



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 144**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01) **C11D 3/16** (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01) **B01J 31/18** (2006.01)
C07D 471/12 (2006.01) **C07F 1/08** (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01) **C07F 13/00** (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06829423 .0**

96 Fecha de presentación : **08.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1969112**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Detergentes que contienen complejos catalíticamente activos para el blanqueo.**

30

Prioridad: **29.12.2005 DE 10 2005 063 059**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73

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

72

Inventor/es: **Gentschev, Pavel;**
Kessler, Arnd;
Jekel, Maren;
Zipfel, Johannes;
Nitsch, Christian;
Dahlmann, Doris y
Döring, Steve

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 367 144 T3

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

DESCRIPCIÓN

Detergentes que contienen complejos catalíticamente activos para el blanqueo

La presente invención se refiere al uso de determinados complejos de metales de transición como activadores catalíticamente activos en especial de compuestos peroxigenados inorgánicos para el blanqueo de suciedades de color en superficies duras y a detergentes para superficies duras, que contienen este tipo de catalizadores.

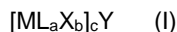
Los compuestos peroxigenados inorgánicos, en especial el peróxido de hidrógeno y los compuestos peroxigenados sólidos, que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno, por ejemplo el perborato sódico y carbonato sódico perhidratado, se emplean desde hace mucho tiempo como oxidantes con fines de desinfección y blanqueo. El efecto oxidante de estas sustancias en las soluciones diluidas depende en gran manera de la temperatura; por ejemplo, con el H₂O₂ o el perborato en baños alcalinos de blanqueo no se consigue un blanqueo suficientemente rápido de los materiales textiles sucios hasta que se alcanzan temperaturas superiores a 80°C. A temperaturas más bajas, el efecto oxidante de los compuestos peroxigenados inorgánicos puede mejorarse con la adición de los llamados activadores de blanqueo, de los que se conocen por la bibliografía técnica múltiples propuestas, sobre todo de los grupos de compuestos N- y O-acilados, por ejemplo las alquilendiaminas multiaciladas, en especial la tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo, las hidantoínas N-aciladas, las hidrazidas, los triazoles, las hidrotiazinas, los urazoles, las dicetopiperazinas, las sulfurilamidas y los cianuratos, también los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los ésteres de ácidos carboxílicos, en especial el nonanoiloxi-bencenosulfonato sódico, el isononanoiloxibencenosulfonato sódico y los derivados acilados del azúcar, como la pentaacetilglucosa. Gracias a la adición de estas sustancias puede incrementarse el efecto blanqueante de los baños acuosos de peróxidos de tal manera que ya a una temperatura en torno a 60°C se obtienen sustancialmente los mismos efectos que con el baño de peróxido solo a 95°C.

Pero estas temperaturas son todavía demasiado altas para el lavado manual de superficies duras, por ejemplo de la vajilla, y normalmente no siempre se alcanzan, incluso en los procesos de mecánicos de lavado de vajillas. En el intento de conseguir procesos con ahorro energético para el lavado mecánico de las vajillas siguen aumentando su importancia en los últimos años las temperaturas de uso inferiores a 60°C, en especial inferiores a 50°C e incluso hasta la temperatura del agua fría.

En estas temperaturas bajas, el efecto de los compuestos activadores conocidos hasta el presente por lo general disminuye de modo notable, en especial en el caso de suciedades difíciles de blanquear, por ejemplo los restos de té sobre porcelana o vidrio. Por ello se han realizado múltiples esfuerzos para desarrollar activadores más eficaces en este intervalo de temperaturas, sin que hasta el presente se pueda reseñar ningún éxito convincente. Un enfoque para ello podría derivarse del uso de las sales y complejos de metales de transición en su condición de catalizadores de blanqueo. Por la solicitud de patente europea EP 630 964 se conocen por ejemplo determinados complejos de manganeso de tipo saleno, que, tal como allí se indica, no tienen ningún efecto acusado en lo que respecta a intensificar el blanqueo de los compuestos peroxigenados y solo consiguen producir el blanqueo de la suciedad o colorantes que se hallan en los baños de lavado, es decir, que ya se hallan desprendido de la superficie del material textil que se pretende lavar.

De modo sorprendente ahora se ha encontrado que los complejos de metales de transición con un ligando macrocíclico, que posee 3 grupos piridina, tienen un efecto catalizador de blanqueo notable en las suciedades de color, que se hallan sobre las superficies duras.

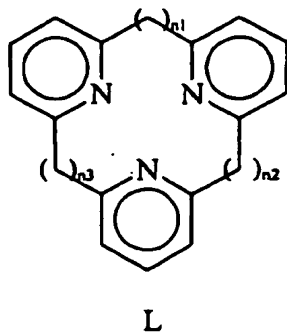
Es, pues, objeto de la invención el uso de complejos de metales de transición de la fórmula (I):



en la que:

M significa manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno,

L significa el ligando macrocíclico



en el que n_1 , n_2 y n_3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2,

X significa un ligando neutro o aniónico,

Y significa un anión no unido a un complejo,

5 a significa el número 1 ó 2 y

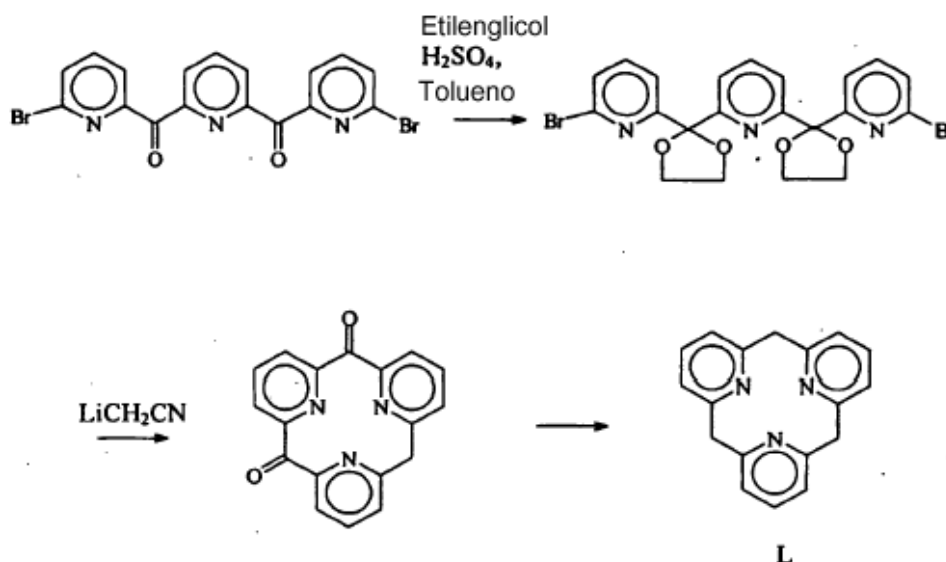
b y c con independencia entre sí son números de 0 a 6, con la condición de que su suma se elija de tal manera, que en función de la carga del átomo central M y de las cargas de X e Y resulte un compuesto neutro,

como activadores en especial de compuestos peroxigenados inorgánicos en soluciones de lavado de superficies duras, en especial de vajillas.

10 El metal de transición preferido (M de la fórmula I) es el manganeso.

En los compuestos L, los anillos de piridina pueden estar unidos mediante unidades etileno ($n_1 = n_2 = n_3 = 2$), existiendo con preferencia dos unidades etileno y una unidad metileno ($n_1 = n_2 = 2$, $n_3 = 1$) o una unidad etileno y dos unidades metileno ($n_1 = 2$, $n_2 = n_3 = 1$) y con preferencia especial tres unidades metileno ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$). La obtención del ligando macrocíclico de la fórmula (I), en la que $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, puede realizarse mediante los pasos

15 siguientes, que pueden aplicarse de modo similar para otros valores de los índices n_1 , n_2 y/o n_3 :

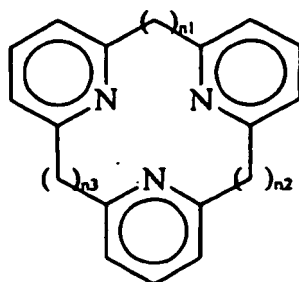


Los ligandos neutros X de los compuestos complejos de la fórmula (I) pueden ser por ejemplo agua o amoníaco. Un ligando aniónico X de los compuestos de la fórmula (I), que eventualmente equilibra la carga junto con los aniones Y no unidos al complejo, puede ser monovalente o multivalente, al igual que el anión Y. X e Y son con preferencia halogenuros, en especial cloruros, hidróxidos, hexafluorofosfatos, percloratos, aniones oxo, peroxo o hidropoxo o aniones de un ácido carboxílico, por ejemplo formiato, acetato, benzoato o citrato. Los aniones Y y/o los ligandos aniónicos X están presentes en un número tal (c o bien b de la fórmula I), que el compuesto de la fórmula (I) no presente en conjunto ninguna carga.

20

Otro objeto de la invención es el correspondiente uso del compuesto macrocíclico L en presencia de una sal de manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno, para intensificar la acción blanqueante en especial de los compuestos peroxigenados inorgánicos las soluciones de lavado de superficies duras. En presencia de agua, a partir de la sal metálica y el compuesto L se forma presumiblemente el complejo de la fórmula (I).

- 5 La invención se refiere además a detergentes para superficies duras, en especial detergentes para vajillas y entre estos con preferencia aquellos destinados a procesos de lavado en máquina, que contienen un compuesto macrocíclico L,



L

- 10 en el que n_1 , n_2 y n_3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2 y perborato alcalino monohidratado, perborato alcalino tetrahidratado, percarbonato alcalino o un ácido peroxicarboxílico. Estos detergentes contienen además con preferencia con preferencia una sal de manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno, o se utilizan en presencia de dichas sales metálicas, que se añaden por separado o eventualmente provienen del agua empleada, de modo que a partir de ellas y el ligando L se puede generar un complejo que catalice el blanqueo. Los complejos con el ligando L que catalizan el blanqueo pueden desplegar su acción en presencia del oxígeno del aire.
- 15 El uso según la invención consiste fundamentalmente en que, en presencia de una superficie dura manchada con suciedades de color, se creen las condiciones para que un oxidante y un catalizador de blanqueo de la fórmula (I) reaccionen entre sí, con el fin de obtener productos ulteriores de efecto oxidante más intenso. Estas condiciones se producen en especial cuando los dos reactivos se ponen en contacto entre sí en solución acuosa. Esto puede lograrse con la adición separada del compuesto peroxigenado y del catalizador de blanqueo a una solución que eventualmente contiene el detergente. De modo especialmente ventajoso, el procedimiento de la invención se lleva a la práctica empleando un detergente de la invención para superficies duras, que contiene el catalizador de blanqueo y eventualmente un oxidante peroxigenado. El compuesto peroxigenado puede añadirse también a la solución por separado, sin disolventes o bien con preferencia en solución o suspensión acuosa, cuando se emplea un detergente exento de peróxidos. Si se desea, se puede prescindir de la adición del compuesto peroxigenado cuando el procedimiento se lleva a la práctica en presencia de oxígeno gaseoso, por ejemplo oxígeno del aire.
- 20
- 25

- En función de la finalidad de uso pueden variarse las condiciones dentro de un amplio margen. Por ejemplo, aparte de las soluciones puramente acuosas pueden tomarse también en consideración como medio de reacción las mezclas de agua y disolventes orgánicos apropiados. Las cantidades utilizadas de compuesto peroxigenados se eligen con preferencia de modo que en las soluciones existan de 10 ppm al 10 % de oxígeno activo, en especial de 50 ppm a 5 000 ppm de oxígeno activo. La cantidad empleada de catalizador de blanqueo depende también de la finalidad de uso. Según el grado de activación deseado se emplean de 0,00001 moles a 0,025 moles, con preferencia de 0,0001 moles a 0,02 moles de catalizador por cada molde compuesto peroxigenado, pero en caso especiales pueden rebasarse estos límites por arriba o por abajo.
- 30

- Otro objeto de la invención es un detergentes para superficies duras, en especial para vajillas, que contiene del 0,001 % en peso al 1 % en peso, en especial del 0,005 % en peso al 0,1 % en peso de un catalizador de blanqueo de la fórmula (I) y un perborato alcalino monohidratado, un perborato alquilo tetrahidratado, un percarbonato alcalino y/o un ácido peroxicarboxílico junto con los materiales habituales, que sean compatibles con el catalizador de blanqueo. El catalizador de blanqueo puede absorberse en principio de modo ya conocido en los materiales portadores y/o en las sustancias envolventes.
- 35

- La invención se refiere además a procedimiento de limpieza de superficies duras, en especial de vajillas, empleando un ligando L o bien un catalizador de blanqueo de la fórmula (I) o
- 40

- Los detergentes de la invención según las reivindicaciones 6 ú 8, que pueden presentarse en forma de sólidos pulverulentos o de tabletas, soluciones o suspensiones homogéneas, pueden contener además del catalizador de blanqueo empleado según la invención en principio todos los compuestos habituales y ya conocidos para este tipo de productos. Los productos de la invención pueden contener en especial sustancias portadoras (builders), tensioactivos, disolventes orgánicos miscibles en agua, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores de pH y otros auxiliares, como son los inhibidores de corrosión de plata, los reguladores de espuma, activadores peroxigenados adicionales y también colorantes y aromas. Los productos de la invención destinados a procedimientos de lavado de vajillas en máquinas son con preferencia los productos llamados "3 en 1", que en un solo producto combinan los detergentes convencionales, los abrillantadores y la sal de regeneración.
- 5
- 10 Un detergente de la invención para superficies duras puede contener además componentes de acción abrasiva, en especial los grupos formados por el cuarzo molido, el cuarzo en polvo, los plásticos molidos, las cretas y las microesferillas de vidrio así como sus mezclas. Los materiales abrasivos están contenidos en los detergentes de la invención con preferencia en una cantidad no superior al 20 % en peso, en especial del 5 % en peso al 15 % en peso.
- 15 Otro objeto de la invención es un producto de bajo contenido alcalino para el lavado de vajillas en máquinas, cuya solución al 1 por ciento en peso tiene un pH de 8 a 11,5, con preferencia del 9 al 10,5, y contiene del 15 % en peso al 60 % en peso, en especial del 30 % en peso al 50 % en peso de componente portador (builder) soluble en agua, del 5 % en peso al 25 % en peso, en especial del 10 % en peso al 15 % en peso de blanqueante oxigenado, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto, que contiene un catalizador de blanqueo de la fórmula de la
- 20 fórmula (I), en especial en cantidades comprendidas entre el 0,005 % en peso y el 0,1 % en peso. Una forma de ejecución especialmente preferida de la invención es un detergente lavavajillas para máquinas, que se presenta en forma de tableta, con preferencia en forma de tableta multifase, cuyo contenido de catalizador de blanqueo de la fórmula (I) o de la molécula de ligando L puede ser distinto en las distintas fases. Un contenido distinto significa por ejemplo que una fase de la tableta contiene la totalidad o por lo menos una parte predominante del catalizador de
- 25 blanqueo de la fórmula (I) y otra fase contiene la totalidad o por lo menos una fracción predominante del producto oxigenado de blanqueo. De todos modos es posible incorporar la totalidad o por lo menos la porción predominante tanto del blanqueante oxigenado como del catalizador de blanqueo de la fórmula (I) juntos en una fase del producto presentado en forma de tableta, y en las demás fases o por lo menos en una de las fases restantes de la tableta se incorporan la parte predominante de los ingredientes activos sensibles al blanqueo, por ejemplo las enzimas. En
- 30 lugar del complejo ya descrito previamente de la fórmula (I) puede estar presente también la molécula de ligando L, cuando además está presente o se añade una sal metálica, de modo que el complejo de la fórmula (I) pueda generarse también en las condiciones de la aplicación.
- Como componentes portadores (builder) solubles en agua, en especial de los detergentes de bajo contenido alcalino, se toman en consideración en principio todos los componentes portadores utilizados habitualmente en los deter-
- 35 gentes para máquinas lavavajillas, por ejemplo los fosfatos alcalinos poliméricos que pueden presentarse en forma de sus sales sódicas o potásicas alcalinas, neutras o ácidas. Son ejemplos de ello el difosfato tetrasódico, el hidrogenodifosfato disódico, el trifosfato pentasódico, el llamado hexametáfosfato sódico las sales potásicas correspondientes y las mezclas de sales sódicas y potásicas. Sus cantidades pueden situarse hasta el 35 % en peso, porcentaje referido al peso total del producto; pero los productos de la invención están libres con preferencia de tales fosfa-
- 40 tos. Otros componentes portadores (builder) solubles en agua posibles son por ejemplo los polímeros orgánicos de origen natural o sintético, sobre todo los policarboxilatos, que actúan en especial como co-builder en las regiones de aguas duras. Se toman en consideración por ejemplo los ácidos poliacrílicos y los copolímeros de anhídrido maleico y ácido acrílico así como las sales sólidas de estos ácidos polímeros. Los productos comerciales son por ejemplo el
- 45 Sokalan[®] CP 5 y PA 30 de la empresa BASF. Entre los polímeros utilizables como sustancias co-portadoras (co-builder) de origen natural se encuentran por ejemplo los almidones oxidados, por ejemplo los conocidos por la solicitud de patente internacional WO 94/05762 y los poliaminocidos, como son el ácido poliglútamico o el ácido poliaspártico. Otros posibles componentes portadores son los ácidos hidroxicarboxílicos de origen natural, por ejemplo el ácido mono-, dihidroxisuccínico, el ácido α -hidroxipropiónico y el ácido glucónico. Entre los componentes portadores preferidos se encuentra las sales del ácido cítrico, en especial el citrato sódico. Como citrato sódico se toman en
- 50 consideración el citrato trisódico anhidro y, con preferencia, el citrato trisódico dihidratado. El citrato trisódico dihidratado puede utilizarse en forma de polvo cristalino de grano fino o grueso. En función del pH ajustado finalmente en los productos de la invención, pueden estar presentes también los ácidos correspondientes a las sales de las sustancias co-portadoras mencionadas.
- Como blanqueantes de base oxigenada se toman en consideración ante todo los perboratos alcalinos mono- o
- 55 tetrahidratados y/o los percarbonatos alcalinos, siendo el sodio el metal alcalino preferido. El uso de percarbonato sódico tiene ventajas sobre todo en los detergentes para vajillas, porque tiene efectos especialmente favorables en el comportamiento de corrosión del vidrio. El blanqueante oxigenado es, pues, con preferencia un percarbonato alcalino, en especial el percarbonato sódico. Además o en especial pueden estar presentes también como alternativa los ácidos peroxicarboxílicos, por ejemplo el ácido dodecanopercarboxílico o los ácidos ftalimidopercarboxílicos, que eventualmente pueden estar sustituidos en su núcleo aromático. Puede ser conveniente además la adición de
- 60

pequeñas cantidades de estabilizadores de blanqueantes, por ejemplo los fosfonatos, boratos o los metaboratos y metasilicatos así como las sales magnésicas, por ejemplo el sulfato magnésico. Los detergentes se emplean normalmente en atmósfera de aire, por lo tanto los productos pueden estar incluso exentos de blanqueantes, porque los catalizadores de blanqueo de la fórmula (I) despliegan su acción incluso en presencia del oxígeno del aire.

- 5 Además de los catalizadores de blanqueo de la fórmula (I) pueden utilizarse sales o complejos de metales de transición ya conocidas como sustancias activas activadoras del blanqueo y/o activadores convencionales de blanqueo, es decir, compuestos que en las condiciones de perhidrólisis dan lugar eventualmente a ácidos perbenzoicos y/o peroxocarboxílicos sustituidos de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C; pero en este caso es necesaria la presencia del blanqueante peroxigenado. Son idóneos los activadores de blanqueo habituales, citados
 10 en la introducción, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoílo eventualmente sustituidos. Son preferidas las alquilendiaminas multiaciladas, en especial la tetraacetilendiamina (TAED), los glicolurilos acilados, en especial tetraacetilglicolurilo (TAGU), los derivados de triazina acilados, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los fenilsulfonatos acilados, en especial el nona-
 15 de etilenglicol y el 2,5-di-acetoxi-2,5-dihidrofurano así como la sorbita y la manita aciladas y los derivados de azúcar acilados, en especial la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa así como la glucamina acetilada, eventualmente N-alquilada y la gluconolactona. Pueden utilizarse también las combinaciones de activadores convencionales de blanqueo.

- Los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención contienen con preferencia los portadores alcalinos habituales, por ejemplo los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos y/o los hidrogenocarbonatos alcalinos. Entre los portadores alcalinos utilizados habitualmente se encuentran los carbonatos, los hidrogenocarbonatos y los silicatos alcalinos que tienen una proporción molar entre SiO_2 y M_2O (M = átomo alcalino) de 1,5 : 1 a 2,5 : 1. Los silicatos alcalinos pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 30 % en peso, porcentaje referido al peso total del producto. Como portadores alcalinos se puede prescindir completamente de la utilización de metasilicatos muy
 20 alcalinos. El sistema de portadores alcalinos empleado con presencia en los productos de la invención es una mezcla de carbonato e hidrogenocarbonato, con preferencia el carbonato sódico y el hidrogenocarbonato sódico, que está presente en una cantidad hasta el 60 % en peso, con preferencia del 10 % en peso al 40 % en peso. En función del pH deseado a fin de cuentas podrá variar la proporción entre el carbonato y el hidrogenocarbonato empleados, pero normalmente se empleará un exceso de hidrogenocarbonato sódico, de modo que la proporción ponderal entre
 30 el hidrogenocarbonato y el carbonato se sitúa en general entre 1 : 1 y 15 : 1.

En otra forma preferida de ejecución de los productos de la invención, estos contienen del 20 % en peso al 40 % en peso de sustancias portadoras (builder) orgánicas solubles en agua, en especial un citrato alcalino, del 5 % en peso al 15 % en peso de un carbonato alcalino y del 20 % en peso al 40 % en peso de un disilicato alcalino.

- A los productos de la invención se les puede añadir eventualmente tensioactivos, en especial tensioactivos no iónicos de espumación débil, que, como humectantes, sirven para facilitar el desprendimiento de las suciedades grasas y eventualmente, en el marco de la fabricación de los detergentes, como auxiliares de granulación. Su cantidad puede situarse hasta en el 10 % en peso, en especial hasta el 5 % en peso y se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre el 0,5 % en peso y el 3 % en peso. Normalmente, en especial en los detergentes destinados a las máquinas lavavajillas se utilizan compuestos de espumación extremadamente débil. Entre ellos se encuentran con
 35 preferencia los (alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$)-polietilenglicol-polipropilenglicoléteres, que tienen en cada caso hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno en la molécula. Pero también se pueden utilizar otros tensioactivos no iónicos de espumación débil ya conocidos, por ejemplo los (alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$)-polietilenglicol-polibutilenglicoléteres, que tienen en cada caso hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y de óxido de butileno en la molécula, los éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol cerrados con grupos terminales así como los (alquil $\text{C}_8\text{-C}_{14}$)-poliglucósidos más atractivos ecológicamente, que presentan un grado de polimerización de 1 a 4 (p.ej. el APG[®] 225 y APG[®] de la empresa Henkel) y/o los (alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$)-polietilenglicoles de 3 a 8 unidades de óxido de etileno en la molécula. Son también apropiados los tensioactivos del grupo de las glucamidas, por ejemplo las alquil-N-metil-glucamidas, cuya fracción alquil proviene con preferencia de un alcohol graso que tiene una longitud de cadena $\text{C}_6\text{-C}_{14}$. Es también ventajoso en algunos casos utilizar los tensioactivos descritos en forma de mezclas, por
 45 ejemplo una combinación de alquilpoliglucósido y etoxilatos de alcoholes grasos o glucamida con alquilpoliglucósidos.

- Aunque los complejos de metales de transición, en especial los complejos de manganeso, como ya es sabido, pueden contrarrestar la corrosión de la plata, los compuestos de la fórmula (I) se emplean por lo general en cantidades que son demasiado pequeñas para producir una protección anticorrosiva de la plata, de modo que en los detergentes de la invención para las vajillas se podrían incorporar adicionalmente inhibidores de la corrosión de la plata, cuya acción pueda intensificarse gracias a los compuestos de la fórmula (I). Los agentes protectores anticorrosivos de la plata preferidos son los disulfuros orgánicos, los fenoles divalentes, los fenoles trivalentes, el benzotriazol eventualmente sustituido, las sales y/o complejos del manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, en los que los metales mencionados se hallan en un estado de oxidación II, III, IV, V o VI.

5 Los productos de la invención pueden contener además enzimas, por ejemplo proteasas, amilasas, pululanasa, cutinasas y lipasas, por ejemplo las proteasas del tipo BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] y/o Savinase[®], amilasas del tipo Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®] y/o Duramyl[®], lipasas como la Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®]. Las enzimas eventualmente utilizadas pueden adsorberse y en materiales soportes y/o incrustarse en sustancias envolventes, para protegerlas de la inactivación prematura. Están presentes en los detergentes de la invención en cantidades con preferencia no superiores al 2 % en peso, comprendidas en especial entre el 0,1 % en peso y el 0,7 % en peso.

10 En el supuesto de que los detergentes espumen excesivamente durante la utilización, se les puede añadir hasta un 6 % en peso, con preferencia entre el 0,5 % en peso y el 4 % en peso de un compuesto que reprima la espumación, elegido con preferencia entre el grupo de los aceites de silicona, las mezclas de aceite de silicona y ácido silícico hidrofugado, las parafinas, las combinaciones de parafina y alcohol, el ácido silícico hidrofugado, las amidas de bisácido graso y otros antiespumantes ya conocidos, que son productos comerciales. Otros ingredientes facultativos de los productos de la invención son, por ejemplo, los aceites esenciales.

15 Entre los disolventes orgánicos que pueden utilizarse en los productos de la invención, en especial cuando se presentan en forma líquida o pastosa, se encuentran los alcoholes de 1 a 4 átomos de C, en especial el metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, los dioles de 2 a 4 átomos de C, en especial el etilenglicol y el propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres derivados de los grupos de compuestos recién mencionados. Estos disolventes miscibles en agua están presentes en los detergentes de la invención con preferencia en una cantidad no superior al 20 % en peso, en especial del 1 % en peso al 15 % en peso.

20 Para ajustar el pH a un valor deseado, que no se obtiene por sí mismo por la mezcla de los demás componentes, se pueden añadir a los productos de la invención ácidos compatibles con el sistema y con el medio ambiente, en especial el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido succínico, el ácido glutárico y/o el ácido adípico, pero también ácidos inorgánicos, en especial el ácido sulfúrico o los hidrogenosulfatos alcalinos o bases, en especial los hidróxidos amónico y alcalinos. Este tipo de reguladores están presentes en los detergentes de la invención en una cantidad con preferencia no superior al 10 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 6 % en peso.

30 La fabricación de los agentes sólidos de la invención no plantea dificultades y puede realizarse en principio por métodos ya conocidos, por ejemplo por secado de atomización o por granulación, para ello el compuesto peroxigenado y el catalizador de blanqueo pueden añadirse eventualmente en un momento posterior. Eventualmente se mezcla el catalizador de blanqueo con otras materias primas y/o materiales compuestos y después se prensa la mezcla para formar tabletas o fases de las mismas.

Los detergentes de la invención en forma de soluciones acuosas o soluciones que contienen los disolventes habituales se fabrican de forma especialmente ventajosa por simple mezclado de los ingredientes, que pueden introducirse en masa o en solución en una mezcladora automática.

35 Los detergentes de la invención se presentan con preferencia en forma de preparados pulverulentos, granulados o tabletas, que pueden fabricarse por métodos ya conocidos, por ejemplo por mezclado, granulación, compactación en rodillos y/o por secado de atomización de los componentes que puedan soportar cargas térmicas y por adición de los componentes más sensibles, entre los que se hallan en especial las enzimas, los blanqueantes y el catalizador de blanqueo.

40 Para la fabricación de los detergentes de la invención en forma de tabletas se parte con preferencia del hecho que se mezclan entre todos los ingredientes o todos los ingredientes previstos para mezclarse juntos en una fase de la tableta, y después se prensa la mezcla o bien las mezclas sucesivas mediante el prensado convencional de tabletas, por ejemplo el prensado en una excéntrica o el prensado en una máquina rotativa para comprimidos, aplicando presiones de prensado comprendidas entre 200×10^5 Pa y $1\,500 \times 10^5$ Pa. De este modo se obtienen sin problemas tabletas resistentes a la rotura y con todo, en las condiciones de la aplicación, se disuelven con rapidez suficiente, presentando resistencias a la flexión normalmente superiores a 150 N. Una tableta fabricada de esta manera presenta con preferencia un peso de 15 g a 40 g, en especial de 20 g a 30 g. Su forma geométrica puede ser redonda, por ejemplo de un diámetro de 35 mm a 40 mm, o puede adoptar cualquier otra forma que se desee, por ejemplo rectangular de cantos eventualmente redondeados.

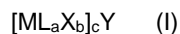
50 La fabricación de los detergentes de la invención en forma de polvos y/o granulados de buena fluidez, estables al almacenaje, que no suelten polvillo, con una densidad aparente elevada, comprendida entre 800 y 1000 g/l puede realizarse mezclando en un primer paso parcial del proceso los componentes portadores (builder) por lo menos con una fracción de los componentes líquidos de la mezcla, aumentando la densidad aparente de esta mezcla previa y después, si se desea después de un secado intercalado, se añaden los demás ingredientes del detergentes, entre ellos el catalizador de blanqueo, a la mezcla preparada previamente.

Los detergentes de la invención para el lavado de vajillas pueden utilizarse tanto en las máquinas lavavajillas domésticas como en las máquinas lavavajillas industriales. La adición se realiza manualmente o bien mediante dispositivos apropiados de dosificación. Las concentraciones de uso en el baño de lavado se sitúan por lo general entre 1 y 8 g/l, con preferencia entre 2 y 5 g/l.

- 5 Un programa de lavado de una máquina lavavajillas se completa en general con algunos pasos de enjuague intermedio después del paso de lavado, en ellos se emplea agua clara y se termina con un paso de enjuague para obtener líquido transparente con un abrillantador habitual. Cuando se emplea el detergente de la invención, después del secado se obtiene una vajilla completamente limpiada e intachable desde el punto de vista higiénico.

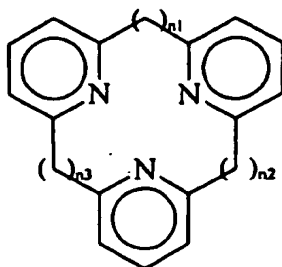
REIVINDICACIONES

1. Uso de complejos de metales de transición de la fórmula (I),



en la que:

- 5 M significa manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno,
L significa el ligando macrocíclico



L

en el que n1, n2 y n3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2,

X significa un ligando neutro o aniónico,

- 10 Y significa un anión no unido a un complejo,
a significa el número 1 ó 2 y

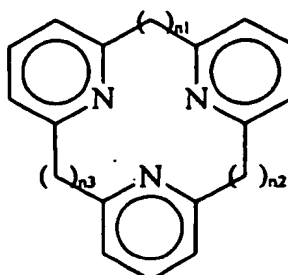
b y c con independencia entre sí son números de 0 a 6, con la condición de que su suma se elija de tal manera, que en función de la carga del átomo central M y de las cargas de X e Y resulte un compuesto neutro,

- 15 como activadores en especial de compuestos peroxigenados inorgánicos en soluciones de lavado de superficies duras.

2. El uso de complejos de la fórmula (I) como activadores de compuestos peroxigenados en soluciones de lavado de vajillas.

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el metal de transición M del compuesto de la fórmula (I) es el manganeso.

- 20 4. Uso de un compuesto macrocíclico L

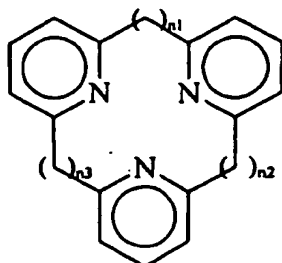


L

en el que n1, n2 y n3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2, en presencia de una sal de manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno, para intensificar la acción de blanqueo de los compuestos peroxigenados en especial orgánicos, en soluciones de lavado de superficies duras.

- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el compuesto peroxigenado a activar se elige entre el grupo formado por los perácidos orgánicos, el peróxido de hidrógeno, el perborato y el percarbonato así como sus mezclas.

6. Detergentes para superficies duras, que contienen un perborato alcalino monohidratado, un perborato alcalino tetrahidratado, un percarbonato alcalino y/o un ácido peroxicarboxílico y un compuesto macrocíclico L,



L

5 en el que n_1 , n_2 y n_3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2.

7. Detergentes según la reivindicación 6, caracterizados porque contienen además una sal de manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno.

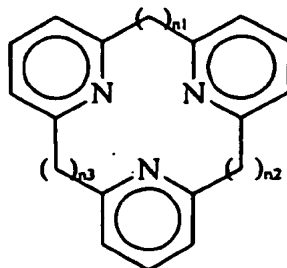
8. Detergentes para superficies duras, que contienen un perborato alcalino monohidratado, un perborato alcalino tetrahidratado, un percarbonato alcalino y/o un ácido peroxicarboxílico y del 0,001 % en peso al 1 % en peso, en especial del 0,005 % en peso al 0,1 % en peso de un catalizador de blanqueo de la fórmula (I).

9. Detergentes según una de las reivindicaciones de 6 a 8, caracterizados porque se trata de detergentes para vajillas, en especial para el uso en procedimientos de lavado con máquinas.

10. Procedimiento de lavado de superficies duras, en especial de vajillas, empleando un compuesto de la fórmula (I).

11. Procedimiento de lavado de superficies duras, en especial de vajillas, empleando un compuesto macrocíclico L,

15



L

en el que n_1 , n_2 y n_3 con independencia entre sí son el número 1 ó 2, y de una sal de manganeso, hierro, cobalto, cobre, rutenio o molibdeno, que eventualmente proviene del agua empleada.