

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 388 234**

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

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **09778105 .8**

(96) Fecha de presentación: **26.08.2009**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2329000**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2011**

(54)

Título: **Uso de oxalatos de manganeso en calidad de catalizadores de blanqueo**

(30)

Prioridad:  
**30.08.2008 DE 102008045215**

(73)

Titular/es:  
**Clariant Finance (BVI) Limited  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2012**

(72)

Inventor/es:  
**REINHARDT, Gerd;  
BEST, Michael y  
ERBES, Joachim**

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2012**

(74)

Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 388 234 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**

Uso de oxalatos de manganeso en calidad de catalizadores de blanqueo.

La presente invención se refiere al uso de oxalatos de manganeso en productos de limpieza para superficies duras en calidad de catalizadores de blanqueo para el refuerzo del efecto blanqueante de compuestos peroxygenados inorgánicos en el blanqueo de manchas de color en superficies duras.

Compuestos peroxygenados inorgánicos, en particular peróxido de hidrógeno y compuestos peroxygenados sólidos que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno tales como perborato sólido y carbonato sódico perhidrato se utilizan desde hace tiempo en calidad de agentes oxidantes para fines de desinfección y blanqueo. El efecto de oxidación de estas sustancias depende fuertemente de la temperatura en disoluciones diluidas; así, por ejemplo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o perborato en baños de blanqueo alcalinos se alcanza, sólo a temperaturas por encima de aproximadamente 80°C, un blanqueo lo suficientemente rápido de materiales textiles sucios. A temperaturas más bajas, el efecto oxidante de los compuestos peroxygenados inorgánicos puede mejorarse mediante la adición de los denominados activadores de blanqueo, para los cuales se han dado a conocer en la bibliografía numerosas propuestas, ante todo de las clases de sustancias de los compuestos de N- u O-acilo, por ejemplo alquilendiaminas varias veces aciladas, en particular tetra-acetiletidiamina y glicolurilos acilados tales como tetra-acetilglicolurilo, además anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido del ácido ftálico, ésteres del ácido carboxílico, en particular nonanoiloxibenzenosulfonato de sodio, lauroil-bencenosulfonato de sodio o ácido decanoiloxibenzoico, y derivados de azúcares acilados tales como penta-acetylglucosa. En la bibliografía más reciente se reivindican, junto a una serie de derivados de nitrilo, en particular compuestos cuaternarios de nitrilo catiónicos para esta finalidad de uso. Mediante la adición de estas sustancias se puede aumentar el efecto blanqueante de baños de peróxido acuosos hasta que ya a temperaturas en torno a 60°C pasan a manifestarse esencialmente los mismos efectos que con el baño de peróxido solo a 95°C.

En un empeño por procedimientos de lavado y blanqueo ahorradores de energía, en los últimos años adquieren importancia temperaturas de aplicación claramente por debajo de 60°C, en particular por debajo de 45°C hasta la temperatura del agua fría.

A estas bajas temperaturas el efecto de los compuestos de activador hasta ahora conocidos disminuye, por norma general, de forma reconocible. Por lo tanto, no han faltado intentos de desarrollar para este intervalo de temperaturas sistemas más eficaces, sin que hasta la fecha se pudiera consignar un éxito convincente. Un punto de partida para ello resulta mediante el empleo de sales y complejos de metales de transición en calidad de los denominados catalizadores de blanqueo. Los complejos de metales, en la medida en que garanticen, bajo las condiciones del proceso de limpieza, en realidad una buena eliminación de la suciedad, se distinguen la mayoría de las veces por una síntesis compleja y, ligado a ello, elevados costes de fabricación del ligando complejo.

Además, se describe una serie de compuestos de manganeso relativamente sencillos que, bajo las condiciones de lavado y de limpieza y en combinación con persales, provocan una determinada actividad de blanqueo. A ellos pertenecen complejos de manganeso/EDTA tal como se reivindican en el documento EP 0 141 470 o mezclas de sulfato de manganeso/ácido picolínico tal como se reivindican en el documento US 3.532.634, o bien sales de manganeso (II) o (III) en combinación con carbonatos (documento EP 0 082 563), ácidos grasos (documento US 4.626.373), fosfonatos (documento EP 0 072 166), ácidos hidroxicarboxílicos (documento EP 0 237 111) o ácido cítrico o bien sus sales (documento EP 0 157 483). Ninguna de las combinaciones mencionadas presenta, sin embargo, un poder de limpieza significativo en manchas de té rebeldes sobre superficies duras. Además, es conocido que los iones oxalato ejercen un efecto positivo sobre epoxidaciones catalizadas por manganeso en presencia de trimetil-1,4,7-triazaciclononano (T. H. Bennur et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 185 (2002) 71-80).

Se ha encontrado ahora que el uso de oxalatos de manganeso en formulaciones de productos de limpieza presenta ventajas frente a mezclas físicas consistentes en sales de manganeso y ácido oxálico. A ellas pertenecen una reducción del volumen del catalizador de blanqueo con un poder blanqueador igual o mejor, una menor higroscopidad y, ligado a ello, una estabilidad al almacenamiento incrementada en las formulaciones.

Objeto de la invención es el uso de oxalatos de manganeso en calidad de catalizadores de blanqueo en productos de limpieza tal como se define en la reivindicación 1.

Los oxalatos de manganeso pueden prepararse de manera en sí conocida mediante reacción de sales de manganeso con ácido oxálico en agua. Ejemplos para ello se describen, entre otros, en A. Huizing et al., Mat. Res. Bull. Vol. 12, págs. 605-6166, 1977 y B. Donkova et al., Thermochimica Acta, Vol. 421, págs. 141-149, 2004. Para el uso de acuerdo con la invención entran en consideración tanto el oxalato de manganeso (II) dihidrato blanco como

5 también el oxalato de manganeso (III) trihidrato de color rosa. A pesar de que éstos poseen sólo una muy escasa solubilidad en agua, estos compuestos muestran, sorprendentemente, un buen poder blanqueador en combinación con compuestos peroxygenados inorgánicos. Como consecuencia de su difícil solubilidad, presentan también, con respecto a otras sales de manganeso tales como sulfato de manganeso (II), acetato de manganeso (II), acetato de manganeso (III) o cloruro de manganeso (II), una mejor estabilidad al almacenamiento en formulaciones de detergentes y productos de limpieza alcalinas. Frente a mezclas físicas a base de sales de manganeso y ácido oxálico o bien sus sales, los oxalatos de manganeso de acuerdo con la invención son catalizadores de blanqueo más eficaces en volumen, lo cual es ventajoso en el caso de uso en pastillas detergentes para lavavajillas.

10 En los productos de limpieza están contenidos, junto a un compuesto peroxygenado, preferiblemente 0,025 a 2,5% en peso, en particular 0,05 a 1,5% en peso de oxalatos de manganeso potenciadores del blanqueo. En una forma de realización particular, los oxalatos de manganeso pueden combinarse también con ácido oxálico, con lo que aumenta su solubilidad en agua. La relación oxalato de manganeso:ácido oxálico puede corresponder en este caso a 1:0 hasta 1:5 partes en peso.

15 En calidad de compuestos peroxygenados entran en consideración peróxido de hidrógeno, pero en primer término perborato alcalino mono- o bien tetra-hidrato y/o percarbonato alcalino, siendo sodio el metal alcalino preferido. El empleo de percarbonato de sodio tiene ventajas, particularmente en productos de limpieza para la vajilla, ya que actúa de manera particularmente favorable sobre el comportamiento de corrosión en vidrios. El agente de blanqueo a base de oxígeno es, por lo tanto, preferiblemente un percarbonato alcalino, en particular percarbonato de sodio.

20 Las cantidades de partida de compuestos peroxygenados se eligen, por lo general, de modo que en las disoluciones esté presente entre 10 ppm y 10% de oxígeno activo, preferiblemente entre 50 ppm y 5000 ppm de oxígeno activo.

25 Puede ser conveniente la adición de pequeñas cantidades de estabilizadores de agentes de blanqueo conocidos tales como, por ejemplo, de fosfonatos, boratos o bien metaboratos y metasilicatos, así como sales de magnesio tal como sulfato de magnesio.

30 Adicionalmente a los oxalatos de manganeso de acuerdo con la invención pueden emplearse activadores de blanqueo convencionales, es decir, compuestos que, bajo las condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácido perbenzoico eventualmente sustituido y/o ácidos peroxygenocarboxílicos con 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C. Son adecuados los activadores de blanqueo habituales, citados al comienzo, que portan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas varias veces aciladas, en particular tetra-acetiletilentiamina (TAED), glicolurilos acilados, en particular tetra-acetilglicolurilo (TAGU), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-35 1,3,5-triazina (DADHT), fenilsulfonatos acilados, en particular nonanoil- o isononanoil-oxibencenosulfonato, alcoholes polivalentes acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, así como sorbita acetilada y manita, y derivados de azúcares acilados, en particular penta-acetilglucosa (PAG), penta-acetylfructosa, tetra-acetylglucosa y octa-acetyl-lactosa, así como glucamina acetilada, eventualmente N-alquilada y gluconolactona. También pueden emplearse las combinaciones de activadores de blanqueo 40 convencionales, conocidas de la solicitud de patente alemana DE 44 43 177. En una forma de realización preferida del uso de acuerdo con la invención, simultáneamente con el oxalato de manganeso y el compuesto generador de peróxido de hidrógeno, también se utiliza un compuesto de este tipo, que disocia ácido peroxygenocarboxílico bajo condiciones de perhidrólisis. En una forma de realización preferida de productos de acuerdo con la invención, están presentes 1 a 10% en peso, en particular 2 a 6% en peso de un compuesto de este tipo que disocia ácido peroxygenocarboxílico bajo las condiciones de perhidrólisis.

45 Por el término de "blanqueo" se entiende aquí tanto el blanqueo de suciedad que se encuentra sobre la superficie dura, en particular té, como también el blanqueo de suciedad que se encuentra en el baño del lavado de la vajilla, desprendida de la superficie dura.

El uso de acuerdo con la invención consiste esencialmente en crear, sobre una superficie dura ensuciada con manchas de color, condiciones bajo las cuales puedan reaccionar entre sí un agente oxidante peroxygenico y los oxalatos de manganeso, con el objetivo de obtener metabolitos de acción oxidante más intensa. Condiciones de

este tipo se presentan particularmente cuando los participantes en la reacción inciden entre sí en disolución acuosa. Esto puede suceder mediante la adición separada del compuesto peroxigenado y del oxalato de manganeso a una disolución que contiene eventualmente producto de limpieza. De manera particularmente ventajosa, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, sin embargo, utilizando un producto de limpieza para

5 superficies duras que contiene un oxalato de manganeso y, eventualmente, un agente oxidante peroxigenado. El compuesto peroxigenado puede añadirse a la disolución también por separado, a granel o, preferiblemente, en forma de una disolución o suspensión acuosa, si se utiliza un producto de limpieza exento de peroxígeno.

Los productos de limpieza, que pueden presentarse en forma de granulados, sólidos en forma de polvo o de tabletas, en forma de cuerpos moldeados de otro tipo, disoluciones o suspensiones homogéneas, pueden contener, 10 además del oxalato de manganeso mencionado, en principio todas las sustancias constitutivas conocidas y habituales en este tipo de productos. Los productos pueden contener, en particular, reforzadores de detergentes, tensioactivos surfactantes, compuestos peroxigenados, disolventes orgánicos miscibles en agua, agentes secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH y otros coadyuvantes tales como inhibidores de la corrosión de la plata, reguladores de la espuma, activadores de peroxígeno adicionales, así como colorantes y sustancias 15 aromatizantes.

Un producto de limpieza para superficies duras puede contener, además de ello, componentes de acción abrasiva, en particular del grupo que comprende harina de cuarzo, serrín, harina de materiales sintéticos, gredas y microesferas de vidrio, así como sus mezclas. Las sustancias abrasivas están contenidas en los productos de limpieza preferiblemente en no más de 20% en peso, en particular de 5 a 15% en peso.

20 Un producto para la limpieza a máquina de la vajilla puede contener 15 a 65% en peso, en particular 20 a 60% en peso de componentes reforzadores de detergentes solubles en agua, 5 a 25% en peso, en particular 8 a 17% en peso de agente de blanqueo a base de oxígeno, en cada caso referido al producto total, y en cada caso 0,05 a 1,5% en peso de oxalato de manganeso. Un producto de este tipo tiene particularmente una baja alcalinidad, es decir, su disolución al 1 por ciento en peso presenta un valor del pH de 8 a 11,5, preferiblemente de 9 a 11.

25 En calidad de componentes reforzadores de detergentes solubles en agua, en productos de limpieza entran, en principio, en consideración todos los reforzadores de detergentes empleados habitualmente en productos para la limpieza a máquina de la vajilla, por ejemplo fosfatos de metales alcalinos que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ello son fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, dihidrógeno-difosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametafosfato sódico, así como las 30 correspondientes sales de potasio o bien mezclas a base de sales de sodio y potasio. Sus cantidades pueden encontrarse en el intervalo de hasta aproximadamente 60% en peso, en particular de 5 a 20% en peso, referido al producto total. Otros posibles componentes reforzadores de detergentes solubles en agua son, junto a polifosfonatos y fosfonatoalquilcarboxilatos, por ejemplo polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo de los policarboxilatos que actúan particularmente en regiones de agua dura como co-reforzadores de detergentes.

35 Entran en consideración, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y copolímeros a base de anhídrido del ácido maleico y ácido acrílico, así como las sales sódicas de estos ácidos polímeros. Productos habituales en el comercio son, por ejemplo, Sokalan™ CP 5, CP 10 y PA 30 de la razón social BASF. A los polímeros de origen natural utilizables como co-reforzadores de detergentes pertenecen, por ejemplo, almidón oxidado y poliaminoácidos tales como ácido poliglutámico o ácido poliaspártico. Otros posibles componentes reforzadores de detergentes son ácidos 40 hidroxicarboxílicos que se presentan en la naturaleza tales como, por ejemplo, ácido mono-, di-hidroxisuccínico, ácido alfa-hidroxipropiónico y ácido glucónico. A los componentes reforzadores de detergentes orgánicos preferidos pertenecen las sales del ácido cítrico, en particular citrato de sodio. En calidad de citrato de sodio entra en consideración citrato trisódico anhídrico y, preferiblemente, citrato trisódico dihidrato. Citrato trisódico dihidrato puede emplearse en forma de un polvo finamente cristalino o tosco cristalino. En función del valor del pH ajustado en 45 último término en los productos, pueden presentarse también los ácidos correspondientes a las sales de co-reforzadores de detergentes mencionados.

A las enzimas contenidas eventualmente en productos pertenecen proteasas, amilasas, pululanasas, cutinanas y/o lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™, Maxapem™, Durazym™, Purafect™ OxP, Esperase™ y/o Savinase™, amilasas tales como Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™, y/o lipasas tales como Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ y/o Lipozym™. Las enzimas utilizadas pueden adsorberse a sustancias de soporte y/o estar embutidas en sustancias de la envoltura, con el fin de protegerlas frente a una inactivación prematura. En los productos de limpieza están contenidas preferiblemente en

cantidades de hasta 10% en peso, en particular de 0,05 a 5% en peso, utilizándose enzimas estabilizadas de manera particularmente preferida frente a la degradación oxidativa.

Preferiblemente, los productos de limpieza de vajillas a máquina contienen los soportes alcalinos habituales tales como, por ejemplo, silicatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y/o hidrógeno-carbonatos de

5 metales alcalinos. A los soportes de metales alcalinos habitualmente empleados pertenecen carbonatos, hidrógeno-carbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = átomo de metal alcalino) de 1:1 a 2,5:1. En tal caso, los silicatos de metales alcalinos pueden estar contenidos en cantidades de hasta 40% en peso, en particular de 3 a 30% en peso, referido al producto total. El sistema de soporte de metal alcalino empleado preferiblemente en los productos es una mezcla a base de carbonato e hidrógeno-carbonato, preferiblemente

10 carbonato de sodio e hidrógeno-carbonato de sodio que puede estar contenido en una cantidad de hasta 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso.

En otro producto están contenidos 20 a 60% en peso de reforzadores de detergentes orgánicos solubles en agua, en particular citrato de metal alcalino, 3 a 20% de carbonato de metal alcalino y 3 a 40% en peso de disilicato de metal alcalino.

15 A los productos pueden añadirse eventualmente también tensioactivos, en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y, preferiblemente, tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma, que sirven para el mejor desprendimiento de manchas con contenido en grasa, como agentes humectantes y, eventualmente, en el marco de la preparación de los productos de limpieza en calidad de coadyuvantes de granulación. Su cantidad

20 puede ascender hasta 20% en peso, en particular hasta 10% en peso y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5% en peso. Habitualmente, en particular en productos de limpieza para su empleo en procesos de lavado de la vajilla a máquina se emplean compuestos con una formación de espuma extremadamente pobre. A ellos pertenecen, preferiblemente, alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietenglicol-polipropilenglicoléter con en cada caso hasta 8 moles de

25 unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. Sin embargo, también se pueden utilizar otros tensioactivos no iónicos con baja formación de espuma conocidos tales como, por ejemplo, alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietenglicol-polibutilenglicoléter, en cada caso con hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula, alquil-polialquilenenglicol-éteres mixtos rematados en los grupos extremos, así como los

30 alquil  $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ -poliglucósidos que forman ciertamente espuma, pero que son atractivos desde un punto de vista ecológico, con un grado de polimerización de aproximadamente 1 a 4 y/o alquil  $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -polietenglicos con 3 a 8 unidades de óxido de etileno en la molécula. Asimismo adecuados son tensioactivos de la familia de las glucamidas tales como, por ejemplo, alquil-N-metil-glucamidas, en las que la parte de alquilo procede preferiblemente de un alcohol graso con una longitud de cadena de C de  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ . En parte, es ventajoso que los tensioactivos descritos se empleen en forma de mezclas, por ejemplo la combinación de alquilpoliglícido con etoxilatos de alcoholes grasos o glucamida con alquilpoliglucósidos. También es posible la presencia de amino-óxidos, betaínas y alquilaminas etoxiladas.

35 Con el fin de determinar una protección frente a la corrosión de la plata, pueden emplearse en productos de limpieza de vajillas inhibidores de la corrosión de la plata. Agentes protectores de la corrosión de la plata preferidos son sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, fenoles bivalentes o trivalentes, triazoles eventualmente alquil-o aril-sustituidos tales como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales y/o complejos de titanio, zirconio, hafnio, cobalto o cerio, en los que los metales mencionados se presentan, en función del metal, en una de las etapas de oxidación II, III, IV, V o VI.

40 Con el fin de evitar la corrosión del vidrio durante el proceso de lavado, en los productos de limpieza de vajillas pueden emplearse correspondientes inhibidores. Particularmente ventajosos son en este caso silicatos estratificados cristalinos y/o sales de zinc. Los silicatos estratificados cristalinos se comercializan, por ejemplo, por la razón social Clariant bajo el nombre comercial Na-SKS, p. ej. Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\text{.xH}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\text{.xH}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}\text{.xH}_2\text{O}$ ) o Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{.xH}_2\text{O}$ , Makatit). De éstos se adecuan, ante todo, Na-SKS-5 (alfa-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Na-SKS-7 (beta-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O), Na-SKS-10 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3H<sub>2</sub>O, Kanemit), Na-SKS-11 (t-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y Na-SKS-13 (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), pero en particular Na-SKS-6 (delta-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Una perspectiva sobre silicatos estratificados cristalinos se encuentra, por ejemplo, en el Artículo publicado en "Seifen-Öle-Fette-Wachse, Año 116, nº 20/1990" en las páginas 805-808.

45 50 Agentes para el lavado de la vajilla a máquina o coadyuvantes para el lavado de la vajilla a máquina preferidos presentan, en el marco de la presente solicitud, una proporción en peso del silicato estratificado cristalino de 0,1 a

20% en peso, preferiblemente de 0,2 a 15% en peso y, en particular, de 0,4 a 10% en peso, en cada caso referido al peso total de estos productos.

En otra forma de realización preferida, los agentes de lavado de la vajilla a máquina o los coadyuvantes para el lavado de la vajilla a máquina contienen al menos una sal de zinc elegida del grupo de las sales de zinc orgánicas, preferiblemente del grupo de las sales de zinc orgánicas solubles, de manera particularmente preferida del grupo de las sales de zinc solubles de ácidos orgánicos monómeros o polímeros, en particular del grupo acetato de zinc, acetylacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc, p-toluenosulfonato de zinc.

5 En tal caso, en el marco de la presente solicitud se consideran preferidos productos para el lavado de la vajilla a máquina o coadyuvantes para el lavado de la vajilla a máquina, en los que la proporción en peso de la sal de zinc, referida al peso total de este producto sea de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,2 a 7% en peso y, en particular, de 0,4 a 4% en peso, a saber independientemente de qué sales de zinc se empleen, es decir, en particular independientemente de que se empleen sales de zinc orgánicas o inorgánicas, sales de zinc solubles o no solubles o sus mezclas.

10 15 En la medida en que los productos de limpieza, por ejemplo en el caso de la presencia de tensioactivos aniónicos, formen demasiada espuma durante la aplicación, pueden agregárseles además hasta 6% en peso, de preferencia aproximadamente 0,5 a 4% en peso de un compuesto supresor de la espuma, preferiblemente del grupo de los aceites de silicona, mezclas a base de aceite de silicona y ácido silícico hidrofobizado, parafinas, combinaciones de parafina-alcohol, ácido silícico hidrofobizado, las bisamidas de ácidos grasos y otros desespumantes adicionales conocidos adquiribles en el comercio. Otras sustancias constitutivas facultativas en los productos son, por ejemplo, aceites perfumados.

20 25 A los disolventes orgánicos utilizables en los productos, en particular cuando se presentan en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres que se pueden derivar de las clases de compuestos mencionadas. Disolventes miscibles en agua de este tipo están presentes en los productos de limpieza preferiblemente en no más de 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso.

30 35 Para el ajuste de un valor del pH deseado que no resulta por sí mismo por la mezcladura de los componentes restantes, los productos pueden contener ácidos compatibles con el sistema y el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adipico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o hidrogeno-sulfatos de metales alcalinos, o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metales alcalinos. Reguladores del pH de este tipo están contenidos en los productos preferiblemente en no más de 10% en peso, en particular de 0,5 a 6% en peso.

40 45 La preparación de los productos sólidos no ofrece dificultad alguna y puede tener lugar, en principio, de manera conocida, por ejemplo mediante secado por atomización o granulación, añadiéndose con posterioridad eventualmente, por separado, compuesto peroxigenado y catalizador de blanqueo.

Productos de limpieza en forma de disoluciones con contenido en disolventes acuosos u otros disolventes habituales se preparan, de manera particularmente ventajosa, mediante simple mezcladura de las sustancias constitutivas que pueden añadirse a granel o en forma de disolución en un mezclador automático.

Los productos se presentan preferiblemente en forma de preparados en forma de polvo, granulares o en forma de tabletas que pueden producirse de manera en sí conocida, por ejemplo por mezcladura, granulación, compactación con rodillos y/o mediante secado por atomización de los componentes térmicamente solicitables y adición por mezcladura de los componentes más sensibles, a los que pertenecen, en particular, enzimas, agentes de blanqueo y el catalizador de blanqueo.

Para la preparación de productos de limpieza en forma de tabletas se procede preferiblemente de manera que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador y la mezcla se comprime mediante prensas para comprimidos habituales, por ejemplo prensas de excéntrica o prensas con marcha concéntrica, con presiones de compresión en el intervalo de  $200 \times 10^5$  Pa a  $1500 \times 10^5$  Pa.

De esta forma, se obtienen sin problemas tabletas resistentes a la rotura y, a pesar de ello, rápidamente solubles de manera suficiente bajo las condiciones de aplicación con resistencias a la flexión normalmente superiores a 150 N. Preferiblemente, una tableta producida de este modo presenta un peso de 15 a 40 g, en particular de 20 a 30 g, con un diámetro de 35 a 40 mm.

- 5 La preparación de productos en forma de polvos no generadores de polvo, estables al almacenamiento y capaces de fluir y/o granulados con elevadas densidades aparentes en el intervalo de 800 a 1000 g/l puede tener lugar mezclando en una primera etapa parcial del procedimiento los componentes reforzadores de detergentes con al menos una porción de componentes líquidos de la mezcla, aumentando la densidad aparente de esta mezcla previa y, subsiguentemente – en caso deseado tras un secado intermedio – reuniendo los otros componentes del producto, entre ellos el catalizador de blanqueo, con la mezcla previa así obtenida.

10 Productos para la limpieza de la vajilla pueden emplearse tanto en lavavajillas domésticos como en lavavajillas industriales. La adición se realiza a mano o mediante dispositivos dosificadores adecuados. Las concentraciones de aplicación en el baño de limpieza ascienden, por norma general, a aproximadamente 1 a 8 g/l, preferiblemente a 2 a 5 g/l.

- 15 Un programa de lavado a máquina se complementa y finaliza, en general, mediante algunos procesos de aclarado intermedio con agua limpia que siguen al proceso de lavado y un proceso de aclarado con un agente de aclarado habitual. Después del secado, se obtiene, en el caso de emplear un producto de acuerdo con la invención, una vajilla totalmente limpia e irreprochable desde un punto de vista higiénico.

#### Ejemplos

- 20 Preparación de oxalato de manganeso(II) dihidrato

En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 10 l con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo se disponen 176,0 g (1,95 mol) de ácido oxálico en 4200 ml de agua, la disolución obtenida se mezcla a la temperatura ambiente, gota a gota, con una disolución a base de 318,6 g (1,30 mol) de acetato de manganeso(II) tetrahidrato en 2100 ml de agua y, después de finalizada la adición, se continúa agitando durante 15 min. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se continúa agitando durante otros 30 min. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco se filtra con succión, se lava tres veces en cada caso con 200 ml de agua y se seca durante una noche en la estufa de secado en vacío a la temperatura ambiente.

25 Se obtienen 226,5 g de oxalato de manganeso(II) dihidrato blanco, cristalino.

#### Ejemplos 1-5

- 30 Un producto de limpieza (V1) que contiene 44 partes en peso de tripolifosfato de sodio, 30 partes en peso de carbonato de sodio, 10% en peso de silicato estratificado SKS-6, 10 partes en peso de perborato de sodio monohidrato, en cada caso 1,5 partes en peso de granulado de proteasa y amilasa, 3 partes en peso de tensioactivo no iónico, así como 2 partes en peso de N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina (TAED) en forma de granulado y productos de limpieza conforme a la invención (M1 a M3) que, por lo demás tenían la misma composición que V1, pero contenían oxalatos de manganeso de acuerdo con la invención, se examinaron en cuanto a sus propiedades de eliminación de manchas de té. En V2 y V3 están recogidas otras sales de manganeso no de acuerdo con la invención o mezclas consistentes en sales de manganeso y ácido oxálico como ejemplos comparativos.

35 Para la creación de incrustaciones de té estandarizadas, tazas de té se sumergieron 25 veces en una disolución de té calentada a 70°C. A continuación, en cada caso algo de la disolución de té se añadió a cada una de las tazas de té y la taza se secó en la estufa de secado.

- 40 Los ensayos de aclarado se llevaron a cabo en un lavavajillas Miele G 688 SC a 45°C utilizando agua con una dureza del agua de 21° dH en presencia de 100 g de suciedad de ensayo IKW. La eliminación de las incrustaciones se anotó a continuación visualmente en una escala de 0 (= incrustación muy intensa invariable) hasta 100% (= ninguna incrustación)

Tabla 1:

Producto de ensayo	Valoración
V1 (producto de limpieza)	37%
V2 (producto de limpieza + 100 mg de sulfato de Mn(II))	55%
V3 (producto de limpieza + 50 mg de Mn(II)SO <sub>4</sub> + 50 mg de ácido oxálico)	73%
M1 (producto de limpieza + 100 mg de oxalato de Mn(II) dihidrato)	80%
M2 (producto de limpieza + 100 mg de oxalato de Mn(II) trihidrato)	78%
M3 (producto de limpieza + 50 mg de oxalato de Mn(II) dihidrato)	65%

La valoración indicada en la Tabla 1 de los productos M1 a M3 es significativamente mejor que el valor para el producto comparativo V1 así como para los ensayos comparativos V2 y V3.

- 5 Se reconoce que mediante el uso de acuerdo con la invención se puede alcanzar un efecto de blanqueo significativamente mejor.

En esencia, se obtuvieron resultados iguales reemplazando el perborato de sodio por percarbonato de sodio.

### REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de oxalatos de manganeso en productos de limpieza para superficies duras en calidad de catalizadores de blanqueo para la potenciación del efecto de blanqueo de compuestos peroxigenados inorgánicos en el blanqueo de manchas de color.
- 5    2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxalato de manganeso es un oxalato de manganeso(II) dihidrato o un oxalato de manganeso(II) trihidrato.
- 3.- Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los compuestos peroxigenados inorgánicos son perborato de metal alcalino mono- o bien tetra-hidrato y/o percarbonato de metal alcalino.
- 4.- Uso según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal alcalino es sodio.
- 10    5.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea adicionalmente ácido oxálico libre.
- 6.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea adicionalmente tetraacetilendiamina.
- 7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de limpieza para superficies duras contiene el compuesto peroxigenado y 0,025 a 2,5% en peso de oxalato de manganeso.
- 15    8.- Uso según la reivindicación 7, caracterizado porque el producto de limpieza para superficies duras contiene el compuesto peroxigenado y 0,05 a 1,5% en peso de oxalato de manganeso.
- 9.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el producto de limpieza para superficies duras es un producto para el lavado de vajillas.