



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 237**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/39** (2006.01)  
**C11D 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00954542 .7**  
86 Fecha de presentación : **20.07.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1200545**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2002**

54 Título: **Gránulos solubles en agua de complejos de manganeso del tipo salen.**

30 Prioridad: **28.07.1999 EP 99810684**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2007**

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**Klybeckstrasse 141**  
**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Hazenkamp, Menno;**  
**Bachmann, Frank;**  
**Makowka, Cornelia;**  
**Kvita, Petr;**  
**Kuratli, Rolf y**  
**Schmidlin, Anita**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Gránulos solubles en agua de complejos de manganeso del tipo salen.

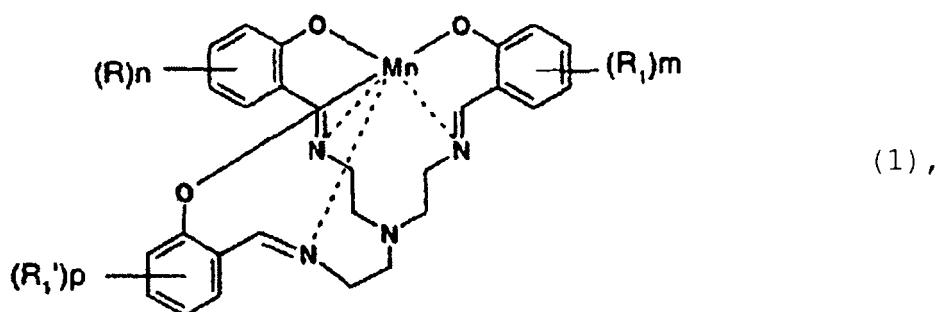
La presente invención, se refiere a gránulos solubles en agua de complejos de manganeso del tipo salen, a un procedimiento para la preparación de éstos, y al uso de éstos en inhibidores de transferencia colorantes, en preparaciones de agentes para lavado.

Se conocen, ya, un gran número de complejos de manganeso del tipo salen, como siendo catalizadores apropiados para oxidaciones con compuestos peroxi, especialmente, dentro del contexto de procedimientos de lavado. El uso de ciertos complejos de manganeso, como catalizadores, para la prevención de la redeposición de colorantes migrantes, en licores de lavado que contienen peróxidos, se encuentra descrito en las solicitudes de patentes europeas EP - A - 630 694, EP - A - 717 103 y EP - A - 902 083, pero, la acción de tales tipos de complejos de manganeso, como inhibidores de transferencia de colorantes, no es óptima, bajo todas las condiciones de lavado. Un problema adicional, consiste en que, el compuesto peroxi y/o el catalizador, en la formulación del agente de lavado, se descompone(n), durante almacenajes prolongados en atmósferas húmedas.

De una forma sorprendente, se ha encontrado ahora que, los gránulos que comprenden un complejo de manganeso del tipo salen, y por lo menos un porcentaje del 10%, en peso, de un retardador de disolución aniónico o no iónico, proporcionan una mejor inhibición de la redeposición de colorantes migrantes en licores de lavado, que la que se proporciona mediante los complejos de manganeso puros, cuando la cantidad total del complejo de manganeso que entra en el licor de lavado, es la misma, en ambos casos. Una ventaja adicional de los gránulos, reside en el hecho de que, la estabilidad al almacenaje de las formulaciones de agentes de lavado que contienen peróxido, que comprenden tales tipos de gránulos, se mejora. Adicionalmente, además, estos gránulos, inhiben la coloración no deseada del agente de lavado, como resultado de la disolución gradual de los complejos de manganeso, en uno o más de los componentes de los agentes de lavado.

La presente invención, correspondientemente en concordancia, se refiere a gránulos solubles en agua de complejos de manganeso del tipo salen, los cuales comprenden

a) de un 1 a un 89%, en peso, de una forma preferible, de un 1 a un 30%, en peso, de un complejo de manganeso del tipo salen de la fórmula



en donde,

m, n y p son, cada una de ellas, de una forma independiente, 0, 1, 2 ó 3,

R, R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' son, cada uno de ellas, de una forma independiente con respecto a las otras, ciano; halógeno; OR<sub>4</sub> ó COOR<sub>4</sub>, en donde, R<sub>4</sub>, es hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lineal o ramificado; nitro; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o purificado, parcialmente fluorado o perfluorado; ó NHR<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, ó N<sup>+</sup>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, en donde, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, son iguales o diferentes, y son, cada una de ellas, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, lineal o ramificado, o en donde, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual éstas se encuentran unidas, forman un anillo de 5, de 6 ó de 7 miembros, el cual puede contener heteroátomos adicionales, o son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-R<sub>8</sub>, en donde, R<sub>8</sub>, es un radical OR<sub>4</sub>, COOR<sub>4</sub> ó NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, ó es NH<sub>2</sub> ó N<sup>+</sup>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, en donde, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, son tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

b) de un 10 a un 95%, en peso, de un retardante de disolución,

c) de un 0 a un 20%, en peso, de un aditivo adicional, y

d) de un 1 a 15%, en peso, de agua, en base al peso total de los gránulos.

## ES 2 280 237 T3

Como complejos de manganeso para los gránulos en concordancia con la presente invención, entran en consideración los compuestos que contienen, acomplejados con manganeso, de 1 a 3 grupos de saldimina, es decir, grupos obtenibles procediendo a condensar salicilaldehídos con aminas.

5 Cuando, en el compuesto de la fórmula (1),  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_1'$ , son  $N^+R_5R_6R_7$ , en donde,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$ , son tal y como se ha definido anteriormente, arriba, los aniones que se facilitan a continuación, son apropiados para equilibrar la carga positiva del grupo  $N^+R_5R_6R_7$ : haluro, por ejemplo, cloruro, perclorato, sulfato, nitrato, hidróxido,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , carboxilato, acetato, tosilato, y triflato. De estos aniones, se prefieren el bromuro y el cloruro.

10 Cuando  $n$ ,  $m$  ó  $p$ , es 1, los grupos  $R$ ,  $R_1$  y  $R_1'$ , se encuentran de una forma preferible, en la posición 4 del respectivo grupo anillo de benceno, excepto cuando  $R$ ,  $R_1$  ó  $R_1'$ , es nitro ó  $COOR_4$ , en cuyo caso, dicho grupo, se encuentra, de una forma preferible, en la posición 5. Cuando  $R$ ,  $R_1$  ó  $R_1'$ , es un grupo  $N^+R_5R_6R_7$ , dicho grupo, se encuentra, de una forma preferible, en la posición 4 ó 5.

15 Cuando  $n$ ,  $m$  ó  $p$ , es 2, los dos grupos  $R$ ,  $R_1$  y  $R_1'$ , se encuentran de una forma preferible, en la posición 4, 6, del respectivo grupo anillo de benceno, excepto cuando éstos son nitro ó  $COOR_5$ , en cuyo caso, los dos grupos, se encuentran, de una forma preferible, en la posición 3,5.

20 Cuando  $R$ ,  $R_1$  ó  $R_1'$ , es di(alquil- $C_1$ - $C_{12}$ )-amino, el grupo alquilo, puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. De una forma preferible, éste contiene de 1 a 8 átomos de carbono, conteniendo, de una forma preferible, de 1 a 3 átomos de carbono.

25 De una forma preferible, los radicales  $R$ ,  $R_1$  y  $R_1'$ , son hidrógeno,  $OR_4$ ,  $N(R_4)_2$  ó  $N^+(R_4)_3$ , en donde, los grupos  $N(R_4)_2$  ó  $N^+(R_4)_3$ , pueden ser diferentes, y son hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ , especialmente, metilo, etilo ó isopropilo.

30 Los compuestos de la fórmula (1), son conocidos, o pueden prepararse de una forma en sí misma conocida. Los complejos de manganeso, se preparan a partir de los correspondientes ligandos y un compuesto de manganeso. Tales tipos de procedimientos de preparación, se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses US nº 5.281.578 y US nº 4.066.459, y por parte de Bernardo *et al.*, Inorg. Chem. 45 (1996), 387.

35 Las formulaciones preferidas de los gránulos, comprenden de un 1 a un 90%, en peso, especialmente, de un 1 a un 30%, en peso, de complejos de manganeso del tipo salen, de la fórmula (1), (2) ó (3), en base al peso total de los gránulos.

40 En lugar de un complejo de manganeso homogéneo, individual, de la fórmula (1), es también posible el utilizar mezclar de dos o más complejos de manganeso de la fórmula (1). Pueden también utilizarse mezclas de uno o más complejos de manganeso de la fórmula (1), y uno o más ligandos del tipo salen. Los ligandos del tipo salen apropiados para tales tipos de mezclas, incluyen a todos los tipos de ligandos que se utilizan como compuestos de partida, en la preparación de complejos de manganeso de la fórmula (1).

45 Como retardantes de disolución de los gránulos en concordancia con la presente invención, entran en consideración compuestos que provocan que, los complejos de manganeso, se disuelvan en agua, de una forma más lenta de la que lo harían sin los retardantes de disolución. Entran en consideración, por ejemplo, los siguientes:

- 45 1. agentes dispersantes aniónicos,
2. agentes dispersantes no iónicos, y
- 50 3. polímeros orgánicos solubles en agua.

55 Los agentes dispersantes aniónicos utilizados son, por ejemplo, los agente dispersantes aniónicos solubles en agua, para colorantes, pigmentos, etc., comercialmente disponibles en el mercado. Entran en consideración, especialmente, los siguientes productos: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos, con óxidos de difenileno o de difenilo, insustituídos o clorados y, opcionalmente, formaldehído, (mono-/di-)alquilnaftalen-sulfonatos, sales de sodio o ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, sales de sodio del ácido alquil-naftalenosulfónico polimerizado, sales de sodio del ácido alquilbece-

60 nosulfónico polimerizado, alquilarilsulfonatos, sales de sodio de sulfatos de éteres de alquil-poliglicol, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, productos de condensación de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos enlazados con metileno, sales de sodio del ácido dialquilsulfosuccínico, sales de sodio de sulfatos de éter de alquil-diglicol, sales de sodio de poli-naftalenmetanosulfonatos, ligno- y oxi-lignosulfonatos y ácidos polisulfónicos heterocíclicos.

65 Los siguientes dispersantes aniónicos, son especialmente apropiados: productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, sales de sodio de ácidos orgánicos polimerizados, (mono-/di-)alquilnaftalenosulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sales de sodio del ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxilignosulfonatos y productos de condensación del ácido naftalenosulfónico con un policlorometil-difenilo.

## ES 2 280 237 T3

Los agentes dispersantes no iónicos, apropiados, son compuestos especiales que tienen un punto de fusión de por lo menos 35°C, los cuales son emulsionables, dispersables o solubles en agua. Éstos incluyen, por ejemplo, a los siguientes compuestos:

1. alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente, cetil-alcohol,

2. productos de adición de, preferiblemente, de 2 a 80 mol de óxido de alquileo, especialmente, óxido de etileno, en el cual, unidades individuales de óxido de etileno, pueden haber sido reemplazadas por epóxidos sustituidos, tales como el óxido de estireno y/o el óxido de propileno, con monoalcoholes superiores saturados o insaturados, ácidos grasos, aminas grasas o imidas grasas, que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o con alcoholes bencílicos, fenilfenoles o alquilfenoles, en los cuales, los radicales alquilo, tienen por lo menos 4 átomos de carbono,

3. productos de condensación de óxido de alquileo, especialmente, productos de condensación de óxido de propileno (polímeros de bloque),

4. aductos de óxido de etileno/óxido de propileno, con diaminas, especialmente, etilendiamina,

5. productos de reacción de ácidos grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con una amina primaria o secundaria, que tienen por lo menos un hidroxil-alquilo inferior, o un grupo alcoxi inferior - alquilo inferior, o productos de adición de óxido de alquileo, de tales tipos de productos de reacción que contienen grupos hidroxialquilo.

6. ésteres de sorbitán, de una forma preferible, que tengan grupos ésteres de cadena larga, o ésteres etoxilados de sorbitán, tales como, por ejemplo, monolaurato de polioxietileno-sorbitán que tenga de 4 a 10 unidades de óxido de etileno o trioleato de polioxietileno-sorbitán, que tenga de 4 a 20 unidades de óxido de etileno,

7. productos de adición de óxido de propileno con un alcohol alifático tri- a hexa-hídrico, que tenga de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol o pentaeritritol, y

8. éteres mezclados de alcohol graso poliglicol, especialmente, productos de adición de 3 a 30 mol de óxido de etileno y de 3 a 80 mol de óxido de propileno, con monoalcoholes alifáticos que tengan de 8 a 22 átomos de carbono.

Los agentes dispersantes no iónicos que son especialmente apropiados, son tensioactivos de la fórmula



en donde,

$R_{11}$ , es alquilo  $C_8$ - $C_{22}$  ó alquileo  $C_8$ - $C_{18}$ ;

$R_{12}$ , es hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ ; un radical cicloalifático que tiene por lo menos 6 átomos de carbono, o bencilo;

“alquileo”, es un radical alquileo, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

$n$ , es un número de 1 a 60.

Los sustituyentes  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , en la fórmula (2) son, de una forma ventajosa, el radical hidrocarburo de un monoalcohol alifático saturado o, de una forma preferible, insaturado, que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. El radical hidrocarburo, puede ser de cadena lineal o ramificada. De una forma preferible,  $R_{11}$   $R_{12}$  son, de una forma independiente la una con respecto a la otra, un radical alquilo que tiene de 9 a 14 átomos de carbono.

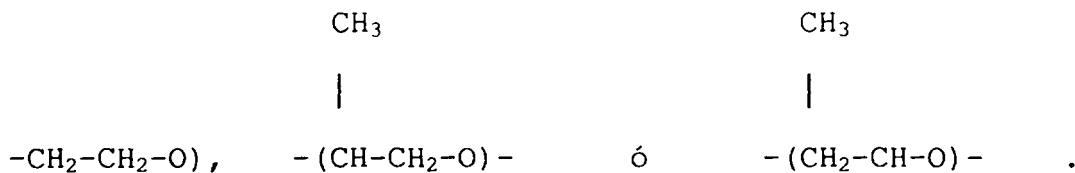
Como monoalcoholes alifáticos saturados, entran en consideración los alcoholes naturales, tales como, por ejemplo, lauril-alcohol, miristil-alcohol, cetil-alcohol y estearil-alcohol, así como también los alcoholes sintéticos, tales como, por ejemplo, 2-etilhexanol, 1,1,3,3-tetrametilbutanol, octan-2-ol, isononil-alcohol, trimetil-hexanol, trimetil-nonil-alcohol, decanol, oxoalcohol  $C_9$ - $C_{11}$ , tridecil-alcohol, iso-tridecil-alcohol, y alcoholes primarios lineales (Alfoles) que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Algunos ejemplos de tales tipos de Alfoles, son Alfol(8-10), Alfol(9-11), Alfol(10-14), Alfol(12-13) y Alfol(16-18). (“Alfol”, es una marca registrada).

Los monoalcoholes alifáticos insaturados son, por ejemplo, dodecenil-alcohol, hexadecenil-alcohol, y oleil-alcohol.

Los radicales alquilo, pueden utilizarse individualmente, o en forma de mezclas de dos o más componentes, tales como, por ejemplo, mezclas de grupos alquilo y/o alquileo, derivados de ácidos grasos de semilla de soja, ácidos grasos de núcleo de palma, aceites de sebáceos.

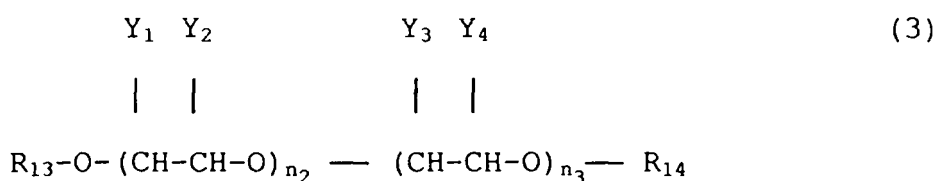
## ES 2 280 237 T3

Las cadenas de (alquileo-O) son, de una forma preferible, radicales divalentes de la fórmula



Son ejemplos de un radical cicloalifático, el ciclopentilo, el ciclooctilo y, de una forma preferible, el ciclohexilo.

Como agentes dispersantes, no iónicos, entran preferiblemente en consideración, los tensioactivos de la fórmula



en donde,

$\text{R}_{13}$ , es alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$ ;

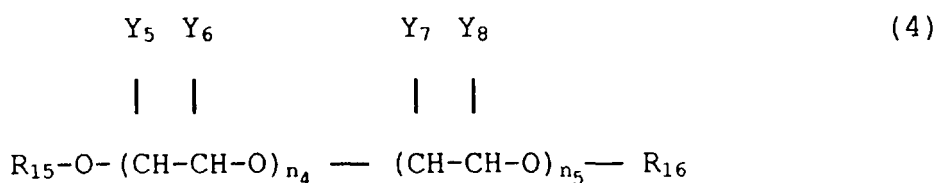
$\text{R}_{14}$ , es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ;

$\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$  e  $\text{Y}_4$  son, cada una de ellas, de una forma independiente con respecto a las otras, hidrógeno, metilo ó etilo;

$n_2$ , es un número de 0 a 8; y

$n_3$ , es un número de 2 a 40.

Agentes dispersantes no iónicos adicionales, corresponden a la fórmula



en donde,

$\text{R}_{15}$ , es alquilo  $\text{C}_9-\text{C}_{14}$ ;

$\text{R}_{16}$ , es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ;

$\text{Y}_5$ ,  $\text{Y}_6$ ,  $\text{Y}_7$  e  $\text{Y}_8$  son, cada una de ellas, de una forma independiente con respecto a las otras, hidrógeno, metilo ó etilo, siendo, uno de los radicales  $\text{Y}_5$   $\text{Y}_6$  y uno de los radicales  $\text{Y}_7$  e  $\text{Y}_8$ , siempre, hidrógeno; y siendo,  $n_4$  y  $n_5$ , cada una de una forma independiente con respecto a la otra, un número entero de 4 a 8.

Los agentes dispersantes no iónicos de las fórmulas (2) a (4), pueden utilizarse en forma de mezclas. Como mezclas de tensioactivos, entran en consideración, por ejemplo, etoxilatos de alcoholes grasos con extremos sin grupos terminales, de la fórmula (2), es decir, compuestos de la fórmula (2), en donde,

$\text{R}_{11}$ , es alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$ ,

$\text{R}_{12}$ , es hidrógeno y

la cadena de alquileo-O, es el radical  $-(CH_2-CH_2-O)-$

así como etoxilatos de alcoholes grasos con extremos provistos de grupos terminales, de la fórmula (4).

5 Como ejemplos de agentes dispersantes no iónicos de las fórmulas (2), (3) y (4), pueden mencionarse los productos de reacción de un alcohol graso  $C_{10}-C_{13}$ , por ejemplo, un oxoalcohol  $C_{13}$ , con 3 a 10 mol de óxido de etileno óxido de propileno y/u óxido de butileno, o el producto de reacción de 1 mol de un alcohol graso  $C_{13}$ , con 6 mol de óxido de etileno y 1 mol de óxido de butileno, siendo posible, para los productos de reacción, en cada caso, el que éstos se determinen mediante un grupo terminal alquilo  $C_1-C_4$ , de una forma preferible, metilo o butilo.

10 Los agentes dispersantes, pueden utilizarse individualmente o en forma de mezclas de dos o de más agentes dispersantes.

15 En lugar del agente dispersante aniónico o no iónico, o adicionalmente a éste, los gránulos en concordancia con la presente invención, pueden comprender un polímero orgánico soluble en agua, como retardante de disolución. Tales tipos de polímeros, pueden utilizarse individualmente, o en forma de mezclas de dos o más polímeros. De una forma preferible, tal tipo de polímero, se añade con el propósito de mejorar la estabilidad mecánica de los gránulos y/o cuando, durante el uso posterior de los gránulos en el agente de lavado, la disolución de del complejo de manganeso del tipo salen, en el licor de lavado, deba ser controlado, y/o cuando se desee una acción mejorada como inhibidor del colorante.

20 Como polímeros solubles en agua, entran en consideración, por ejemplos, los polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliácridatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridina, N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona con  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilatos), co-polímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetilmetacrilatos, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminometil-metacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/deimetilaminoetil-metacrilatos, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliácridamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, polivinil-alcoholes, poli(acetato de vinilo) opcionalmente hidrolizados, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maléico con hidrocarburos insaturados, y productos de polimerización de los citados polímeros.

35 Entre estos polímeros orgánicos, se da especial preferencia a la carboximetilcelulosa, poliácridamidas, polivinil-alcoholes, polivinilpirrolidonas, gelatina, poli(acetato de vinilo) hidrolizado, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo y también poliácridatos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico y polimetacrilatos.

40 Los retardantes de disolución, se utilizan en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 10 a un 95%, en peso, de una forma preferible, de un 15 a un 85%, en peso y, especialmente, de un 25 a 75%, en peso, en base al peso total de los gránulos.

45 Los gránulos en concordancia con la invención, pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo, agentes humectantes, colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua, y también, cargas y abrillantadores ópticos. Tales tipos de aditivos, se encuentran presentes en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 0 a un 20%, en base al peso total de los gránulos.

Los gránulos de la invención, se preparan, por ejemplo, a partir de:

50 a) una solución o suspensión con una etapa subsiguiente de secado/conformación, o

b) una suspensión del ingrediente activo, en un fundente, con la subsiguiente conformación y solidificación.

55 a) En primer lugar, se procede a disolver en agua el agente dispersante iónico o no iónico y/o el polímero y, en caso apropiado, los aditivos adicionales, y se agita, opcionalmente, mediante calentamiento, hasta que se obtiene una solución homogénea. Se procede, a continuación, a disolver o suspender el complejo de manganeso del tipo salen, en la solución acuosa resultante. El contenido en sólidos de la solución, deber ser, de una forma preferible, de un porcentaje de por lo menos un 30%, en peso, de una forma más especial, de un 40 a un 50%, en peso, en base al peso total de la solución. La viscosidad de la solución, debe ser, de una forma preferible, inferior a 200 mPa.

60 En una etapa de secado, la totalidad del agua, con la excepción de una cantidad residual, se elimina, entonces, de la solución acuosa de este modo preparada, que comprende las sales de manganeso del tipo salen, formándose, de una forma simultánea, partículas (gránulos) sólidas. En principio, son apropiados ambos procedimientos, los consistentes en una operación continua, y aquéllos consistentes en una operación discontinua. Se da preferencia a los procesos continuos, especialmente, a los procedimientos de granulación mediante secado por proyección pulverizada (spray), y a los procedimientos de granulación mediante lecho fluidificado.

Son especialmente apropiados, los procedimientos de secado, en los cuales, la solución del ingrediente activo, se proyecta de forma pulverizada (spray) al interior de una cámara, en la cual se hace circular aire caliente. La atomización de la solución, se realiza, por ejemplo, utilizando toberas de inyección unitarias o binarias, o se produce mediante el efecto giratorio de un disco que gira rápidamente. Con objeto de incrementar el tamaño de partícula, el procedimiento de secado mediante proyección pulverizada (spray), puede combinarse con una aglomeración adicional de las partículas de líquido con núcleos sólidos, en un lecho fluidificado integrado en la cámara (denominada proyección pulverizada de fluido - [fluid-spray]-). En caso necesario, las finas partículas ( $< 100 \mu\text{m}$ ), obtenidas mediante un procedimiento convencional de secado por proyección pulverizada (spray), pueden introducirse directamente, después de haberse separado del flujo de aire de escape, sin ser tratadas adicionalmente, en el cono de atomización del atomizador de secado por proyección pulverizada (spray), como núcleos, para los propósitos de aglomeración con las gotitas líquidas del ingrediente activo.

Durante la etapa de granulación, el agua, puede eliminarse rápidamente de las soluciones que comprenden el complejo de manganeso del tipo salen, el retardante de disolución y los aditivos adicionales, y se pretende, de una forma expresa, que tenga lugar la aglomeración de las gotitas que se forman en el cono de atomización, o la aglomeración de las gotitas con partículas sólidas.

En caso necesario, los gránulos formados en el secador por proyección pulverizada (spray), se separan en un proceso continuo, por ejemplo, por mediación de una operación de tamizado. Las partículas finas y las partículas sobredimensionadas, o bien se reciclan en el proceso directamente (sin ser disueltas), o bien se disuelven en la formulación líquida del ingrediente activo y, a continuación, se granulan de nuevo.

Los gránulos en concordancia con la presente invención, son resistentes a la abrasión, tienen un reducido contenido de polvo, son del tipo que fluyen libremente, y son fácilmente dosificables. Una característica distinguida, es la consistente en el hecho de que, su tasa de disolución en el agua, es controlable mediante la composición de la formulación. Éstos se utilizan, especialmente, en formulaciones de agentes de lavado, como inhibidores de transferencia de colorantes. Éstos pueden añadirse directamente en una formulación de agente de lavado, a la concentración deseada del complejo de manganeso del tipo salen. La presente invención, se refiere, también, a este uso.

Allí en donde deba ser suprimida la apariencia coloreada de los gránulos, en el agente de lavado, ello puede llevarse a cabo, por ejemplo, procediendo a embeber los gránulos en gotitas consistentes en una sustancia maleable blanquecina, ("cera soluble en agua"), o mediante la adición de un pigmento blanco (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ) a la formulación de los gránulos o, de una forma preferible, revistiendo los gránulos con un fundente, consiste, por ejemplo, en cera soluble en agua, tal como se describe en el documento de patente europea EP - B - 0 323 407 B1, procediéndose a añadir un sólido blanco (por ejemplo, dióxido de titanio), al fundente, con objeto de reforzar el efecto enmascarante del revestimiento.

b) Previamente a la granulación del fundente, el complejo de manganeso del tipo salen, se seca en una etapa separada y, en caso necesario, se muele en seco, en un molino, de tal forma que, las partículas sólidas, sean de un tamaño  $< 50 \mu\text{m}$ . El secado, se lleva a cabo en un aparato de costumbre para este propósito, por ejemplo, un secador de paletas, una cabina de vacío, o un secador por congelación.

El complejo de manganeso, consistente en partículas finas, se suspende en el material de soporte molido y se procede a homogeneizar la suspensión. Los gránulos preparados, se preparan a partir de la suspensión, en una etapa de conformación, con la solidificación simultánea del fundente. La selección de un procedimiento apropiado de granulación, depende del tamaño deseado de los gránulos. En principio, es apropiado cualquier procedimiento que permita la producción de gránulos, de un tamaño de partícula comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,1 a 4 mm. Tales tipos de procedimientos, incluyen a los procedimientos de dispensación de gotitas (con solidificación en una cinta de enfriamiento), granulación (medio de enfriamiento gas/líquido), y formación de copos, con una etapa subsiguiente de trituración, operándose, el aparato, de una forma continua o de una forma discontinua.

Allí en donde deba suprimirse la apariencia coloreada de los gránulos, en el agente de lavado, puede también suspenderse en el fundente, adicionalmente al complejo de manganeso, colorantes blancos o coloreados (por ejemplo, dióxido de titanio), que impartan la deseada apariencia de color de los gránulos, después de la solidificación.

Correspondientemente en concordancia, la presente invención, se refiere, también, a formulaciones de agentes de lavado, que comprenden:

I) de un 5 a un 90%, de una forma preferible, de un 5 un 70%, A) de un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,

II) de un 5 a un 70%, de una forma preferible, de un 5 a un 50%, especialmente, de un 5 a un 40%, C) de una sustancia mejoradora,

III) de un 0,1 a un 30%, de una forma preferible, de un 1 a un 12%, D) de un peróxido, y

IV) E) gránulos en concordancia con la invención, en una cantidad tal que, la formulación del agente de lavado, comprenda de un 0,005 a un 2%, de una forma preferible, de un 0,02 a un 1%, especialmente, de un 0,1 a un 0,5%,

## ES 2 280 237 T3

del complejo de manganeso puro de la fórmula (1). En cada caso, las cifras de porcentajes, se refieren a porcentajes en peso, en base al peso total del agente de lavado.

El agente de lavado, puede ser en forma sólida o en forma líquida, pero, en forma líquida, éste es, de una forma preferible, un agente de lavado, no acuoso, que no contiene más de un porcentaje del 5%, en peso, de una forma preferible, de un 0 a un 1%, en peso, de agua, y que comprende, como base, una suspensión de una substancia mejoradora, en un tensioactivo no iónico, por ejemplo, tal y como se describe en la solicitud de patente británica GB - A 2 158 454.

No obstante, el agente de lavado es, de una forma preferible, en forma de materia en polvo o en forma de gránulos.

La materia en polvo o gránulos, pueden producirse, por ejemplo, procediendo, antes de todo, a preparar una materia en polvo de partida, mediante secado por proyección pulverizada (spray), de una suspensión acuosa que comprenda la totalidad de los componentes listados anteriormente, arriba, con la excepción de los componentes D) y E) y, continuación, añadiendo los componentes secos D) y E), y mezclando todo conjuntamente.

Es también posible el empezar con una suspensión acuosa que comprenda los componentes A) y C), pero no el componente B), ó únicamente una proporción del componente B). La suspensión, se seca mediante proyección pulverizada y, a continuación, el componente E), se mezcla con el componente B) y, la mezcla, se añade a la suspensión y, subsiguientemente, el componente D), se mezcla seco.

De una forma preferible, los componentes, se mezclan conjuntamente, en unas cantidades tales que se obtenga un agente de lavado sólido, compacto, en forma de gránulos, el cual tenga un peso específico de por lo menos 500 g/l.

En una forma adicionalmente preferida de presentación, el agente de lavado, se prepara en tres etapas. En la primera etapa, se prepara un tensioactivo aniónico (y, si se desea, una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico) y una substancia mejoradora. En la segunda etapa, esta mezcla, se proyecta en forma pulverizada (spray), con la masa del tensioactivo no iónico y, a continuación, en la tercera etapa, se añade peróxido, catalizador en el caso apropiado, y los gránulos en concordancia con la presente invención. El procedimiento, se lleva a cabo, normalmente, en un lecho fluidificado.

En una forma de presentación adicionalmente preferida, las etapas individuales, no se llevan a cabo completamente por separado, teniendo, como resultando, una cierta proporción de solapado entre éstas. Tal tipo de procedimiento, se lleva a cabo, usualmente, en una extrusora, con objeto de obtener gránulos en forma de "megaperlas".

El tensioactivo aniónico A), puede ser, por ejemplo, un tensioactivo consistente en un sulfato, en un sulfonato, en un carboxilato, o en una mezcla de tales tipos de tensioactivos.

Los sulfatos preferidos, son aquéllos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, en el radical alquilo, y que se encuentran en combinación, allí en donde sea apropiado, con etoxisulfatos de alquilo, en los cuales, el radical alquilo, contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

Los sulfonatos preferidos, incluyen, por ejemplo, a los alquilbencenosulfonatos que tienen de 9 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo y/o a los alquilnaftalenosulfonatos que tienen de 6 a 16 átomos de carbono en el radical alquilo.

El catión, en los tensioactivos no iónicos es, de una forma preferible, un catión de metal alcalino, especialmente, sodio.

Los carboxilatos preferidos, son sarcosinatos de metales alcalinos de la fórmula  $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ , en donde, R, es alquilo o alqueno, que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo o alqueno,  $R^1$ , es alquilo  $C_1-C_4$  y,  $M^1$ , es un metal alcalino.

El tensioactivo no iónico B), puede ser, por ejemplo, un producto de condensación de 3 a 8 mol de óxido de etileno con un 1 mol de alcohol primario que contiene de 9 a 15 átomos de carbono.

Como substancias mejoradoras C), entran en consideración, por ejemplo, los fosfatos de metales alcalinos, especialmente, los tripolifosfatos, los carbonatos o los bicarbonatos, especialmente, las sales de sodio de éstos, los silicatos, los silicatos de aluminio, los policarboxilatos, los ácidos policarboxílicos, los fosfonatos orgánicos, los aminoalquilpoli(alquilenfosfatos), y mezcla de estos tipos de compuestos.

Son silicatos especialmente apropiados, las sales de silicatos de capas de cristalinas de las fórmulas  $NaHSi_{t+1}O_{2t+1} \cdot pH_2O$ , ó  $Na_2Si_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ , en donde, t, es un número de 1,9 a 4 y, p, es un número de 0 a 20.

Entre los silicatos de aluminio, se da preferencia a aquéllos obtenibles comercialmente en el mercado bajo los nombres de zeolita A, B, X y HS, y también, a las mezclas de uno o más de estos componentes.



## ES 2 280 237 T3

Entre los carboxilatos, se da preferencia a los polihidroxicarboxilatos, especialmente, a los citratos, y a los acrilatos, y también a los copolímeros de éstos con anhídrido maléico.

Los ácidos policarboxílicos preferidos, son el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetracético, y el disucinato de etilendiamina, bien ya sea en forma racémica, o en la forma enantioméricamente pura S,S.

Los fosfonatos y los aminoalquilenpoli(alquilen-fosfonatos) especialmente apropiados, incluyen a las sales de metales alcalinos del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido nitrilotris(metilenfosfonónico), ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y ácido dietilentriaminopentametilen-fosfónico.

Como el componente peróxido D), entran en consideración, por ejemplo, los peróxidos orgánicos conocidos en la literatura y que se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, los cuales blanquean a los textiles a las temperaturas convencionales de lavado, por ejemplo, a unas temperaturas comprendidas dentro de unos márgenes que van de 10 a 95°C.

Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- ó poli-peróxidos, especialmente, perácidos orgánicos o sales de éstas, tales como el ácido ftalimidoperoxycapríico, el ácido peroxibenzóico, el ácido diperoxidodecanodióico, el ácido diperoxinonanodióico, el ácido diperoxidecanodióico, el ácido diperoxiftálico, y sales de éstos.

Se da preferencia, no obstante, al uso de los peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, los persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Se entenderá el hecho de que es también posible el utilizar mezclas de peróxidos orgánicos y/o inorgánicos. Los peróxidos, pueden ser en una variedad de formas cristalinas y pueden tener diferentes contenidos de agua, y éstos pueden también utilizarse conjuntamente con otros compuestos inorgánicos u orgánicos, con objeto de mejorar su estabilidad al almacenaje.

Los peróxidos, se añaden al agente de lavado, de una forma preferente, procediendo a mezclar los componentes conjuntamente, por ejemplo, utilizando un sistema de dosificación de husillo helicoidal y/o un mezclador de lecho fluidificado.

El agente de lavado, puede comprender, adicionalmente a los gránulos en concordancia con la presente invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo, de entre el grupo consistente en el ácido bistriazinilaminoestilbenodisulfónico, el ácido bistriazolilestilbenodisulfónico, bisestirilbifenilo ó bisbenzofuranilbifenilo, un derivado bisbenzoxalilo, un derivado bisbenzimidazoilo, un derivado de curarían, o un derivado de pirazolina.

Los agentes de lavado, pueden adicionalmente comprender agentes de suspensión para la suciedad, por ejemplo, carboximetilcelulosa, reguladores del pH, por ejemplo, silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, reguladores de la espuma, por ejemplo, jabón, sales para regular el secado mediante proyección pulverizada (spray) y las propiedades de granulación, por ejemplo, sulfato sódico, perfumes y, opcionalmente, agentes antiestáticos y suavizantes, enzimas, tales como las amilasas, agentes de lavado, pigmentos y/o agentes tonalizantes. Se entenderá el hecho de que, tales tipos de componentes, deben ser estables frente al agente blanqueante utilizado.

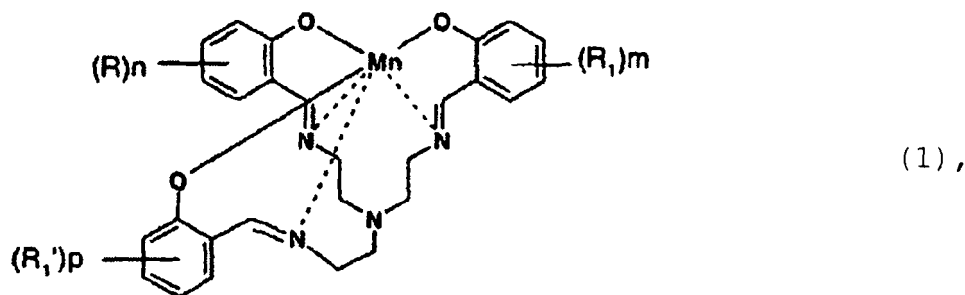
Otros aditivos adicionales preferidos para los agentes de lavado en concordancia con la presente invención, son polímeros que, durante el lavado de los textiles, inhiben el manchado provocado por los colorantes en el licor de lavado, que ha sido liberado por los textiles bajo las condiciones de lavado. Tales tipos de polímeros son, de una forma preferible, polivinilpirrolidonas, polimidilimidazoles ó N-óxidos de polivinilpiridina, los cuales pueden haber sido modificados mediante la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente, aquéllos que tienen un peso molecular comprendido dentro de unos márgenes que van de 5000 a 60 000 y, de una forma más especial, de 10 000 a 50 000. Tales tipos de polímeros, se utilizan, de una forma preferente, en una cantidad correspondiente a un porcentaje que va de un 0,05 a un 5%, en peso, especialmente, de un 0,2 a un 1,7%, en peso, en base al peso total del agente de lavado.

Adicionalmente, los agentes de lavado en concordancia con la presente invención, pueden también comprender los denominados activadores de perborato, tales como, por ejemplo, TAED, SNOBS ó TAGU. Se da preferencia al TAED, el cual se utiliza, de una forma preferible, en una cantidad correspondiente a un porcentaje que va de un 0,05 a un 5%, en peso, especialmente, de un 0,2 a un 1,7%, en peso, en base al peso total del agente de lavado.

## REIVINDICACIONES

1. Gránulos solubles en agua de complejos de manganeso del tipo salen, los cuales comprenden

a) de un 1 a un 89%, en peso, de una forma preferible, de un 1 a un 30%, en peso, de un complejo de manganeso del tipo salen de la fórmula



en donde,

m, n y p son, cada una de ellas, de una forma independiente, 0, 1, 2 ó 3,

R, R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' son, cada uno de ellas, de una forma independiente con respecto a las otras, ciano; halógeno; OR<sub>4</sub> ó COOR<sub>4</sub>, en donde, R<sub>4</sub>, es hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lineal o ramificado; nitro; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado, parcialmente fluorado o perfluorado; ó NHR<sub>6</sub>, NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, ó N<sup>+</sup>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, en donde, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, son iguales o diferentes, y son, cada una de ellas, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, lineal o ramificado, o en donde, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual éstas se encuentran unidas, forman un anillo de 5, de 6 ó de 7 miembros, el cual puede contener heteroátomos adicionales, o son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-R<sub>8</sub>, en donde, R<sub>8</sub>, es un radical OR<sub>4</sub>, COOR<sub>4</sub> ó NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, ó es NH<sub>2</sub> ó N<sup>+</sup>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, en donde, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, son tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

b) de un 10 a un 95%, en peso, de un agente dispersante aniónico, un agente dispersante no iónico o un polímero orgánico soluble en agua, como retardante de disolución,

c) de un 0 a un 20%, en peso, de un aditivo adicional, y

d) de un 1 a 15%, en peso, de agua, en base al peso total de los gránulos.

2. Gránulos, según la reivindicación 1, que comprenden, como complejo de manganeso, un compuesto de la fórmula (1), en donde, los radicales R, R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>', son hidrógeno, OR<sub>4</sub>, N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ó N<sup>+</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, y los grupos N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ó N<sup>+</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, pueden ser diferentes, y son, cada uno de ellos, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente, metilo, etilo ó isopropilo.

3. Gránulos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprenden de un 1 a un 30%, en peso, de complejo de manganeso de la fórmula (1), en base al peso total de los gránulos.

4. Gránulos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprenden, como agente dispersante aniónico, un producto de condensación de un ácido naftalenosulfónico con formaldehído, una sal de sodio de un ácido sulfónico orgánico polimerizado, un (mono-/di-)alquilnaftalenosulfonato, un arilsulfonato polinuclear polialquilado, una sal de sodio de un ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, un lignosulfonato, un oxilignosulfonato, o un producto de condensación del ácido naftalenosulfónico con un policlorometildifenilo.

5. Gránulos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprenden, como agente dispersante no iónico, un compuesto de entre los siguientes grupos:

1. alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente, cetil-alcohol,

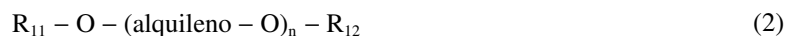
2. productos de adición de, preferiblemente, de 2 a 80 mol de óxido de alquileo, especialmente, óxido de etileno, en el cual, unidades individuales de óxido de etileno, pueden haber sido reemplazadas por epóxidos sustituidos, tales como el óxido de estireno y/o el óxido de propileno, con monoalcoholes superiores saturados o insaturados, ácidos grasos, aminas grasas o imidas grasas, que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, o con alcoholes bencílicos, fenilfenoles o alquilfenoles, en los cuales, los radicales alquilo, tienen por lo menos 4 átomos de carbono,

3. productos de condensación de óxido de alquileo, especialmente, productos de condensación de óxido de propileno (polímeros de bloque),

## ES 2 280 237 T3

4. aductos de óxido de etileno/óxido de propileno, con diaminas, especialmente, etilendiamina,
5. productos de reacción de ácidos grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, con una amina primaria o secundaria, que tienen por lo menos un hidroxi-alquilo inferior, o un grupo alcoxi inferior - alquilo inferior, o productos de adición de óxido de alquileno, de tales tipos de productos de reacción que contienen grupos hidroxialquilo.
6. ésteres de sorbitán, de una forma preferible, que tengan grupos ésteres de cadena larga, o ésteres etoxilados de sorbitán, tales como, por ejemplo, monolaurato de polioxietilen-sorbitán que tenga de 4 a 10 unidades de óxido de etileno o trioleato de polioxietilen-sorbitán, que tenga de 4 a 20 unidades de óxido de etileno,
7. productos de adición de óxido de propileno con un alcohol alifático tri- a hexa-hídrico, que tenga de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol o pentaeritritol, y
8. éteres mezclados de alcohol graso poliglicol, especialmente, productos de adición de 3 a 30 mol de óxido de etileno y de 3 a 80 mol de óxido de propileno, con monoalcoholes alifáticos que tengan de 8 a 22 átomos de carbono.

6. Gránulos, según la reivindicación 5, que comprenden un agente dispersante no iónico de la fórmula



en donde,

$R_{11}$ , es alquilo  $C_8-C_{22}$  ó alqueno  $C_8-C_{18}$ ;

$R_{12}$ , es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ ; un radical cicloalifático que tiene por lo menos 6 átomos de carbono, o bencilo;

“alquilen”, es un radical alquilen, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

$n$ , es un número de 1 a 60.

7. Gránulos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprenden un compuesto de entre el siguiente grupo:

polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridina, N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona con  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilatos), co-polímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetilmetacrilatos, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminometil-metacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/deimetilaminoetil-metacrilatos, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetil-celulosa, hidroximetilcelulosa, polivinil-alcoholes, poli(acetato de vinilo) opcionalmente hidrolizados, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maléico con hidrocarburos insaturados, y productos de polimerización de los citados polímeros.

8. Gránulos, según la reivindicación 7, que comprenden, como polímero orgánico, carboximetilcelulosa, una poliacrilamida, un polivinil-alcohol, una polivinil-pirrolidona, gelatina, un poli(acetato de vinilo) hidrolizado, un copolímero de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, un poliacrilato, un copolímero de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico o un polimetacrilato.

9. Gránulos, según la reivindicación 1, que comprenden el retardante de disolución, en una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 10 a un 95%, en peso, de una forma preferible, de un 15 a un 85%, en peso y, especialmente, de un 25 a 75%, en peso, en base al peso total de los gránulos.

10. Una formulación de agente de lavado, que comprende:

I) de un 5 a un 90%, de una forma preferible, de un 5 un 70%, A) de un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,

II) de un 5 a un 70%, de una forma preferible, de un 5 a un 50%, especialmente, de un 5 a un 40%, C) de una substancia mejoradora,

III) de un 0,1 a un 30%, de una forma preferible, de un 1 a un 12%, D) de un peróxido, y

## ES 2 280 237 T3

IV) gránulos en concordancia con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en una cantidad tal que, la formulación del agente de lavado, comprenda de un 0,005 a un 2%, de una forma preferible, de un 0,02 a un 1%, especialmente, de un 0,1 a un 0,5%, del complejo de manganeso puro de la fórmula (1), siendo, en cada caso, las cifras de porcentajes, cifras que se refieren a porcentajes en peso, en base al peso total del agente de lavado.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65