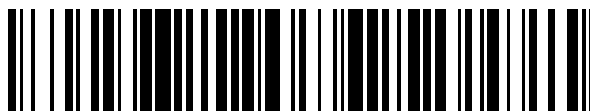


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 414**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09778106 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2329001**

54 Título: **Mezclas de catalizadores de blanqueo consistentes en sales de manganeso y ácido oxálico o sus sales**

30 Prioridad:

30.08.2008 DE 102008045207

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

21.02.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

REINHARDT, GERD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 414 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

Mezclas de catalizadores de blanqueo consistentes en sales de manganeso y ácido oxálico o sus sales

- 5 La presente invención se refiere al uso de determinados compuestos de manganeso en combinación con ácido oxálico o sus derivados para la potenciación del efecto de blanqueo de compuestos de peroxígeno inorgánicos en el blanqueo de manchas de color en superficies duras, y productos de limpieza para superficies duras que contienen combinaciones de este tipo.
- 10 Compuestos de peroxígeno inorgánicos, en particular peróxido de hidrógeno, y compuestos de peroxígeno sólidos que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno tales como perborato de sodio y carbonato de sodio perhidrato, se utilizan desde hace tiempo como agentes oxidantes para fines de desinfección y blanqueo. El efecto oxidante de estas sustancias depende, en disoluciones diluidas, fuertemente de la temperatura; así, por ejemplo con H₂O₂ o perborato en baños de tratamiento de blanqueo alcalinos se alcanza, sólo a temperaturas por encima
- 15 de aproximadamente 80°C, un blanqueo lo suficientemente rápido de materiales textiles ensuciados. En el caso de temperaturas más bajas, el efecto oxidante de los compuestos de peroxígeno 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 tetraacetilendiamina, y glicolurilos acilados tales
- 20 como tetraacetilglicolurilo, además anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido del ácido ftálico, ésteres de ácidos carboxílicos, en particular nonanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, lauroil-bencenosulfonato de sodio o ácido decanoiloxibenzoico y derivados de azúcares acilados tales como pentaacetilglucosa. En la bibliografía más reciente se reivindica, además, una serie de derivados de nitrilo, en particular quats de nitrilo catiónicos para esta finalidad de uso. Mediante la adición de estas sustancias, el efecto de blanqueo de baños de
- 25 tratamiento de peróxido acuosos puede aumentarse tanto que ya a temperaturas en torno a 60°C se manifiestan en esencia los mismos efectos que con el baño de tratamiento de peróxido solo a 95°C.
- En un afán por procesos de lavado y blanqueo ahorradores de energía, en los últimos años ganan importancia temperaturas de aplicación claramente por debajo de 60°C, en particular por debajo de 45°C hasta la temperatura
- 30 del agua fría.
- A estas bajas temperaturas, el efecto de los compuestos activadores hasta ahora conocidos disminuye, por norma general, de manera reconocible. Por lo tanto, no han faltado esfuerzos para desarrollar sistemas más eficaces para este intervalo de temperaturas, sin que hasta la fecha se pueda reseñar un éxito convincente. Un punto de partida
- 35 para ello resulta mediante el empleo de sales y complejos de metales de transición en forma de los denominados catalizadores de blanqueo. Los complejos de metales, en la medida en que garanticen en general una buena eliminación de la suciedad bajo las condiciones del proceso de limpieza, se caracterizan la mayoría de ellos por una síntesis compleja y elevados costes de fabricación del ligando del complejo ligados con ella.
- 40 Además, se describe una serie de compuestos de manganeso relativamente sencillos que, bajo condiciones de lavado y limpieza, en combinaciones con persales, provocan un determinado efecto de blanqueo. A ellos pertenecen complejos de manganeso/EDTA tal como se reivindican en el documento EP 0 141 740 o mezclas de sulfato de manganeso/ácido picolínico tales 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
- 45 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). Sin embargo, ninguna de las combinaciones mencionadas presenta un rendimiento de limpieza significativo en manchas de té resistentes sobre superficies duras. Además, se conoce que los iones oxalato ejercen un efecto positivo sobre epoxidaciones catalizadas con manganeso en presencia de trimetil-1,4,7-triazacilononano (T.H. Bennur et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 185
- 50 (2002) 71-80).
- El documento DE-C1 199909546 describe el uso de iones Mn en combinación con formadores de complejos de oxalato para mejorar la oxidación enzimática en detergentes y detergentes para lavavajillas.
- 55 El documento WO 2001/045842 describe un catalizador de blanqueo que contiene un ligando orgánico macrocíclico (TCAN) y, junto a ello, un compuesto de Mn insoluble en agua tal como óxido de manganeso u oxalato de manganeso y una fuente de peróxido.

La presente invención tiene como objetivo la mejora del efecto de oxidación y de blanqueo de compuestos de peroxígeno inorgánicos en unión con compuestos de manganeso a bajas temperaturas por debajo de 80°C, en particular en el intervalo de temperaturas de aprox. 15 a 45°C.

5 Se ha encontrado ahora que compuestos de manganeso en combinación con una persal y ácido oxálico, sus sales o derivados presentan una clara aportación al rendimiento de limpieza de los compuestos de peroxígeno contra manchas de color en superficies duras, en particular cuando se les emplea en combinación con compuestos que disocian ácido peroxocarbóxico bajo condiciones de perhidrólisis.

10 Objeto de la invención son mezclas de catalizadores de blanqueo tal como se define en la reivindicación 1, que contienen un compuesto de manganeso, ácido oxálico, sus sales o derivados y un compuesto de peroxígeno inorgánico.

15 Los compuestos de manganeso son sales de manganeso en las etapas de oxidación +2 o +3, elegidas del grupo consistente en haluros de manganeso, siendo preferidos los cloruros, acetatos de manganeso, acetilacetatos de manganeso y nitratos de manganeso. El ácido oxálico puede pasar a emplearse en forma de ácido libre, monosal o disal de metales alcalinos o alcalinotérreos, o sales de amonio. Además, pueden utilizarse derivados del ácido oxálico, en donde al menos una función ácido no está derivatizada, además son adecuados derivados de ácido oxálico que se hidrolizan bajo condiciones de lavado y liberan ácido oxálico.

20 En detergentes y productos de limpieza, junto a un compuesto de perácido está contenido preferiblemente 0,025 a 2,5% en peso, en particular 0,05 a 1,5% en peso de compuesto de manganeso potenciador del blanqueo y 0,025 a 2,5% en peso, en particular 0,05 a 1,5% en peso de ácido oxálico, sus sales o derivados.

25 En calidad de compuestos de peroxígeno entran en consideración, en primer término, sin embargo, perborato de metales alcalinos monohidrato o bien tetrahidrato y/o percarbonato de metales alcalinos, siendo sodio el metal alcalino preferido. El empleo de percarbonato de sodio tiene ventajas, en particular en productos de limpieza para vajillas, ya que actúa de manera particularmente favorable sobre el comportamiento frente a la corrosión en vidrios. El agente de blanqueo a base de oxígeno es, por lo tanto, preferiblemente un percarbonato de metal alcalino, en particular percarbonato de sodio.

30 Las cantidades de partida de compuestos de peroxígeno se eligen, por lo general, de manera que en las disoluciones están presentes entre 10 ppm y 10% de oxígeno activo, preferiblemente entre 50 y 5000 ppm de oxígeno activo.

35 Puede ser conveniente una 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.

40 Adicionalmente a las mezclas de catalizadores de blanqueo de acuerdo con la invención, la formulación de agentes de blanqueo puede contener activadores de blanqueo convencionales, es decir, compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácido perbenzoico y/o ácidos peroxocarbóxicos con 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, eventualmente sustituidos. 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 tetraacetilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-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 y manita acetilada, y derivados de azúcares acilados, en particular penta-acetilglucosa (PAG), penta-acetilfructosa, tetra-acetilxilosa y octa-acetil-lactosa, así como glucamina acetilada, eventualmente N-alquilada, y gluconolactona. También pueden emplearse las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales, conocidas a partir 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 compuesto de manganeso, el ácido oxálico y el compuesto generador de peróxido de hidrógeno se utiliza también un compuesto de este tipo que disocia ácido peroxocarbóxico bajo condiciones de perhidrólisis. En una forma de realización preferida, los agentes de acuerdo con la invención están presentes en 1 a 10% en peso, en particular 2 a 6% en peso de compuesto de este tipo que disocia ácido peroxocarbóxico bajo condiciones de perhidrólisis.

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 de tratamiento del lavavajillas, desprendida de la superficie dura.

5 El uso consiste esencialmente en crear, en presencia de una superficie dura ensuciada con manchas de color, condiciones bajo las cuales puedan reaccionar entre sí un agente oxidante peroxídico y la combinación de acuerdo con la invención a base de sal de manganeso y ácido oxálico, con el objetivo de obtener metabolitos de acción oxidante más intensa. Condiciones de este tipo se presentan particularmente cuando los participantes en la
10 reacción inciden uno con otro en disolución acuosa. Esto puede suceder mediante la adición separada del compuesto de peroxígeno y de la combinación de acuerdo con la invención a base de sal de manganeso y ácido oxálico para formar una disolución que contenga eventualmente agentes de limpieza. Sin embargo, de manera particularmente ventajosa, el procedimiento se lleva a cabo utilizando un producto de limpieza para superficies duras que contenga la combinación de acuerdo con la invención a base de sal de manganeso y ácido oxálico y un
15 agente oxidante con contenido en peroxígeno. El compuesto de peroxígeno puede también añadirse a la disolución por separado, en estado sólido o, preferiblemente en forma de disolución o suspensión acuosa si se utiliza un producto de limpieza exento de peroxígeno.

20 Los productos de limpieza, que pueden presentarse en forma de granulados, sólidos en forma de polvo o de tableta, en forma de otros cuerpos moldeados, disoluciones o suspensiones homogéneas, pueden contener, además del principio activo potenciador del blanqueo mencionado, en principio todas las sustancias constitutivas conocidas y habituales en productos de este tipo. Los productos pueden contener, en particular, sustancias mejoradoras de detergentes, surfactantes tensioactivos, compuestos de peroxígeno, disolventes orgánicos miscibles en agua, agentes secuestrantes, electrólitos, reguladores del pH y otros coadyuvantes tales como
25 inhibidores de la corrosión de plata, reguladores de la formación de espuma, activadores adicionales de peroxígeno así como colorantes y 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, harinas de materiales sintéticos, gredas y
30 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.

Un producto para la limpieza a máquina de la vajilla contiene 15 a 65% en peso, en particular 20 a 60% en peso de componentes mejoradores de detergentes solubles en agua, 5 a 25% en peso, en particular 8 a 17% en peso de
35 agentes de blanqueo a base de oxígeno, en cada caso referidos al producto total, y en cada caso 0,05 a 1,5% en peso de sal de manganeso y ácido oxálico. Un producto de este tipo es particularmente de 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.

En calidad de componentes mejoradores de detergentes solubles en agua en productos de limpieza entran en
40 consideración, en principio, todos los mejoradores de detergentes empleados habitualmente en productos para la limpieza a máquina de la vajilla, por ejemplo fosfatos de metales alcalinos, los cuales pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ellos son fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, dihidrógeno-difosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametáfosfato sódico, así como las correspondientes sales de potasio o bien mezclas a base de sales de sodio y potasio. Sus cantidades
45 pueden encontrarse en el intervalo de hasta aproximadamente 60% en peso, en particular 5 a 20% en peso, referidos a producto total. Otros componentes mejoradores de detergentes solubles en agua posibles son, junto a polifosfonatos y carboxilatos de fosfonato-alquilo, por ejemplo, polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo de los policarboxilatos que actúan como co-mejoradores de detergentes, en particular, en regiones de aguas duras. Entran en consideración, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y copolímeros a base de anhídrido del
50 ácido maleico y ácido acrílico, así como las sales de sodio 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 utilizables como co-mejoradores de detergentes de origen natural pertenecen, por ejemplo, almidón oxidado y poliaminoácidos tales como ácido poliglutámico o ácido poliaspártico. Otros componentes mejoradores de detergentes posibles son ácidos hidroxicarboxílicos que se presentan de forma natural tales como, por ejemplo,
55 ácido monohidroxisuccínico, dihidroxisuccínico, ácido alfa-hidroxi propiónico y ácido glucónico. A los componentes mejoradores 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 anhidro y, preferiblemente, citrato trisódico dihidrato. El citrato trisódico dihidrato puede emplearse en forma de un polvo finalmente cristalino o

cristalino tosco. En función de los valores de pH ajustados en última instancia en los productos de acuerdo con la invención, pueden presentarse también los ácidos que corresponden a las sales co-mejoradoras de detergentes mencionadas.

5 A las enzimas eventualmente contenidas en los productos pertenecen proteasas, amilasas, pululanasa, cutinasas 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
10 utilizadas pueden estar adsorbidas a sustancias de soporte y/o embutidas en sustancias de la envoltura con el fin de protegerlas frente a una inactivación prematura. Están contenidas en los productos de limpieza, preferiblemente, en cantidades de hasta 10% en peso, en particular de 0,05 a 5% en peso, empleándose de manera particularmente preferida frente a la degradación oxidante de enzimas estabilizadas.

15 Preferiblemente, los productos de limpieza para 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 metales alcalinos. A los soportes alcalinos empleados habitualmente pertenecen carbonatos, hidrógeno-carbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (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 alcalino empleado preferiblemente
20 en los productos es una mezcla a base de carbonato e hidrógeno-carbonato, preferiblemente carbonato e hidrógeno-carbonato de sodio que puede estar contenido en una cantidad de hasta 50% en peso, preferiblemente 5 a 40% en peso.

25 En otros productos están contenidos 20 a 60% en peso de mejoradores de detergentes orgánicos solubles en agua, en particular citrato de metal alcalino, 3 a 20% en peso de carbonato de metal alcalino y 3 a 40% en peso de disilicato de metal alcalino.

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
30 un mejor desprendimiento de manchas con contenido en grasa, en calidad de agentes humectantes y, eventualmente, en el marco de la fabricación de los productos de limpieza en calidad de coadyuvantes de granulación. Su cantidad 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 para el lavado a máquina de vajillas, se emplean compuestos de una formación de espuma
35 extremadamente baja. A ellos pertenecen, preferiblemente, alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietilenglicol-polipropilenglicol-éteres, en cada caso con hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. Sin embargo, también se pueden utilizar otros tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma conocidos tales como, por ejemplo, alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -polietilenglicol-polibutilenglicol-éteres, en cada caso con hasta 8 moles de unidades de
40 óxido de etileno y óxido de butileno en la molécula, éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol rematados en los grupos extremos, así como los alquil $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ -poliglucósidos formadores de espuma, pero ecológicamente atractivos, con un grado de polimerización de aproximadamente 1 a 4 y/o alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -polietilenglicoles 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
45 tensioactivos descritos se empleen en forma de mezclas, por ejemplo la combinación de alquilpoliglicósido con etoxilatos de alcoholes grasos o glucamida con alquilpoliglicósidos. También es posible la presencia de aminóxidos, betaínas y alquilaminas etoxiladas.

50 Con el fin de determinar una protección frente a la corrosión de plata, en los productos de limpieza para la vajilla pueden emplearse inhibidores de la corrosión de plata. Agentes protectores frente a la corrosión de plata preferidos son sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, fenoles bivalentes o trivalentes, eventualmente triazoles alquilo- o arilo-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.

55 Con el fin de impedir la corrosión del vidrio durante la fase de aclarado, en productos de limpieza para la vajilla pueden emplearse inhibidores correspondientes. Particularmente ventajosos son en este caso silicatos estratificados cristalinos y/o sales de zinc. Los silicatos estratificados cristalinos son comercializados, por ejemplo,

por la razón social Clariant bajo el nombre comercial Na-SKS, p. ej. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit). De éstos se adecuan, ante todo, Na-SKS-5 (alfa- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (beta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en particular Na-SKS-6 (delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Una panorámica sobre silicatos estratificados cristalinos se encuentra, p. ej., en el artículo "Seifen-Öle-Fette-Wachse, Año 116, nº 20/1990", en las páginas 805-808.

Productos para el lavado de vajillas a máquina o coadyuvantes para el lavado de vajillas a máquina 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 productos para el lavado de vajillas a máquina o coadyuvantes para el lavado de vajillas 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, acetilacetato 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.

En el marco de la presente solicitud se consideran preferidos en tal caso productos para el lavado de vajillas a máquina o coadyuvantes para el lavado de vajillas 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 0,2 a 7% en peso y, en particular, 0,4 a 4% en peso y, a saber, independientemente de qué sales de zinc se empleen, en particular, por lo tanto, independientemente de si se emplean sales de zinc orgánicas o inorgánicas, sales de zinc solubles o no solubles o sus mezclas.

En la medida en que los productos de limpieza, por ejemplo en presencia de tensioactivos aniónicos, formen demasiado espuma durante la aplicación, se les puede agregar a ellos, además, hasta 6% en peso, de preferencia de aproximadamente 0,5 a 4% en peso de un compuesto supresor de la formación de espuma, preferiblemente del grupo de los aceites de silicona, mezclas a base de aceite de silicona y ácido silícico hidrofobizado, parafinas, combinaciones de parafina y alcohol, ácido silícico hidrofobizado, bisamidas del ácido graso y otros agentes antiespumantes adicionales conocidos, adquiribles en el comercio. Otras sustancias constitutivas facultativas en los productos son, por ejemplo, aceites perfumados.

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 derivan 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.

Para el ajuste de un valor del pH deseado, que no resulta por sí mismo de la mezcladura de los restantes componentes, 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 adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o hidrógeno-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.

La preparación de productos sólidos no ofrece dificultades y, en principio, puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo mediante secado por atomización o granulación, añadiéndose eventualmente con posterioridad de forma separada un compuesto de peróxido y catalizador de blanqueo.

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

Los productos se encuentran preferiblemente en forma de preparados en forma de polvo, granulares o en forma de tabletas que pueden fabricarse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante mezcladura, granulación,

compactación por rodillos y/o mediante secado por atomización de los componentes térmicamente solicitables y aportación por mezclado de los componentes más sensibles a los que pertenecen, en particular, enzimas, agentes de blanqueo y el catalizador de blanqueo.

- 5 Para la preparación de productos de limpieza en forma de tableta se procede preferiblemente de manera que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador y la mezcla se comprime, mediante prensas para tabletas habituales, por ejemplo prensas de excéntrica o prensas de mesa giratoria, con presiones de apriete en el intervalo de 200×10^5 Pa a 1500×10^5 Pa.
- 10 De esta forma se obtienen sin problemas tabletas resistentes a la rotura y, a pesar de ello, lo suficientemente rápidas de disolver bajo condiciones de aplicación con resistencias a la flexión normalmente superiores a 150 N. Preferiblemente, una tableta producida de esta manera presenta un peso de 15 a 40 g, en particular de 20 a 30 g, con un diámetro de 35 a 40 mm.
- 15 La preparación de productos en forma de polvos y/o granulados capaces de fluir, que no desprenden polvo y estables al almacenamiento, con densidades aparentes elevadas en el intervalo de 800 a 1000 g/l, puede tener lugar debido a que en una primera etapa parcial del procedimiento, los componentes mejoradores de detergentes se mezclan con al menos una porción de componentes de mezcla líquidos bajo aumento de la densidad aparente de esta mezcla previa y seguidamente – en caso deseado después de un secado intermedio – se reúnen los otros
- 20 componentes del producto, entre ellos el catalizador de blanqueo, con la mezcla previa así obtenida.

Productos para la limpieza de la vajilla pueden emplearse tanto en máquinas lavavajillas domésticas como en máquinas de lavado industriales. La adición tiene lugar a mano o mediante dispositivos dosificadores adecuados. Las concentraciones de aplicación en el baño de tratamiento de limpieza ascienden, por norma general, a

25 aproximadamente 1 a 8 g/l, preferiblemente a 2 hasta 5 g/l.

Un programa de lavado a máquina se completa y finaliza, por lo general, mediante algunas fases de aclarado intermedio que siguen a la fase de limpieza con agua clara y una fase de lavado y aclarado con un agente de

30 lavado y aclarado habitual. Después del secado se obtiene, en el caso de emplear el producto, una vajilla totalmente limpia e irreprochable desde un punto de vista higiénico.

Ejemplos

35 Ejemplos 1-5

Un producto de limpieza (V1), que contiene 44 partes en peso de tripolifosfato sódico, 30 partes en peso de carbonato sódico, 10% en peso de silicato estratificado SKS-6, 10 partes en peso de perborato sódico monohidrato, en cada caso 1,5 partes 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'-tetra-acetiletildiamina (TAED) en forma de granulado y producto

40 de limpieza (M1 a M6) los cuales estaban constituidos, por lo demás, como V1, pero contenían mezclas de acuerdo con la invención a base de sales de manganeso y ácido oxálico, se examinaron en cuanto a sus propiedades eliminadoras del té. En V 2-6 están recogidas otras mezclas no de acuerdo con la invención en forma de ejemplos comparativos.

45 Para la creación de incrustaciones de té estandarizadas, tazas de té se sumergieron 25 veces en una disolución de té 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 el armario de secado.

Los ensayos de lavado se llevaron a cabo en un lavavajillas Miele G 688 SC a 45°C utilizando agua con una dureza de 21° dH en presencia de 100 g de suciedad de ensayo IKW. La eliminación de las incrustaciones se anotó

50 seguidamente visualmente en una escala de 0 (= incrustación muy intensa invariable) hasta 100% (= ninguna incrustación).

Tabla 1:

Producto de ensayo	Evaluación
V1 (producto de limpieza)	37 %
V2 (producto de limpieza + 100 mg de acetato de Mn(III))	57 %
V3 (producto de limpieza + 100 mg de sulfato de Mn(II))	55 %
V4 (producto de limpieza + 100 mg de ácido oxálico)	60 %
V5 (producto de limpieza + 100 mg de FeSO ₄ + 100 mg de ácido oxálico)	53 %
V6 (producto de limpieza + 100 mg de oxalato de Na)	67 %
M1 (producto de limpieza + 100 mg de Mn(II)SO ₄ + 100 mg de ácido oxálico)	98 %
M2 (producto de limpieza + 100 mg de acetato de Mn(II) + 100 mg de ácido oxálico)	97 %
M3 (producto de limpieza + 100 mg de Mn(II)SO ₄ + 100 mg de oxalato de Na)	95 %
M4 (producto de limpieza + 100 mg de acetato de Mn(II) + 100 mg de ácido oxálico)	95 %
M5 (producto de limpieza + 50 mg de Mn(II)SO ₄ + 50 mg de ácido oxálico)	73 %
M6 (producto de limpieza + 100 mg de Mn(II)SO ₄ + 50 mg de ácido oxálico)	75 %

5 La evaluación indicada en la Tabla 1 de los productos M1 a M6 es significativamente mejor que el valor para el producto comparativo V1 así como de los Ensayos comparativos V 2-6.

Se reconoce que mediante el uso de acuerdo con la invención se puede alcanzar un efecto de blanqueo significativamente mejor que mediante el activador de blanqueo TAED convencional solo.

10 Se obtuvieron esencialmente los mismos resultados al reemplazar perborato de sodio por percarbonato de sodio. Se obtuvieron también esencialmente los mismos resultados al emplear oxalato de Na en lugar de ácido oxálico.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Mezclas de catalizadores de blanqueo que contienen una sal de manganeso en la etapa de oxidación +2 o +3, elegidas del grupo consistente en haluros de manganeso, sulfatos de manganeso, nitratos de manganeso, acetatos de manganeso y acetilacetatos de manganeso, ácido oxálico, su monosal o disal con metales alcalinos o alcalinotérreos, o sus sales de amonio o sus derivados, en donde al menos una función ácido no está derivatizada, o sus derivados que se hidrolizan bajo condiciones de lavado y liberan ácido oxálico, y un compuesto de peroxígeno inorgánico.
- 10 2.- Mezclas de activadores de blanqueo según la reivindicación 1, caracterizadas porque en calidad de compuestos de peroxígeno inorgánico contienen peróxido de hidrógeno o perborato de metal alcalino monohidrato o bien tetrahidrato y/o percarbonato de metal alcalino.
- 15 3.- Mezclas de activadores de blanqueo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el compuesto de peroxígeno inorgánico contiene sodio en calidad de metal alcalino.
- 4.- Mezclas de activadores de blanqueo según la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen ácido oxálico u oxalato de sodio.
- 20 5.- Uso de mezclas de activadores de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 4, en detergentes y productos de limpieza o en agentes de blanqueo.
- 25 6.- Uso de mezclas de activadores de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 4, en productos de limpieza para superficies duras.
- 7.- Uso de mezclas de activadores de blanqueo según la reivindicación 6, en productos para el lavado de vajillas para máquinas lavavajillas.