadores) ópticos, por ejemplo derivados del ácido diamino-estilbeno-disulfónico o respectivamente sus sales de metales alcalinos, y agentes 50 inhibidores de la espuma, tales como compuestos alcoxilados de ésteres alquílicos de ácidos grasos, organopolisiloxanos y sus mezclas con un ácido silícico microfino, eventualmente silanizado, así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con un ácido silícico silanizado. Con ventaja, se pueden utilizar también mezclas de diferentes agentes inhibidores de la espuma, p. ej. los que se componen de un aceite de silicona, un aceite de parafina o ceras. Preferiblemente, los agentes inhibidores de la espuma están fijados a una sustancia de soporte granular, soluble o dispersable en agua. A fin de fijar trazas de metales pesados, se pueden añadir las sales de poli(ácidos fosfónicos), tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamina-tetrametilen-fosfónico (EDTMP) y ácido dietilentriamina-pentametilen-fosfónico (DTPMP). Ejemplos individuales típicos de otras sustancias aditi- 55 vas son borato de sodio, celulosas y almidones, así como sus éteres o ésteres, sacarosa, una povidexosa y aditivos poliméricos.

Los siguientes Ejemplos han de ilustrar el invento más detalladamente, sin limitarlo a ellos.

65

## ES 2 287 216 T3

### Ejemplo 1

*Preparación de un co-granulado de una mezcla de TAED, de una CMC y de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrilometil)-amonio*

5

#### 1ª Pasada

En un mezclador de reja de arado FKM 130 D, de la entidad Lödige, se mezclaron intensamente 18,6 kg de tetraacetil-etilendiamina (TAED) y 1,4 kg de una carboximetil-celulosa (CMC) con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm (revoluciones por minuto) a lo largo de un período de tiempo de 5 min.

A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm, y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador, con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujo dosificadamente una solución acuosa que se componía de 2,0 kg de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrilometil)-amonio, de 0,5 kg de un copolímero parcialmente neutralizado de ácido acrílico y de ácido maleico, de 2,4 kg de un cumeno-sulfonato y de 5,1 kg de agua con una temperatura de 75°C, durante un período de tiempo de 10 min, directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

Se obtuvieron 6,9 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  (rendimiento: 27%), así como 10,9 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 7,6 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 490 g/l.

25

#### 2ª Pasada

La porción gruesa (7,6 kg por encima de 1.400  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 1ª pasada se molió con un molino FitzMill y se mezcló intensamente de nuevo en común con la porción fina (10,9 kg por debajo de 500  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 1ª pasada así como con 5,4 kg de una mezcla recientemente preparada de TAED y de una CMC (93:7) en el mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm durante un período de tiempo de 5 min. A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador, con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujo dosificadamente una solución acuosa que se componía de 2,0 kg de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrilometil)-amonio, de 0,5 kg de un copolímero parcialmente neutralizado de ácido acrílico y de ácido maleico, de 2,4 kg de un cumeno-sulfonato y de 5,1 kg de agua con una temperatura de 75°C. durante un período de tiempo de 10 min, directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

40

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

Se obtuvieron 7,8 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  así como 12,9 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 8,6 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 495 g/l.

45

#### 3ª Pasada

50

La porción gruesa (8,6 kg por encima de 1.400  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 2ª pasada se molió con un molino FitzMill y se mezcló intensamente de nuevo en común con la porción fina (12,9 kg por debajo de 500  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 2ª pasada así como con 5,4 kg de una mezcla recientemente preparada de TAED y de una CMC (93:7) en el mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm durante un período de tiempo de 5 min. A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujo dosificadamente una solución acuosa que se componía de 2,0 kg de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrilometil)-amonio, de 0,5 kg de un copolímero parcialmente neutralizado de ácido acrílico y de ácido maleico, 2,4 kg de un cumeno-sulfonato y 5,1 kg de agua con una temperatura de 75°C durante un período de tiempo de 10 min, directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

60

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

65

Se obtuvieron 8,4 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  así como 14,2 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 9,7 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 505 g/l.

## ES 2 287 216 T3

### 4ª Pasada

La porción gruesa (9,7 kg por encima de 1.400  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 3ª pasada se molió con un molino FitzMill y se mezcló intensamente de nuevo en común con la porción fina (14,2 kg por debajo de 500  $\mu\text{m}$ ) procedente de la 3ª pasada así como con 5,4 kg de una mezcla recientemente preparada de TAED y de una CMC (93:7) en el mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm durante un período de tiempo de 5 min. A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador, con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujo dosificadamente una solución acuosa que se componía de 2,0 kg de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrlometil)-amonio, de 0,5 kg de un copolímero parcialmente neutralizado de ácido acrílico y de ácido maleico, de 2,4 kg de un cumeno-sulfonato y de 5,1 kg de agua con una temperatura de 75°C durante un período de tiempo de 10 min directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

Se obtuvieron 9,3 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  así como 14,9 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 10,2 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 510 g/l.

### Ejemplo 2

*Producción de un granulado de una mezcla de TAED, de una CMC y de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrlometil)-amonio*

En un mezclador de reja de arado FKM 130 D, de la entidad Lödige, se mezclaron intensamente 18,6 kg de un polvo producido por atomización de un nitrilo-quat (que se componía de 7,44 kg de metosulfato de N,N,N-trimetil-(N-nitrlometil)-amonio, de 8,93 kg de un cumeno-sulfonato, de 1,86 kg de un copolímero parcialmente neutralizado de ácido acrílico y de ácido maleico y de 0,37 kg de agua) y de 1,4 kg de una carboximetil-celulosa (CMC) con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm durante un período de tiempo de 5 min.

A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador, con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujeron dosificadamente 3,0 kg de agua acidificada a un pH de 3 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N durante un período de tiempo de 10 min directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

Se obtuvieron 5,1 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$ , así como 11,0 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 4,1 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 550 g/l.

### Ejemplo 3

*Producción de un granulado de TAED y de una CMC*

En un mezclador de reja de arado FKM 130 D, de la entidad Lödige, se mezclaron intensamente 18,6 kg de tetraacetil-etilendiamina (TAED) y 1,55 kg de una carboximetil-celulosa (CMC), con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm a lo largo de un período de tiempo de 5 min.

A continuación, en el mismo mezclador de reja de arado, con un número de revoluciones de la herramienta mezcladora de 135 rpm y con una cabeza portacuchillas rotatoria, conectada con ella, en la parte central del mezclador, con un número de revoluciones de 2.800 rpm, en esta mezcla previa de polvos se introdujeron dosificadamente 3,5 kg de agua durante un período de tiempo de 10 min directamente sobre la cabeza portacuchillas, y a continuación se mezcló posteriormente durante otros 2 min y se granuló.

El granulado húmedo se transfirió luego a un secador de capa fluidizada y se secó con unas temperaturas de entrada de los gases de 100°C hasta dejar un contenido residual de agua de 2%.

Se obtuvieron 5,8 kg de un granulado con una distribución de tamaños de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$ , así como 11,8 kg de una porción fina < 500  $\mu\text{m}$  y 3,0 kg de una porción gruesa > 1.400  $\mu\text{m}$ . El granulado con el tamaño de granos de 500-1.400  $\mu\text{m}$  tiene un peso aparente de aproximadamente 470 g/l.

## ES 2 287 216 T3

### Ejemplo 4

#### *Estabilidad en almacenamiento en una formulación de agente de lavado*

5 A fin de ensayar la estabilidad en almacenamiento de los granulados de activadores en una formulación de agente de lavado, se mezclaron 0,7 g de un co-granulado de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 1, 1ª pasada) o respectivamente una mezcla de 0,56 g de un granulado de una mezcla de TAED y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 3) y 0,14 g de una mezcla de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 2) con 7,5 g de un agente de lavado clásico IEC-A, de Wfk Testgewebe GmbH, y 1,7 g de percarbonato de sodio, y las mezclas resultantes se añadieron a cápsulas de Petri con un diámetro de 90 mm. Para cada determinación del contenido activo, planeada en el transcurso del almacenamiento, se preparó previamente una cápsula de Petri con la porción pesada e introducida antes descrita. Las cápsulas de Petri cargadas como se ha descrito anteriormente se almacenaron luego, en estado abierto, en un armario climatizado a una temperatura de 38°C y con una humedad relativa del aire de 80% durante 5 días. Después de unos períodos de tiempo de almacenamiento de 1, 2 y 5 días, se determinó el contenido residual del activador mediante valoración yodométrica y se transformó en la relación porcentual con respecto al contenido inicial empleado.

Período de tiempo de almacenamiento [días]	TAED/nitrilo-quat/CMC	TAED/CMC + nitrilo-quat/CMC
0	100 %	100 %
1	89 %	81 %
2	78 %	66 %
5	46 %	32 %

Se muestra que el co-granulado conforme al invento de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC posee una mejor estabilidad en almacenamiento que una mezcla de un granulado de una mezcla de TAED y de una CMC.

### Ejemplo 5

#### *Absorción de agua en el caso de un almacenamiento abierto climatizado*

35 A fin de comprobar la absorción de agua de los granulados de los activadores, se mezclaron 4,0 g de un co-granulado de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 1, 1ª pasada) o respectivamente una mezcla de 3,2 g de un granulado de una mezcla de TAED y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 3) y de 0,8 g de un granulado de una mezcla de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 2) en cápsulas de Petri con un diámetro de 90 mm, y a continuación se almacenaron en estado abierto en un armario climatizado a una temperatura de 38°C y con una humedad relativa del aire de 80%. Después de un período de tiempo de almacenamiento de 1 día, mediante pesaje se determinó el aumento de peso como consecuencia del agua absorbida, y se expresó en tanto por ciento referido a la cantidad pesada e introducida.

Período de tiempo de almacenamiento [días]	TAED/nitrilo-quat/CMC	TAED/CMC + nitrilo-quat/CMC
0	0 %	0 %
1	16 %	21 %

Se muestra que el co-granulado conforme al invento de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC absorbe menos cantidad de agua, en el mismo período de tiempo de almacenamiento, que una mezcla de un granulado de una mezcla de una TAED y de una CMC y de un granulado de una mezcla de un nitrilo-quat y de una CMC con una composición total similar.

### Ejemplo 6

#### *Rendimiento de lavado de formulaciones almacenadas de agentes de lavado*

60 A fin de comprobar el rendimiento de lavado de formulaciones almacenadas de agentes de lavado en una lavadora de laboratorio LINITEST, se mezclaron 0,1 g de un co-granulado de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 1, 4ª pasada) o respectivamente de una mezcla de 0,06 g de un granulado de una mezcla de TAED y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 3) y de 0,04 g de un granulado de una mezcla de un nitrilo-quat y de una CMC (de acuerdo con el Ejemplo 2) con 1,0 g de un agente de lavado clásico IEC-A, de WFK Testgewebe GmbH, y 0,15 g de perborato de sodio monohidrato, las mezclas resultantes se añadieron a cápsulas de Petri con un diámetro de 90 mm y a continuación se almacenaron durante un período de tiempo de 1 día, en estado abierto en el armario climatizado a una temperatura de 38°C y con una humedad relativa del aire de 80%. Las formulaciones almacenadas de agentes de lavado se introdujeron entonces totalmente en cubas cargadas con 200 ml de

## ES 2 287 216 T3

agua (15 °dH, Ca:Mg = 3:2) de la lavadora de laboratorio LINITEST. Se añadieron un tejido de ensayo (CFT BC-1, de WFK Testgewebe GmbH) y bolas de acero (a fin de aumentar la mecánica del lavado), y después de cerrar las cubas, se llevaron a cabo ensayos de lavado a 20°C y 40°C. El período de tiempo de lavado fue de 30 min. Como medida del rendimiento de lavado con un aparato de medición del color Elrepho 3000, de la entidad Datacolor, se determinó la diferencia de remisiones del tejido de ensayo frente a la de un tejido de ensayo lavado solamente con 1,0 g de un agente de lavado clásico IEC-A y de un tejido de ensayo lavado con 0,15 g de perborato de sodio monohidrato, y se obtuvieron los siguientes valores:

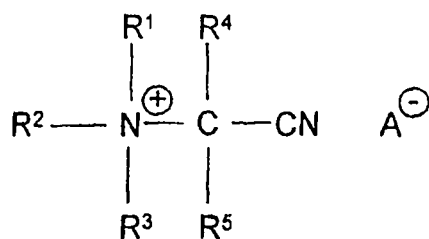
Temperatura [°C]	Diferencia de remisiones frente a TAED/nitrilo-quat/CMC	IEC-A/perborato de sodio monohidrato TAED/CMC + nitrilo-quat/CMC
20	4,1	3,2
40	6,0	5,4

Se muestra que el co-granulado conforme al invento de una mezcla de TAED, de un nitrilo-quat y de una CMC, después de un almacenamiento en una formulación de agente de lavado, consigue un mejor rendimiento de blanqueo a 20°C y 40°C que una mezcla, almacenada en una formulación de agente de lavado durante el mismo período de tiempo, de un granulado de una mezcla de TAED y de una CMC y de un granulado de una mezcla de un nitrilo-quat y de una CMC, con una composición total similar.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de co-granulados de activadores del blanqueo a base de uno o varios amonio-nitrilos y por lo menos un activador del blanqueo adicional, **caracterizado** porque sobre el activador del blanqueo adicional se aplica por atomización una solución acuosa de uno o varios amonio-nitrilos, la mezcla obtenida se granula y el granulado húmedo se seca y se tamiza.

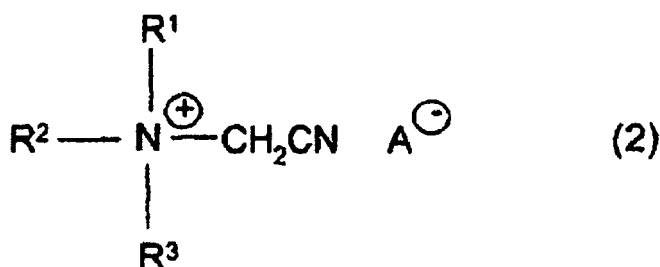
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que, como amonio-nitrilos, contienen compuestos de la fórmula (1)



(1)

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son iguales o diferentes, y representan grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> o grupos alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, lineales o ramificados, o representan grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, bencilo sustituido o sin sustituir, o en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en común con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, forman un anillo con 4 a 6 átomos de C, que puede estar sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcanofilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino, cloro o bromo, y que, adicionalmente al átomo de nitrógeno, en vez de átomos de carbono, puede contener uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, un grupo N-R<sup>6</sup> o un grupo R<sup>3</sup>-N-R<sup>6</sup>, en el que R<sup>6</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alcanofilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cianometilo o ciano, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, significando R<sup>4</sup> en particular hidrógeno, cuando R<sup>5</sup> no significa hidrógeno, y A representa un anión, por ejemplo de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, carbonato, hidrógeno-carbonato, fosfato, mono- y di-hidrógeno-fosfato, pirofosfato, metafosfato, nitrato, metil-sulfato, fosfonato, metil-fosfonato, metano-disulfonato, metil-sulfonato o etano-sulfonato, o representa un anión de las fórmulas R<sup>7</sup>SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, R<sup>7</sup>COO<sup>⊖</sup>, en las que R<sup>7</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, y adicionalmente también alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-fenilo.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que, como amonio-nitrilo, contienen un compuesto de la fórmula (2)



representando R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 24 átomos de carbono, un grupo alqueno con 2 a 24 átomos de carbono o bencilo sustituido o sin sustituir, y representando A un ion arbitrario que compensa las cargas eléctricas, por ejemplo, de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, carbonato, hidrógeno-carbonato, fosfato, mono- y di-hidrógeno-fosfato, pirofosfato, metafosfato, nitrato, metil-sulfato, fosfonato, metil-fosfonato, metano-disulfonato, metil-sulfonato, etano-sulfonato o representa un anión de las fórmulas R<sup>7</sup>SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> ó R<sup>7</sup>COO<sup>⊖</sup>, en las que R<sup>7</sup> tiene los significados antes indicados.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen adicionalmente N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED), éster fenil-sulfonato de nonanoil-caprolactama (APES), pentaacetato de glucosa (GPA), tetraacetato de xilosa (TAX), aciloxi-benceno-sulfonatos, diacetil-dioxo-hexahidro-triazina (DADHT), tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), ácido tetraacetil-ciánico (TACA), di-N-acetil-dimetil-glioxima (ADMG) y 1-fenil-3-acetil-hidantofina (PAH) o un nitrilo-triacetato (NTA).

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen uno o varios agentes aglutinantes y/o uno o varios aditivos ácidos.

## ES 2 287 216 T3

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen adicionalmente una celulosa y/o un almidón así como sus éteres o ésteres, y/o polímeros formadores de películas y/o componentes aniónicos seleccionados del conjunto que consiste en alcano-sulfonatos, aril-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos, alquil-éter-sulfatos, alquil-sulfatos,  $\alpha$ -olefina-sulfonatos y jabones, como agentes aglutinantes.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen de 1 a 45% en peso, referido al co-granulado total, de uno o varios agentes aglutinantes.
- 10 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen ácido sulfúrico, hidrógeno-sulfato de sodio, ácido fosfórico, hidrógeno-fosfato de sodio, ácidos fosfónicos y ácidos polifosfónicos y/o sus sales, ácidos carboxílicos y/o sus sales, ácido glicólico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido de ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido de ácido adípico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido láctico, y/o polímeros ácidos, como aditivo ácido.
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen adicionalmente de 0 a 20% en peso, referido al co-granulado total, de uno o varios aditivos ácidos.
- 20 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen de 50 a 99% en peso de un activador del blanqueo, referido al co-granulado total.
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen de 70 a 98% en peso de un activador del blanqueo, referido al co-granulado total.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que contienen de 80 a 96% en peso de un activador del blanqueo, referido al co-granulado total.
- 35 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados que están revestidos con 0 a 30% en peso de una sustancia formadora de películas.
- 40 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se producen los granulados, que son comprimidos a fin de aumentar el peso aparente para dar unos aglomerados de mayor tamaño y a continuación son triturados.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65