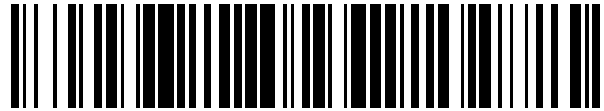


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 518**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2008 E 08716923 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.10.2015 EP 2129762**

54 Título: **Complejos metálicos de sideróforos utilizados como catalizadores de blanqueo**

30 Prioridad:

20.02.2007 DE 102007008655

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

19.11.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, THOMAS;
WEIDENHAUPT, RALF y
MAURER, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 387 518 T5

DESCRIPCIÓN

Complejos metálicos de sideróforos utilizados como catalizadores de blanqueo

La presente invención se refiere a complejos metálicos de sideróforos así como a su utilización como catalizadores de blanqueo, en particular en medios de lavado y limpieza.

5 Para el blanqueo eficaz con peróxido de hidrógeno éste debe ser transformado en una especie que active el blanqueo. Una posibilidad para fabricar compuestos de peróxido activado consiste en el empleo de precursores de perácidos, los llamados activadores del blanqueo como, por ejemplo, el TAED, que a través de la perhidrólisis son transformados en especies activas.

10 Otra posibilidad para fabricar especies activas consiste en la perhidrólisis catalizada por vía enzimática de los ésteres de ácido carboxílico o de los compuestos de nitrilo utilizando perhidrolasas.

15 Finalmente también se conoce el empleo de catalizadores de blanqueo para producir especies activas, donde por catalizador de blanqueo se entiende una sustancia que puede mejorar la potencia de blanqueo del peróxido de hidrógeno en una sustancia blanqueable, sin tener que intervenir en la reacción de forma estequiométrica.

20 El uso de catalizadores de blanqueo tiene la ventaja frente a otros métodos de activación del blanqueo de que se alcanzan cantidades subestequiométricas del compuesto, por lo que en la fórmula del producto que contiene el blanqueador se puede conseguir un ahorro de espacio y peso. Además con la reducción del peso, en particular en aplicaciones de lavado y limpieza, existe también la ventaja de que el aporte de sustancias al ambiente disminuye, lo que por motivos ecológicos es preferible. Se pueden ahorrar además gastos de transporte y de embalaje.

25 Hay que tener en cuenta además que al utilizar activadores de blanqueo como los nitrilos o el TAED en presencia de agua se puede producir una hidrólisis prematura, mientras que este problema se puede evitar si se utilizan catalizadores de blanqueo. Además en la activación del blanqueo no catalizada la formación de ácidos llevada a cabo a partir de perácidos produce una desviación del valor del pH, que puede influir de forma desfavorable en la potencia de blanqueo. Además la potencia de blanqueo de la mayoría de activadores de blanqueo a bajas temperaturas suele ser insuficiente.

30 Por los motivos anteriormente mencionados, la utilización de catalizadores de blanqueo tiene un interés especial frente a otras técnicas de activación del blanqueo, de manera que existe la necesidad de nuevos catalizadores de blanqueo.

35 Como catalizadores de blanqueo se han descrito, en particular, los complejos metálicos de ligandos orgánicos como salenas, saldiminas, tris(salicilidenaminoetil)aminas, poliazaalcanos monocíclicos, poliazaalcanos policíclicos que hacen de puente transversal, terpiridinas y los ligandos tetra amido. Un inconveniente de los complejos metálicos descritos consiste en que no poseen potencia de blanqueo suficiente, en particular a baja temperatura, pero en caso de que posean suficiente potencia de blanqueo, conducen a una lesión no deseada de los colores y de las fibras de los tejidos.

40 La fabricación de ligandos complejos de naturaleza orgánica se lleva a cabo además de manera convencional a base de materias primas no renovables como el petróleo y el carbón. Estos métodos de producción tienen el inconveniente de que disminuyen los recursos irrecuperables, de manera que éstos ya no se encuentran disponibles para las generaciones siguientes. Existe en general la necesidad de fabricar ligandos complejos predominantemente o preferiblemente en su totalidad a partir de materias primas renovables. Esto se hace, por ejemplo, a gran escala para el ácido cítrico, que se fabrica desde el punto de vista biotécnico con ayuda de cultivos de hongos. El ácido cítrico puede formar complejos a base de iones metálicos como quelatos, pero dichos complejos de ácido cítrico, en particular para aplicaciones de lavado y limpieza, no tienen una gran importancia.

45 La presente invención tenía por tanto el cometido de preparar nuevos catalizadores de blanqueo, preferiblemente aquellos que se pudieran fabricar a partir de materias primas renovables. Idealmente se trata en el caso de los ligandos, de productos naturales o bien de los derivados que se pueden fabricar a partir de ellos de forma simple. Además los nuevos catalizadores de blanqueo deberían facilitar una limpieza eficaz de las superficies duras así como de los tejidos, preferiblemente sin dañar en exceso estos últimos o el color de los mismos. Además los nuevos catalizadores de blanqueo deberían tener suficiente estabilidad de almacenamiento para poder ser empleados en medios de lavado y limpieza.

50 Este cometido se resuelve mediante el empleo de complejos metálicos de sideróforos como catalizadores de blanqueo.

60 Los sideróforos son ligandos complejos que son secretados por los organismos (sobre todo microbios), para unir firmemente los iones de hierro (III) y transportar el complejo cargado a las células, para conseguir el hierro importante. Los grupos funcionales que sirven para la formación del complejo de hierro como los grupos de

catecolato, salicilato, hidroxamato, anillos de oxazol, anillos de tiazol, grupos de citrato-hidroxamato, grupos de alfa-ceto-carboxilato, grupos de alfa-hidroxi-carboxilato o grupos de amidas de ácido carboxílico, de los cuales en general al menos dos, existen principalmente al menos tres en la molécula. Debido a que los sideróforos son productos naturales, pueden ser producidos fácilmente y de forma económica a partir de materias primas renovables, por ejemplo, cultivando los microorganismos adecuados en los medios pertinentes y separando los sideróforos secretados por los mismos. Lo cierto es que los sideróforos pueden ser importados ansiosamente por innumerables microorganismos y pueden ser aprovechados ya que tienen una buena degradación biológica, lo que es una ventaja importante para los catalizadores de blanqueo, en particular para los medios de lavado y limpieza, dado que en definitiva van a parar al ambiente.

Debido a su capacidad para formar complejos con los iones de hierro, los sideróforos poseen también propiedades antibacterianas, de manera que en lo que se refiere a la literatura se han descrito sobre todo posibilidades de uso de los sideróforos como medios conservantes y de desinfección para distintos fines de aplicación (por ejemplo, DE 19642127, DE 4433376, EP641275 y EP682091). Además la desferrioxamina B se puede utilizar en el campo médico gracias a su capacidad para formar complejos con iones de hierro.

Además se sabe que los sideróforos se pueden emplear para el blanqueo de la pulpa en la fabricación del papel o bien pueden participar en el proceso natural de blanqueo de la pulpa. En este contexto se mencionan en particular los sideróforos de hidroxamato, la desferrioxamina B y la nocardamina. En primer lugar se habla sobre una función de mediador en lo que se refiere a la disgregación de la lignina por las lacasas (Niku-Paavola y cols.(2003) American Chemical Society Symp Ser 855, 176-190; Milagres y cols.(2002) Enzyme and Microbial Technology 30, 562-565). Aquí en general se menciona que los sideróforos de hierro catalizan las reacciones redox y pueden activar el oxígeno. Sin embargo, no se ha descrito el uso de sideróforos en los medios de lavado y limpieza.

En publicaciones más antiguas se ha descrito también la fabricación de un complejo de sideróforo de manganeso. Beyer y cols. (1968, Archives of Biochemistry and Biophysics 271, 149-156) describen la fabricación de complejos de manganeso de la desferrioxamina B. Ellos han comprobado que estos complejos poseen la actividad de la superóxido dismutasa, es decir catalizan la reacción del O_2^- en H_2O_2 y O_2 . Como posibilidades de aplicación de estos complejos se menciona en general únicamente su empleo como antioxidantes y agentes farmacéuticos y no se tiene en cuenta el uso de los sideróforos en medios de lavado y limpieza.

Faulkner y cols. (1994, Archives of Biochemistry and Biophysics 310, 341-346) describen la fabricación de complejos de Mn(III) de desferrioxamina B y E. Aquí también se comenta la posibilidad de su uso como antioxidantes y en particular en el campo de la medicina.

En WO93/03045 se publica sobre distintos complejos metálicos de la Desferrioxamina B así como de su uso como medios de contraste.

En EP0325559 se revela la existencia de un método para la fabricación de distintos complejos metálicos de la desferrioxamina B y E así como de la desferriocina en forma pura.

Duckworth y cols. (2006, Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept.10-14, 2006, American Chemical Society) publican estudios teóricos sobre diferentes complejos metálicos de la desferrioxamina B.

Joshi y cols. (1994, Proceedings Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences 106(5), 1089-1108) publican investigaciones sobre la interacción de los ácidos nucleicos con complejos de desferrioxamina B con iones de cobre, cobalto y níquel.

Abergel y cols. (2006, Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006, American Chemical Society) publican complejos de enterobactina con iones de hierro, galio, aluminio, indio y vanadio, para investigar la interacción de estos complejos con la proteína Siderocalina.

Yoder y cols. (2006, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 41(3), 369-380) informan sobre complejos de una Pioverdina con iones de aluminio, calcio, cobre, hierro, manganeso, magnesio y zinc así como estudios sobre su fluorescencia.

En US5371234 se publica sobre la existencia de complejos de la pioverdina PF244 con iones metálicos de hierro, aluminio, cromo, galio y actínidos así como sobre el uso de la pioverdina PF244 para formar complejos con estos iones metálicos.

Choi y cols. (2006, Journal of Inorganic Biochemistry 100(12), 2150-2161) hablan sobre distintos complejos metálicos de metanobactina así como de investigaciones termodinámicas respecto a estos complejos.

La utilización de complejos metálicos a base de sideróforos como blanqueantes en medios de lavado y limpieza y/o su uso para la limpieza de tejidos o vajilla todavía no se ha descrito en el estado de la técnica y por tanto es algo nuevo. Además sorprendía que los complejos metálicos con sideróforos permitieran una limpieza eficaz de los

tejidos, sin dañar en exceso los mismos y al mismo tiempo su comportamiento era muy correcto frente a los tejidos de los colores.

5 Un primer objetivo de la presente invención son por lo tanto los medios de lavado y limpieza que al menos contienen un sideróforo, preferiblemente al menos un complejo metal-sideróforo. Debido a que alteran mínimamente colores y tejidos son considerados como agentes de lavado y limpieza preferidos. Los sideróforos al igual que los complejos metal-sideróforo se pueden emplear en su forma libre así como en forma de cualquiera de sus sales.

10 Otro objetivo de la presente invención es por ello el empleo de sideróforos, en particular de complejos metal-sideróforo, en los medios de lavado y limpieza, en particular en los medios de lavado y limpieza para la limpieza de superficies duras y tejidos.

15 Otro objetivo de la presente invención es asimismo el empleo de sideróforos, en particular complejos de sideróforo-metal, como medios auxiliares para limpiar superficies duras y como medio auxiliar para limpiar tejidos.

20 El objetivo de la presente invención es también el empleo de sideróforos, en particular complejos de sideróforo-metal, para la limpieza y/o eliminación de impurezas, en particular manchas de té, café, sangre, hollín, huevo, leche, mantequilla, tinta, maquillaje, barra se labios, chocolate, crema de chocolate, aceite de oliva, moras negras, arándanos, zumo de manzana, vino tinto, aceite de cacahuate así como mezclas de los mismos.

25 Además es posible catalizar otras reacciones redox como únicamente reacciones de blanqueo con este tipo de catalizadores nuevos. El objetivo de la presente invención es pues la utilización de sideróforos, en particular complejos sideróforo-metal, para blanquea celulosa y/o algodón bruto.

30 Debido a que se han constatado sus propiedades antisépticas conforme a la invención otro objetivo de la presente invención es el uso de complejos sideróforo-metal, en particular en medios de lavado y limpieza, para matar gérmenes, en particular para destruir bacterias y/o hongos.

35 El objetivo de la presente invención es además un método para la limpieza de tejidos o superficies duras, que se caracteriza por que la limpieza se lleva a cabo utilizando un complejo sideróforo-metal, de manera que debido a las propiedades especialmente buenas para la fibra y el color de los complejos de sideróforo-metal se trata preferiblemente de un método bueno para el color y/o la fibra.

40 Los sideróforos se emplean en una configuración especialmente preferida conforme a la invención directamente en forma de un complejo sideróforo-metal activo catalíticamente. Sin embargo, también es posible crear in situ el complejo sideróforo-metal activo catalíticamente. Para ello el sideróforo y el ión metálico, si fuera preciso en forma de una sal cualquiera, se deben colocar espacialmente separados uno de otro y/o ser aplicados uno tras otro. La unión de sideróforo e ión metálico y por tanto la formación del catalizador de blanqueo se puede llevar a cabo justo en la aplicación. La separación espacial del sideróforo y el ión metálico puede realizarse de manera que se utilice un sistema de varios compartimentos, donde el sideróforo y el ión metálico se encuentran en compartimentos distintos. Mezclando los componentes de los distintos compartimentos del sistema de varios compartimentos se puede producir in situ un complejo sideróforo-metal. Alternativamente el sideróforo y el ión metálico pueden estar contenidos en diferentes compartimentos de un detergente en forma de polvo, es decir en diferentes granulados o en distintas capas de un granulado de varias capas. Al disolver los gránulos durante la aplicación el sideróforo y el ión metálico se pueden unir y de ese modo formar el complejo activo catalíticamente.

45 El objetivo especial de la presente invención es también lograr un método para la limpieza de tejidos o superficies duras, que se caracterice porque la limpieza se realiza usando un complejo sideróforo-ión metálico, donde el complejo sideróforo-metal se ha creado in situ.

50 Además los sideróforos y los complejos sideróforo-metal se han empleado en una configuración preferida junto con una fuente de oxígeno, como un medio blanqueante (o un activador del blanqueo), que más adelante describiremos. Sorprendentemente se ha constatado que los complejos sideróforo-metal incluso sin añadir una fuente de oxígeno crean un efecto relativamente fuerte de limpieza y blanqueo.

55 Un objetivo especial de la presente invención es también un método para la limpieza de tejidos o superficies duras que se caracterice porque la limpieza se realiza usando un complejo sideróforo-ión metálico, donde no se añade ningún medio blanqueante o activador del blanqueo, de manera que preferiblemente solo se emplea el oxígeno del aire como fuente de oxígeno.

60 En el caso de los sideróforos se trata de compuestos, los cuales según su verdadera definición únicamente son producidos por el organismo en unas condiciones de falta de hierro. Esta limitación no es válida para la presente invención, puesto que también los ligandos complejos, que se producen en caso de suficiente presencia de hierro, podrían cumplir el objetivo de la presente invención. Por ello en el ámbito de la presente invención se entiende bajo la denominación de "sideróforo de origen natural" aquel ligando complejo que aparece de forma natural, que tiene las mismas propiedades para formar complejos así como una estructura y función similar a la de un sideróforo. Así

bajo el concepto de "sideróforo" conforme a la invención se entienden también los llamados "calcoforos" que tienen la misma estructura que los sideróforos. En una configuración especial en el caso del sideróforo que aparece de forma natural se trata de un sideróforo en un sentido más limitado conforme a la definición anteriormente mencionada.

Por un sideróforo se entiende en un sentido amplio conforme a la invención aquel compuesto que tiene al menos dos, preferiblemente al menos tres, en particular dos o tres, sobre todo exactamente tres radicales elegidos del grupo compuesto por hidroxamato, catecolato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-cetocarboxilato, amida de ácido carboxílico, citrahidroxamato así como, oxazol o tiazol parcial o totalmente hidrogenados, de manera que se prefieren aquellos compuestos, que tienen al menos tres, preferiblemente justo tres radicales elegidos entre el catecolato, hidroxamato así como el oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados.

Por "catecolato" se entiende la forma dos veces desprotonada de la brenzocatequina. Los radicales de catecolato pueden ser total o parcialmente protonados, en particular en presencia de la forma libre no acomplejada del correspondiente sideróforo. Estas formas protonadas del catecolato se encuentran englobadas en el concepto de "catecolato". Asimismo otros radicales mencionados, en particular la forma no compleja del sideróforo, se pueden presentar en estado protonado o desprotonado. En este sentido se engloban bajo el término de "hidroxamato" los radicales de ácido hidroxámico y bajo el concepto de "carboxilato" los radicales de ácido carboxílico. En un complejo donde el metal es el catión los radicales mencionados se encuentran preferiblemente en forma desprotonada.

En una configuración especialmente preferida el sideróforo es un compuesto que al menos tiene dos, preferiblemente justo dos grupos de hidroxamato y al menos otro grupo que forma un complejo, que puede ser un catecolato, carboxilato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, amida de ácido carboxílico, fenolato así como, oxazol o tiazol parcial o totalmente hidrogenados, de manera que el otro grupo que forma un complejo se elige preferiblemente del catecolato, y si fuera preciso el oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados.

En una configuración especialmente preferida conforme a la invención el sideróforo es un compuesto que al menos tiene tres, preferiblemente justo tres grupos hidroxamato.

En otra configuración especialmente preferida el sideróforo es un compuesto que al menos tiene dos, preferiblemente justo dos grupos catecolato y al menos otro grupo que forma complejos, elegido del hidroxamato, carboxilato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, fenolato, amida de ácido carboxílico, y si fuera preciso el imidazol, oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados, de forma que el otro grupo que forma complejos se elige preferiblemente de los hidroxamatos, y si fuera preciso el oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados.

En otra configuración especialmente preferida, el sideróforo es un compuesto que al menos tiene tres, preferiblemente justo tres grupos catecolato.

En otra configuración especialmente preferida el sideróforo es un compuesto que al menos tiene dos, preferiblemente justo dos grupos oxazol, si fuera preciso parcial o totalmente hidrogenados, y al menos otro grupo que forma complejos, elegido del hidroxamato, carboxilato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, fenolato, amida de ácido carboxílico, y si fuera preciso el imidazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados, de forma que el otro grupo que forma complejos se elige preferiblemente de los hidroxamatos, catecolatos y si fuera preciso del tiazol, parcial o totalmente hidrogenado.

En otra configuración especialmente preferida, el sideróforo es un compuesto que al menos tiene tres, preferiblemente justo tres grupos de oxazol parcial o totalmente hidrogenado.

En otra configuración especialmente preferida el sideróforo es un compuesto que al menos tiene dos, preferiblemente justo dos grupos tiazol, si fuera preciso parcial o totalmente hidrogenados, y al menos otro grupo que forma complejos, elegido del hidroxamato, carboxilato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, fenolato, amida de ácido carboxílico, y si fuera preciso el imidazol o oxazol, parcial o totalmente hidrogenados, de forma que el otro grupo que forma complejos se elige preferiblemente de los hidroxamatos, catecolatos y si fuera preciso del oxazol, parcial o totalmente hidrogenado.

En otra configuración especialmente preferida, el sideróforo es un compuesto que al menos tiene tres, preferiblemente justo tres grupos tiazol.

En otra configuración especialmente preferida el sideróforo es un compuesto que al menos tiene dos, preferiblemente justo dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato, y al menos otro grupo que forma complejos, elegido del hidroxamato, catecolato, carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, fenolato, amida de ácido carboxílico, y si fuera preciso el imidazol, oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenados, de forma que el otro grupo que forma complejos se elige preferiblemente de los hidroxamatos, catecolatos y si fuera preciso del oxazol o tiazol, parcial o totalmente hidrogenado.

En otra configuración especialmente preferida, el sideróforo es un compuesto que al menos tiene tres, preferiblemente justo tres grupos alfa-hidroxi-carboxilato.

5 Por un "sideróforo" se entiende en el ámbito de la presente invención aquel compuesto que aparece de forma natural o bien no aparece de forma natural, que presentan la combinación antes mencionada de grupos funcionales, independientemente del modo en que se hayan obtenido.

10 En una configuración preferida el sideróforo consiste en un sideróforo de origen natural o en un derivado del mismo, de manera que por un derivado de un sideróforo de origen natural se entiende, en particular, un compuesto que se obtiene partiendo de un sideróforo de origen natural, por ejemplo por halogenación, alquilación, sulfonación, nitración, hidroxilación, descarboxilación o reacciones de modificación similares, sin que la estructura base del sideróforo de origen natural se destruya. La modificación puede realizarse in vitro de forma biotécnica, es decir durante la producción en un microorganismo, o bien de forma química. La modificación puede servir para que las propiedades del sideróforo mejoren notablemente en su empleo como ligando de catalizador de blanqueo, por ejemplo en lo que se refiere a la estabilidad de la oxidación, solubilidad o color.

15 En otra configuración preferida el sideróforo conforme a la invención puede ser un oligopéptido modificado que comprenda preferiblemente 2 hasta 8 enlaces peptídicos modificados si fuera preciso, de manera que pueda tratarse de un oligopéptido cíclico, sobre todo de un pentapéptido cíclico o bien de un hexapéptido cíclico. Los grupos funcionales antes mencionados pueden ser componentes de los radicales aminoácidos, pero en lugar de ello, en particular los grupos hidroxamato, pueden ser también componentes de la cadena cíclica de péptidos y haberse formado por la modificación de los enlaces peptídicos.

20 En otra configuración especialmente preferida, el sideróforo es un sideróforo de origen natural.

25 En el caso de sideróforos de origen natural puede tratarse de sideromicinas, siderocromos o sideroaminas. Sin embargo, debido a su estructura, tal como se ha indicado antes, puede tratarse en un sentido más amplio de calcóforos como la metanobactina, que realmente no se conocen como sideróforos pero que según la invención se atribuyen al grupo de sideróforos.

30 En el caso de sideróforos de origen no natural puede tratarse en una configuración preferida de los derivados antes mencionados de sideróforos de origen natural. Además puede tratarse de cualquier compuesto siempre que ocurra la combinación antes mencionada de grupos funcionales. En este caso como también en muchos otros sideróforos de origen natural, se puede tratar en particular de un oligopéptido, en especial de un oligopéptido cíclico como un hexapéptido cíclico.

35 A continuación se mencionan algunos sideróforos que se emplean conforme a la invención. Se trata siempre de formas de sideróforos libres de hierro aunque no se haya antepuesto el término "Desferri".

40 Como sideróforos de origen natural con tres grupos hidroxamato se pueden emplear en particular conforme a la invención los desferricromos, especialmente el desferricromo, desferricromo A o desferricromo C, tetraglicidesferricromo, desferricrocina, desferricrisina, desferrirodina, hexahidrodeshferrirodina, desferrirubina, desferricoprogen, desferricoprogen I, desferricoprogen II, Exochelin MS, Fusigen (Fusarinin C), nocardamina, desferrisalmicina, desferrialbomicina, en particular desferrialbomicina δ_1 , δ_2 , δ_3 , desferrioxamina, en particular desferrioxamina A, A1, A2, B, C, D1, D2, E, Et1, Et2, Et3, Fm, G, H, I, X1, X2, X3, X4, Te1, Te2 o Te3, así como desferrimicinas, en particular la desferrimicina A₁. Se trata preferiblemente de la desferrioxamina E en el caso del sideróforo con tres grupos hidroxamato.

45 Como sideróforos de origen natural con dos grupos hidroxamato y un grupo catecolato se pueden emplear en particular conforme a la invención las Pioverdinas, sobre todo la Pioverdina C, D, E o bien Pa.

50 Como sideróforos de origen natural con dos grupos hidroxamato y un anillo dihidro-oxazol se pueden emplear en particular conforme a la invención las micobactinas, en particular la micobactina J, P, S, o bien T.

55 Como sideróforos de origen natural con dos grupos hidroxamato y un grupo alfa-hidroxi-carboxilato se puede emplear en particular conforme a la invención la aerobactina, artrobactina, acinetoferrina, una acuaquelina, en particular las acuaquelinas A, B, C ó D, una ornibactina, en particular ornibactina C4, C6 ó C8, una nanoquelina, en particular nanoquelina B ó C, o bien las esquizoquinas.

60 Como sideróforo de origen natural con dos grupos hidroxamato y un grupo imidazol se puede emplear en particular conforme a la invención la Exoquelina MN.

65 Como sideróforo de origen natural con dos grupos hidroxamato y varios grupos amida de ácido carboxílico se puede emplear conforme a la invención en particular el ácido rodotorúlico o bien una marinobactina, en especial la marinobactina A, B, C, D1, D2 ó E.

Como sideróforo de origen natural con un grupo hidroxamato, un grupo catecolato y un grupo ceto-carboxilato se puede emplear en particular conforme a la invención la Azobactina D.

5 Como sideróforo de origen natural con un grupo hidroxamato, un grupo catecolato y un grupo alfa-hidroxi-carboxilato se puede emplear conforme a la invención en particular una Pseudobactina, en especial la Pseudobactina, Pseudobactina 7NSK2, 7SR1, A, A214, M114 o St3.

10 Como sideróforo de origen natural con un grupo hidroxamato, un grupo catecolato y un anillo oxazol parcialmente hidrogenado se puede emplear conforme a la invención en particular una Acinetobactina.

Como sideróforo de origen natural con un grupo hidroxamato, un grupo alfa-hidroxi-carboxilato y varios grupos amida de ácido carboxílico se puede emplear conforme a la invención en particular la Pseudobactina.

15 Como sideróforo de origen natural con un grupo hidroxamato, y varios grupos amida de ácido carboxílico se puede emplear conforme a la invención en particular la Putrebactina.

Como sideróforo de origen natural con tres grupos alfa-hidroxi-carboxilato se puede emplear conforme a la invención en particular la Acromobactina.

20 Como sideróforo de origen natural con dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato, dos grupos amida de ácido carboxílico y otros dos grupos de carboxilato se puede emplear conforme a la invención en particular la Rizoferrina.

Como sideróforo de origen natural con dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato y un grupo catecolato se puede emplear conforme a la invención en particular las alterobactinas, en especial la alterobactina A ó B.

25 Como sideróforo de origen natural con tres grupos catecolato se puede emplear conforme a la invención en particular la agrobactina, enterobactina (Enteroquelina), Fluvibactina, Homofluvibactina o Bacillibactina (Corinebactina).

30 Como sideróforo de origen natural con dos grupos catecolato y un grupo alfa-hidroxi-carboxilato se puede emplear conforme a la invención en particular la Petrobactina.

35 Como sideróforo de origen natural con dos grupos catecolato y varios grupos amida de ácido carboxílico se puede emplear conforme a la invención en particular la Salmoquelina, azotoquelina o una Mixoquelina, en especial la Mixoquelina A ó B.

Como sideróforo de origen natural con un grupo catecolato y dos grupos amida de ácido carboxílico se puede emplear conforme a la invención en particular la Crisobactina.

40 Como sideróforo de origen natural con tres grupos de anillos tiazol parcialmente hidrogenados se puede emplear conforme a la invención en particular la Yersiniabactina.

45 Como sideróforo de origen natural con dos grupos de anillos tiazol parcialmente hidrogenados se puede emplear conforme a la invención en particular la Ferritocina o Pioquelina A.

Como sideróforo de origen natural con dos grupos oxazol parcialmente hidrogenados y un grupo catecolato se puede emplear conforme a la invención en particular la Vulnibactina.

50 Como otros sideróforos de origen natural que se emplean conforme a la invención se conocen la daunorubicina, succinimicina, rifamicina, trencam, pseudomonina, corrugatina, gallicromo, fusígen, una desferristafiloferrina, en particular la desferristafiloferrina A ó B, desferrimaduraferina, una fusarina, en particular Fusarina C, PN, X ó Z o triacetilfusarinina C, ácido dimerumico, ácido mugineínico, coeliquelina, WCS, metanobactina, gonobactina, amonabactina, en particular la amonabactina P ó T, una anfibactina, en particular la anfibactina G, una rizobactina, en particular la rizobactina 1021 ó DM4, ruckerbactina, anguibactina, brucebactina, carboximicobactina, eritrobactina, cepabactina, meningobactina, crisobactina, quinolobactina, tioquinolobactina, vibriobactina, vancrobactina, parabactina y balibactina.

60 El sideróforo que se emplea conforme a la invención posee según la invención preferiblemente una constante de formación de complejos en lo referente al hierro (III) inferior a 10^{-9} M^{-1} , en particular inferior a 10^{-7} , sobre todo inferior a 10^{-20} M^{-1} .

65 Los sideróforos de origen natural se fabrican principalmente de microorganismos, en particular de bacterias. Además se producen sideróforos de otros organismos, en particular de determinadas plantas, que forman una vida en común con los organismos simbióticos de las raíces. De acuerdo con la invención todos los sideróforos de origen natural son adecuados para formar complejos sideróforo-metal conforme a la invención. Los sideróforos de origen natural empelados conforme a la invención proceden preferiblemente de los microorganismos, en particular de las bacterias,

sobre todo de *Acinetobacter*, *Actinomyces*, *Alcaligenes*, *Bordetella*, *Alteromonas*, *Agrobacterium*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Brucella*, *Burkholderia*, *Erwinia*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Ustilago*, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Aerobacter*, *Saccharopolyspora*, *Mycobacterium*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Neisseria*, *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Shigella*, *Rhizobium*, *Rhodotorula*, *Ralstonia*, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptomyces*, *Vibrio* o *Yersinia*.

Los sideróforos de origen natural se pueden obtener por un lado a partir de su productor natural, pero alternativamente pueden ser producidos también en otro organismo, de manera que estos organismos sean modificados por genotecnología mediante la incorporación de uno o varios ADN que codifiquen los enzimas que toman parte en la síntesis de los sideróforos. Además se tiene que tener en cuenta también la síntesis química de los sideróforos como otra alternativa.

Como organismos de producción para la producción heterogénea se tienen en cuenta asimismo microorganismos, preferiblemente hongos, levaduras y bacterias, en particular de las especies *Aspergillus*, *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Actinomyces*, *Escherichia*, *Streptomyces*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Saccharomyces*, *Hansenula*, *Pichia* y *Lactobacillus*.

La alteración genética de los organismos productores es relativamente simple, por lo que son posibles múltiples cambios genotecnológicos, para fabricar un sideróforo de estructura, pureza, rendimiento o duración del proceso adecuados. De este modo un catalizador a base de sideróforos se puede adaptar a los requisitos de múltiples maneras frente a uno fabricado por vía biotecnológica. Además es posible fabricar otras biomoléculas mediante los correspondientes organismos de producción, que son beneficiosas para la utilización o purificación del producto, así por ejemplo, la coexpresión de una enzima que produce peróxido de hidrógeno como una oxidasa o por la catalasa, superóxido-dismutasa y otros enzimas, reducir el estrés oxidante. Esto solamente es posible con métodos biotecnológicos.

En lo que se refiere a sideróforos de origen natural es preferible fabricarlos de manera que la productividad biotecnológica de los ligandos que forman complejos sea especialmente sostenible a partir de las materias primas renovables y favorezca las vías económicas del proceso, que no son accesibles con la síntesis química convencional.

Otra ventaja de los sideróforos de origen natural es que sean disgregables biológicamente, puesto que son absorbidos por múltiples microorganismos y se trata claramente de sustancias naturales. Esto es una ventaja importante cuando los complejos van a parar al ambiente por procesos no deseados. Los derivados de los sideróforos de origen natural también deberían disgregarse fácilmente.

Como átomo central para el complejo metal-sideróforo se tienen en cuenta fundamentalmente aquellos átomos metálicos en cualquiera de sus estados de oxidación. Se trata preferiblemente en el caso del átomo central del complejo metal-sideróforo de un elemento, que se elige entre Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn y Zr en cualquier estado de oxidación, en particular Ag(I), Al(III), Au(II), B(III), Bi(III), Ce(III), Ce(IV), Co(II), Co(III), Cr(III), Cu(I), Cu(II), Eu(II), Eu(III), Fe(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Mo(IV), Ni(II), Pb(II), Pt(II), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), U(IV), V(IV), V(V), W(VI), o Zn(II). Se trata preferiblemente en el átomo central del complejo metal-sideróforo de un átomo de un metal de transición, que se elige preferiblemente del grupo compuesto por Mn, Fe, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce y Cu, sobre todo del grupo compuesto por Co, Mn, Ce, Zn, Bi o Fe, en cualquiera de sus estados de oxidación. En una configuración especialmente preferida el átomo central se elige entre el Ce(III), Ce(IV), Co(II), Co(III), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Zn(II) y Bi(II).

De acuerdo con la invención se destacan en particular los complejos de sideróforos con al menos tres grupos hidroxamato, en particular las desferrioxaminas, los desferricromos y coprogen, en especial la desferrioxamina E con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo catecolato, en particular la Pioverdina Pa, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, , Zn, Cu, Mo, V, y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo alfa-hidroxi-carboxilato, en particular la ornibactina, artrobactina y esquizoquinas con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo amida de ácido carboxílico, en particular el ácido rodotorúlico, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos tres anillos de tiazol parcialmente hidrogenados, en particular la Yersiniabactina, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato y al menos dos grupos amida de ácido carboxílico y al menos otros dos grupos carboxilato, en particular la Rizoferrina con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos tres grupos catecolato, en particular la Enterobactina, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V y Bi.

El complejo metal-sideróforo se puede presentar en forma de cualquier sal y si fuera preciso comprende también otros ligandos y/o co-ligandos. Como ligandos y/o co-ligandos se tienen en cuenta los aniones de las sales, fosfonatos, aminas, polímeros, polioles así como co-builder (sustancias soporte) y tensoactivos, en particular los mencionados a continuación. Como contraiones se tienen en cuenta los contraiones catiónicos dependiendo de la

carga del complejo metal-sideróforo como los iones de metales alcalinos y alcalinotérreos o bien contraiones aniónicos, como los iones de halogenuros o los aniones de ácidos orgánicos.

5 La fabricación del complejo metal-sideróforo puede llevarse a cabo en general de forma simple de manera que se mezcle una sal metálica del metal correspondiente con el sideróforo pertinente o con una sal del correspondiente sideróforo en un medio acuoso. Mediante el ajuste de un potencial redox adecuado se puede favorecer la formación de una etapa de oxidación deseada.

10 Otro objetivo de la presente invención son los complejos sideróforo-metal, que se caracterizan por que el átomo central se elige entre la Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn y Zr en cualquier estado de oxidación, en particular Ag(I), Al(III), Au(II), B(III), Bi(III), Ce(III), Ce(IV), Co(II), Co(III), Cr(III), Cu(I), Cu(II), Eu(II), Eu(III), Fe(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Mo(IV), Ni(II), Pb(II), Pt(II), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), U(IV), V(IV), V(V), W(VI), o Zn(II) a excepción de los complejos metálicos de desferrioxamina B y E, preferiblemente a excepción de los complejos metálicos de todas las desferrioxaminas, así como a excepción de los complejos metálicos de desferriocina, de metanobactina, de los complejos de Al y Cr, preferiblemente de todos los complejos metálicos de Pioverdina Pf244 y de los complejos de Al, Cu, Mn y Zn, preferiblemente de todos los complejos metálicos de Pioverdina de Pseudomonas aeruginosa, en particular a excepción de los complejos metálicos de todas las Pioverdinas. En el caso de los sideróforos puede tratarse de cualquiera de los sideróforos mencionados con anterioridad.

20 Se trata en especial de que el átomo central del complejo metal-sideróforo sea un átomo de un metal de transición procedente del grupo compuesto por Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce y Cu, sobre todo por Co, Mn, Ce, Zn o Bi, en cualquiera de los estados de oxidación. En una configuración especialmente preferida el átomo central se elige entre el Co(II), Co(III), Cr(III), Ce(III), Ce(IV), Mn(II), Mn(III), Zn(II) y Bi(III).

25 En una configuración especialmente preferida los complejos metal-sideróforo se eligen del grupo de complejos de coprogen con iones metálicos de Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce, Cr y Cu; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo alfa-hidroxi-carboxilato, en particular la ornibactina, la artrobactina y las esquizoquinas, con iones metálicos de Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce, Cr y Cu; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo amida de ácido carboxílico, en particular el ácido rodotorúlico, con iones metálicos de Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce, Cr y Cu; complejos de sideróforos con al menos tres anillos de tiazol parcialmente hidrogenados, en particular de Yersiniabactina, con iones metálicos de Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce, Cr y Cu; complejos de sideróforos con al menos dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato, al menos dos grupos de amidas de ácido carboxílico y al menos otros dos grupos de carboxilato, en particular de Rizoferrina, con iones metálicos de Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce, Cr y Cu; complejos de sideróforos con al menos tres grupos de catecolato, en particular de enterobactina, con iones metálicos de Mn, Co, Ce, Cu, V y Bi.

35 Un objetivo especial de la presente invención es el uso de los complejos sideróforo-metal anteriormente mencionados con los átomos centrales mencionados en detergentes o medios de lavado, especialmente para la limpieza de tejidos o para limpiar superficies duras.

40 Otro objetivo especial de la presente invención es también el uso de los complejos sideróforo-metal anteriormente mencionados con los átomos centrales que se indican como medios auxiliares para la limpieza de tejidos así como para limpiar superficies duras.

45 Otro objetivo especial de la presente invención es también el uso de los complejos sideróforo-metal anteriormente mencionados con los átomos centrales que se indican para el blanqueo de celulosa y/o de algodón bruto.

50 Otro objetivo especial de la presente invención son los medios de lavado y detergentes, en particular los que tienen tensoactivos, que contienen un complejo sideróforo-metal conforme a la invención.

55 En el caso de medios de lavado y detergentes conforme a la invención puede tratarse de todos los detergentes imaginables, tanto de concentrados como también de medios que se emplean sin diluir, para su uso a escala comercial, en el lavavajillas o en el lavado a mano. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, detergentes para tejidos, alfombras o fibras naturales, para los que se emplea la denominación detergente conforme a la presente invención. A este grupo pertenecen los lavavajillas para lavado a máquina y a mano o todo tipo de detergentes para superficies duras como metal, vidrio, porcelana, cerámica, ladrillos, yeso, superficies lacadas, plásticos, madera o cuero; para todos ellos se emplea el concepto de detergente conforme a la invención. En un sentido más amplio se tienen en cuenta también medios de esterilización y desinfección como medios de lavado y limpieza conforme a la invención.

60 Las configuraciones de la presente invención comprenden todas las formas de presentación, convenientes y/o establecidas según el estado de la técnica de los detergentes conforme a la invención. Entre ellas se encuentran los medios sólidos, en forma de polvo, líquidos, en forma de gel o pastosos, o si fuera preciso de varias fases, comprimidos o no comprimidos. Entre ellos se encuentran también, por ejemplo, los extrudados, granulados, comprimidos o "pouches" tanto en envases grandes como en porciones.

65

En una configuración preferida los medios de lavado o detergentes conforme a la invención contienen los complejos sideróforo-metal conforme a la invención anteriormente descritos en una cantidad de hasta el 5% en peso, en particular del 0,001% en peso hasta el 1% en peso, y preferiblemente del 0,01% en peso hasta el 0,5% en peso, sobre todo del 0,01% en peso hasta el 0,25% en peso, respecto al peso total del detergente o medio de lavado.

Además de los complejos sideróforo-metal conforme a la invención los medios conforme a la invención pueden contener otros catalizadores de blanqueo y/o medios de blanqueo y/o activadores del blanqueo. Las sustancias empleadas preferiblemente de este tipo de sustancias así como las cantidades empleadas se indican en el documento WO2008/101909.

El contenido en oxígeno activo del detergente o del medio de lavado, en particular del detergente para lavavajillas, respecto al peso total del medio, se sitúa preferiblemente entre un 0,4 y un 10% en peso, en especial entre un 0,5 y un 8% en peso, y en particular entre un 0,6 y un 5% en peso. Los medios especialmente preferidos presentan un contenido en oxígeno activo superior al 0,3% en peso, en particular superior al 0,7% en peso, especialmente por encima del 0,8% en peso y preferiblemente superior al 1,0% en peso.

Alternativamente a lo que ocurre con los medios blanqueantes se pueden emplear al mismo tiempo enzimas para tratar el peróxido de hidrógeno, las cuales a partir de otros sustratos son capaces de producir peróxido de hidrógeno in situ. Se trata de óxidoreductasas, que pueden transferir los electrones de un sustrato en general orgánico, como la glucosa, a oxígeno como receptor de electrones y así facilitar in situ la formación del peróxido de hidrógeno deseado. La óxidoreductasa puede ser empleada junto con el sustrato orgánico correspondiente. Puesto que las impurezas que se van a tratar ya pueden contener el sustrato requerido, el empleo de óxidoreductasas se puede llevar a cabo sin añadir el sustrato correspondiente.

En lo que se refiere a las óxidoreductasas que producen el peróxido de hidrógeno empleado preferiblemente conforme a la invención y a las cantidades empleadas, todo ello se indica en el documento WO2008/101909.

Además de como mínimo un sideróforo y/o al menos un complejo sideróforo-metal y de los blanqueantes anteriormente mencionados y de otras sustancias auxiliares de blanqueo contenidas, un detergente conforme a la invención contiene otras sustancias como otros enzimas, estabilizadores de enzimas, tensoactivos, Builder, disolventes, espesantes así como otras sustancias habituales, que se indican a continuación. Los medios conforme a la invención contienen preferiblemente tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros. Como tensoactivos se emplean preferiblemente conforme a la invención los tensoactivos no iónicos, aniónicos y/o anfóteros. Los tensoactivos se encuentran en los medios de lavado o detergentes conforme a la invención en una cantidad de preferiblemente un 5% hasta un 50%, en especial de un 8% hasta un 30%, respecto al medio preparado.

En lo que se refiere a sustancias soporte, Builder y co-builder, polímeros, disolventes y espesantes empleados preferiblemente conforme a la invención y a sus concentraciones preferidas todo ello se indica en el documento WO2008/101909.

Los medios de lavado y los detergentes conforme a la invención pueden contener si fuera preciso como sustancias asimismo habituales, medios secuestrantes, electrolitos, y otras sustancias auxiliares como blanqueadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la transferencia del color, inhibidores de espuma, sustancias que facilitan la desintegración, sustancias abrasivas, principios activos que repelen la suciedad "soil-release" o "soil-repellents", colorantes y/o aromatizantes, así como sustancias activas antimicrobianas, absorbedores de rayos UV. En lo que se refiere a las configuraciones preferidas de estas sustancias habituales así como a sus cantidades preferidas se alude a ello en la solicitud de patente WO2008/101909.

Los granulados de catalizador de blanqueo especialmente preferidos son aquellos que contienen
 a) 0,1 hasta 30% en peso del complejo metal-sideróforo así como de otros catalizadores de blanqueo que se necesiten
 b) 10 hasta 99% en peso de un material soporte, así como
 c) 0,1 hasta 5% en peso de un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos.

El otro catalizador de blanqueo que se debe emplear según a) se elige preferiblemente de los catalizadores de blanqueo anteriormente mencionados.

Como material soporte b) son básicamente apropiados todos los detergentes y medios de lavado que se emplean con las sustancias o mezclas de sustancias compatibles con el resto de ingredientes, en particular las sustancias estructurales anteriormente mencionadas, sobre todo los carbonatos, lo que incluye bicarbonatos, sulfatos, cloruros, silicatos y fosfatos. Como material soporte son apropiados los carbonatos de metales alcalinos, los bicarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos, fosfatos alcalinos y mezclas de estas sustancias, donde en el sentido de la presente invención se prefieren los carbonatos alcalinos, en particular el carbonato sódico, bicarbonato sódico o bien sesquicarbonato sódico y/o los fosfatos alcalinos. En una configuración especialmente preferida se emplea como material soporte el trifosfato pentasódico,

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) o bien la sal potásica correspondiente trifosfato pentapotásico $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico).

5 El porcentaje en peso del material soporte b) en un peso total de granulado del catalizador de blanqueo puede variar en principio entre los límites establecidos, de forma que en lo que se refiere al manejo y a la potencia blanqueante real tras la mezcla con otras sustancias activas en el lavado y la limpieza, se ha demostrado que se prefieren porcentajes en peso superiores al 20% en peso, preferiblemente superiores al 40% en peso y en particular superiores al 60% en peso. Como consecuencia de ello se prefieren en el ámbito de la presente invención granulados de catalizador de blanqueo, en los cuales el porcentaje en peso del material soporte b) en un peso total de granulado sea del 20 hasta el 99% en peso, preferiblemente entre el 40% y el 95% en peso y en particular entre el 60% y el 90% en peso.

15 Como tercera sustancia los granulados del catalizador de blanqueo conforme a la invención contienen un aglutinante c) del grupo de polímeros orgánicos. Los polímeros pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera. Los polímeros naturales y los polímeros modificados de origen natural se emplean al igual que los polímeros sintéticos.

20 En el grupo de polímeros no iónicos empleados como aglutinantes c) se destacan preferiblemente los alcoholes de polivinilo, alcoholes de polivinilo acetilados, la polivinilpirrolidona y los polialquilenglicoles, en particular el óxido de polietileno. Los alcoholes de polivinilo preferidos y los alcoholes de polivinilo acetilados tienen un peso molecular del orden de 10.000 hasta 100.000 g mol^{-1} , preferiblemente de 11.000 hasta 90.000 g mol^{-1} , en particular de 12.000 hasta 80.000 g mol^{-1} y preferiblemente de 13.000 hasta 70.000 g mol^{-1} . Los óxidos de polietileno preferidos tienen masas molares entre 200 y 5.000.000 g/mol , y grados de polimerización n de aproximadamente 5 hasta >100.000.

25 En el grupo de polímeros aniónicos empleados como aglutinantes c) se destacan preferiblemente los policarboxilatos homo- o copoliméricos, los ácidos poliacrílicos y los ácidos polimetacrílicos, en particular aquellos que ya se han mencionado antes como sustancias estructurales orgánicas útiles para detergentes y medios de lavado, así como polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico, en particular aquellos que ya se han mencionado como endurecedores convencionales.

30 En lo que se refiere al grupo de polímeros catiónicos y anfóteros empleados como aglutinantes c) se destacan preferiblemente los polímeros mencionados antes como polímeros activos en el lavado y la limpieza.

35 En los granulados del catalizador de blanqueo preferidos conforme a la invención el porcentaje en peso del aglutinante c) en el peso total del granulado se encuentra entre el 0,2 y el 4,5% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 4,0% en peso y en particular entre el 1,0 y el 4,0% en peso.

40 Los granulados del catalizador de blanqueo poseen preferiblemente un tamaño de partícula medio entre 0,1 y 1,0 mm, especialmente entre 0,2 y 0,8 mm y en particular entre 0,3 y 0,7 mm, de manera que el porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula por debajo de 0,1 mm es al menos del 4% en peso, en especial al menos del 6% en peso y preferiblemente de al menos un 8% en peso, siendo al mismo tiempo como máximo del 80% en peso, en particular como máximo del 60% en peso y preferiblemente como máximo del 40% en peso. El porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm se sitúa preferiblemente entre el 30 y el 70% en peso, en particular entre el 45 y el 65% en peso y preferiblemente entre el 40 y el 60% en peso.

45 Además del catalizador de blanqueo se pueden mezclar también enzimas o bien otras sustancias, especialmente sensibles, del modo anteriormente descrito.

50 Un detergente conforme a la invención, en particular un detergente conforme a la invención para superficies duras puede contener también uno o varios agentes o medios propulsores (INCI Propellants), normalmente en una cantidad del 1 hasta el 80% en peso, preferiblemente del 1,5 hasta el 30% en peso, en especial del 2 hasta el 10% en peso, en particular del 2,5 hasta el 8% en peso, muy especialmente del 3 hasta el 6% en peso.

55 Un objetivo propio de la invención son los procedimientos para la limpieza de tejidos o superficies duras, en los cuales al menos se emplea un complejo sideróforo-metal conforme a la invención en una de las etapas del proceso. Se trata tanto de procedimientos manuales como mecánicos. Las configuraciones equivalen, por ejemplo, a lavados manuales, a la eliminación manual de manchas de tejidos o de superficies duras o bien a la utilización junto con un procedimiento mecánico, de manera que se prefieren los procedimientos mecánicos, en particular para la limpieza de tejidos, debido a un manejo más preciso en lo que se refiere a las cantidades empleadas y a los tiempos de actuación.

60 Un objetivo propio de la invención es la utilización de complejos sideróforo-metal conforme a la invención para la limpieza de tejidos o superficies duras.

65 Un medio de lavado en polvo, conforme a la invención puede contener preferiblemente algunos componentes de los mencionados a continuación:

- Tensoactivos aniónicos, como por ejemplo, benzolsulfonato de alquilo, sulfato de alquilo, en cantidades de preferiblemente un 5-30%, en particular un 8-15%, especialmente un 15-20%,
- Tensoactivos no iónicos, como por ejemplo, éter poliglicólico de alcohol graso, poliglucósido de alquilo, glucamida de ácido graso, preferiblemente un 0,1-20% en peso, en particular un 2-15% en peso, en especial 6-11% en peso,
- 5 - Sustancias aromáticas, como por ejemplo, zeolita, policarboxilato, citrato sódico, preferiblemente un 5-60% en peso, en particular un 10-55% en peso, en especial 15-40% en peso,
- Alcalis, como por ejemplo el carbonato sódico, preferiblemente un 1-30% en peso, en particular un 2-25% en peso, en especial 5-20% en peso,
- Medios blanqueantes, como por ejemplo el perborato sódico, percarbonato sódico, preferiblemente un 5-25% en peso, en particular un 10-20% en peso,
- 10 - Inhibidores de la corrosión, por ejemplo el silicato sódico, preferiblemente un 1-6% en peso, en particular un 2-5% en peso, especialmente un 3-4%,
- Estabilizadores, por ejemplo fosfonatos preferiblemente 0-1% en peso,
- 15 - Inhibidor de espuma, por ejemplo, jabones, aceites de silicona, preferiblemente un 0,1-4% en peso, en particular un 0,2-2% en peso, especialmente 1-3% en peso,
- Enzimas, por ejemplo proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, preferiblemente un 0,1-2% en peso, en particular un 0,2-1% en peso, especialmente 0,3-0,8% en peso,
- Inhibidor de engrisamiento, por ejemplo carboximetilcelulosa, preferiblemente un 0-1% en peso,
- 20 - Inhibidor de coloración, por ejemplo derivados de polivinilpirrolidona, preferiblemente un 0-2% en peso,
- Medio regulador, por ejemplo sulfato sódico, preferiblemente 0-20% en peso,
- Blanqueador óptico, por ejemplo, derivado de estilbeno, derivado de bifenilo, preferiblemente 0,1-0,3% en peso, en particular 0,1-0,4% en peso,
- Materias olorosas,
- 25 - Agua,
- Jabón,
- Activadores de blanqueo
- Derivados de celulosa
- Repelente de la suciedad
- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente un 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de sideróforos y/o complejos sideróforo-metal como catalizadores de blanqueo.

Un medio de lavado líquido, conforme a la invención puede contener preferiblemente los siguientes componentes, que se eligen entre los siguientes:

- 35 - Tensoactivos aniónicos, como por ejemplo, benzolsulfonato de alquilo, sulfato de alquilo, en cantidades de preferiblemente un 5-40%, en particular un 8-30%, especialmente un 15-25%,
- Tensoactivos no iónicos, como por ejemplo, éter poliglicólico de alcohol graso, poliglucósido de alquilo, glucamida de ácido graso, preferiblemente un 0,1-25% en peso, en particular un 5-20% en peso, en especial 10-15% en peso,
- Sustancias aromáticas, como por ejemplo, zeolita, policarboxilato, citrato sódico, preferiblemente un 0-15% en peso, en particular un 0,01-10% en peso, en especial 0,1-5% en peso,
- 40 - Inhibidor de espuma, por ejemplo, jabones, aceites de silicona, parafinas, preferiblemente > 1% en peso, en particular un 0,2-2% en peso, especialmente 1-3% en peso,
- Enzimas, por ejemplo proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, preferiblemente un 0,1-2% en peso, en particular un 0,2-1% en peso, especialmente 0,3-0,8% en peso,
- 45 - Blanqueador óptico, por ejemplo, derivado de estilbeno, derivado de bifenilo, preferiblemente 0,1-0,3% en peso, en particular 0,1-0,4% en peso,
- Materias olorosas,
- Estabilizadores
- Agua,
- Jabón, preferiblemente 1-20% en peso, preferiblemente 2-15% en peso, en particular 5-10% en peso,
- 50 - Alcoholes/disolventes, preferiblemente 0-25% en peso, preferiblemente 1-20% en peso, en particular 2-15% en peso,
- 2 hasta 20% en peso, preferiblemente 4 hasta 15% en peso y en particular 6 hasta 12% en peso de blanqueantes; así como
- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente un 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de sideróforos y/o complejos sideróforo-metal como catalizadores de blanqueo.

Otro objetivo de la presente invención es también un producto que contiene una composición conforme a la invención o bien un medio de lavado o limpieza conforme a la invención, en particular un limpiador conforme a la invención de superficies duras, y un dosificador o dispensador. En el caso del producto puede tratarse de un recipiente de un solo compartimento o de varios compartimentos, en particular de dos compartimentos. Se prefiere el dosificador de accionamiento manual, perteneciente al grupo de pulverizadores (recipiente de gas comprimido; conocido también como pulverizador), pulverizadores que crean su propia presión, pulverizador de bombeo y pulverizador de émbolo, en particular el pulverizador de bombeo y el pulverizador de émbolo con un envase de polietileno transparente o bien de tereftalato de polietileno. Los pulverizadores se describen con detalle en la WO 96/04940 (Procter & Gamble) y en las patentes americanas citadas, a las cuales se hace aquí también referencia. Los pulverizadores de émbolo y los frascos lavados o difusores de bombeo tienen la ventaja frente a los recipientes

de gas comprimido, de que no se debe emplear ningún medio propulsor. Mediante los accesorios adecuados para partículas y las boquillas, etc... (llamados "boquilla-válvulas") que se colocan en el pulverizador se puede dosificar el enzima que se encuentra en esta configuración de forma opcional, incluso en una forma inmovilizada de partículas, es decir como espuma de limpieza.

De acuerdo con la invención los detergentes de lavavajillas preferidos comprenden

- 5 hasta 70% en peso, preferiblemente 10 hasta 60% en peso y en particular 20 hasta 50% de sustancias estructurales, a excepción de polímeros activos en el lavado y la limpieza;

- 2 hasta 28%, preferiblemente 4 hasta 20% en peso, y en particular 6 hasta 15% en peso de polímeros activos en el lavado y limpieza;

- 0,5 hasta 10% en peso, preferiblemente 1 hasta 8% en peso y en particular 2 hasta 6% en peso de tensoactivos, preferiblemente de tensoactivos no iónicos y/o anfóteros;

- 0,5 hasta 8% en peso, preferiblemente 1 hasta 7% en peso y en particular 2 hasta 6% en peso de enzimas;

- 2 hasta 20% en peso, preferiblemente 4 hasta 15% en peso y en particular 6 hasta 12% en peso de medios blanqueantes;

- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de sideróforos y/o complejos sideróforo-metal como catalizadores de blanqueo.

La presentación de los detergentes para lavavajillas conforme a la invención se puede llevar a cabo de forma diferente. Los medios conforme a la invención pueden presentarse en forma líquida o sólida así como combinada.

Como formas de presentación sólidas son especialmente adecuadas los polvos, granulados, extrudados o compactados, en particular las pastillas. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos se pueden presentar algo espesadas, en forma de geles.

Los medios conforme a la invención se pueden presentar en forma de productos de una fase o de varias fases. Se prefieren en particular los detergentes para lavavajillas con una, dos, tres o cuatro fases. Los detergentes para lavavajillas se caracterizan por que se presentan en forma de una unidad o dosis ya preparada con dos o varias fases. Cada una de las fases del medio multifásico puede presentar iguales o distintos estados de agregados. Se prefieren los detergentes para lavavajillas que al menos presentan dos fases distintas y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida.

Los ejemplos siguientes aclaran la invención, sin que por ello se limiten a ella.

Configuraciones ejemplo

Ejemplo 1: Fabricación de complejos metálicos de desferrioxamina E y estudio de su acción o efecto de blanqueo en el té

a) Fabricación de una solución de té

Se vierte 1 litro de agua destilada hirviendo sobre 1,6 g de té negro, no perfumado y se deja reposar la mezcla 5 minutos. A continuación se filtran los compuestos no disueltos por un filtro plegado y tras dejar enfriar a temperatura ambiente se ajusta el valor del pH a 10,0 con una solución de hidróxido sódico. La solución se puede emplear durante 1-2 días.

b) Fabricación de complejos sideróforo-metal

0,025 mmol (respecto al átomo de metal) de la sal metálica analizada se agitan en 25 ml de agua desionizada con 0,050 mmol de desferrioxamina E (DFE) durante 24 horas a temperatura ambiente en un recipiente abierto. A continuación se ajusta el pH a 10 y se deja reposar la mezcla durante 48 horas a temperatura ambiente y entonces por filtración estéril con ayuda de un filtro supletorio para jeringas se eliminan los componentes no disueltos. Al mismo tiempo se prepara una solución sin metales de desferrioxamina E que no se mezcla con la sal metálica.

c) Medición de la potencia de blanqueo

Se prepara una solución de peróxido de hidrógeno a base de 1050 µL 30% en peso de perhidrol en 100 ml de tampón borato, Los complejos metálicos se diluirán con tampón borato 50 mM a pH 10,0 sobre 5,88 mg de metal por litro. Para comparar se determina la potencia de blanqueo de un catalizador de blanqueo convencional. Para ello se prepara una solución de Mn-TACN (complejo de iones de manganeso y triazacilononano) con 5,88 mg por litro.

Tabla 1: Esquema de pipeteado:

	Valor nulo	Blanqueo no catalizado	Catalizado por el complejo
Solución de té	400 µl	400 µl	400 µl
Tampón borato	100 µl	100 µl	100 µl
Agua desionizada	500 µl	400 µl	300 µl
Solución de H ₂ O ₂	0 µl	100 µl	100 µl
Solución de complejo sideróforo-metal	0 µl	0 µl	100 µl

La solución de peróxido de hidrógeno se añade al final, antes de cerrar los recipientes y de realizar la incubación a 40°C durante una hora. A continuación se efectúa la medición de la extinción a 400 nm en un espectrofotómetro frente al agua. La reducción de la extinción ΔE menos la del blanqueo no catalizado es una medida de la potencia de blanqueo y muestra lo intensamente que puede favorecer el blanqueo del peróxido de hidrógeno al complejo metálico analizado.

5

Tabla 2: Potencia de blanqueo de los complejos metálicos DFE en comparación a Mn-TACN

Muestra/sal metálica empleada	$\Delta E - \Delta E$ del valor nulo	Mejoría (%) frente al no catalizado	Mejoría (%) frente al Mn-TACN
Sin complejo metálico (no catalizado)	0,305	0,0	
Mn-TACN	0,565	85,2	0,0
Desferrioxamina E sin sal metálica	0,258	-15,4	-54,3
FeCl ₃ ·7 H ₂ O con desferrioxamina E	0,277	-9,2	-51,0
MnCl ₂ con desferrioxamina E	0,332	8,9	-41,2
CoCl ₂ con desferrioxamina E	0,681	123,3	20,5

Se ha demostrado que con los complejos de sideróforo-metal de manganeso y cobalto la potencia de blanqueo del peróxido de hidrógeno puede mejorar. Con el complejo de cobalto se obtenía además una mayor potencia de blanqueo que con Mn-TACN, lo que se empleó como ejemplo del estado de la técnica actual.

10

Ejemplo 2: Fabricación de otros complejos sideróforo-metal y estudio del efecto blanqueante sobre el té

15

La fabricación de complejos sideróforo-metal así como la realización de la prueba se llevaban a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Las pruebas de lavado no se realizaban en agua sino que en la fórmula de un detergente líquido, convencional en el mercado como matriz.

Se fabricaban y se estudiaba la potencia de blanqueo de distintos complejos metálicos de los siguientes sideróforos:

20

- Sideróforo con tres grupos hidroxamato: Ferricromo, Coprogen
- Sideróforo con dos grupos hidroxamato y un grupo catecolato: Pioverdina Pa
- Sideróforo con dos grupos hidroxamato y un grupo alfa-hidroxi-carboxilato: Ornibactina, Artrobactina, esquizoquinas
- Sideróforo con dos grupos hidroxamato y varios grupos amida de ácido carboxílico: ácido rodotorúlico
- Sideróforo con tres anillos tiazol parcialmente hidrogenados: Yersiniabactina
- Sideróforo con dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato, dos grupos amida de ácido carboxílico y otros dos grupos carboxilato: Rizoferina
- Sideróforo con tres grupos catecolato: Enterobactina

25

30

Para evaluar la potencia de blanqueo se empleaba la potencia de blanqueo de la solución con peróxido de hidrógeno sin catalizador, de manera que los valores superiores a 100 equivalían a una potencia de blanqueo mejor y los valores inferiores a 100 equivalían a una potencia de blanqueo peor que el detergente con peróxido de hidrógeno sin catalizador.

35

Tabla 3: Potencia de blanqueo de distintos complejos sideróforo-metal

	Ce	Eu	Ti	VOSO ₄	Na ₃ VO ₄	Cr	Mo	W	Mn(II)	Mn(III)
Ac. rodotorúlico	150	115	116	138	133	133	140	134	145	145
Ornibactina	149	99	109	136	122	130	137	144	138	148
Pioverdina Pa	161	103	95	122	152	119	142	117	134	144
Rizoferina	153	104	85	106	133	116	129	117	119	107
Artrobactina	138	89	93	115	137	119	124	126	117	125
Coprogen	154	93	92	117	141	111	129	122	125	134
Enterobactina	121	92	66	96	112	91	93	87	128	131
Ferricromo	141	98	91	111	131	96	130	130	137	124
Yersiniabactina	138	88	83	115	142	120	123	116	136	139
Esquizoquinas	163	121	115	168	146	155	170	151	173	152

40

Tabla 4: Potencia de blanqueo de distintos complejos sideróforo-metal

	Fe(II)	Fe(III)	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Ga	Bi
Ac. rodotorúlico	136	99	333	108	119	132	100	114	131
Ornibactina	130	88	342	110	135	146	107	107	128
Pioverdina Pa	126	94	349	92	148	128	92	106	137
Rizoferrina	128	85	288	95	131	142	93	99	134
Artrobactina	109	101	340	97	137	122	95	91	125
Coprogen	113	83	313	97	131	114	91	85	137
Enterobactina	99	68	362	76	115	104	79	79	112
Ferricromo	114	108	337	94	122	117	95	92	134
Yersiniabactina	123	107	347	94	133	121	85	94	134
Esquizoquinas	138	149	290	98	131	152	119	114	144

Tal como se deduce de la tabla se puede conseguir una mejora clara de la potencia de blanqueo mediante numerosos complejos sideróforo-metal. Es especialmente llamativo el fuerte incremento de la potencia de blanqueo debido a complejos de sideróforos con iones de cerio, vanadio, manganeso y cobalto. Además se destaca la fuerte potencia de blanqueo de los complejos metálicos de schizokinen, del ácido rodotorúlico y de la ornibactina.

Ejemplo 3: Blanqueo de impurezas debidas a manchas de té y arándanos sobre tejidos mediante Mn-DFE y Mn-esquizoquinas

Con el complejo Mn-desferrioxamina conforme al ejemplo 1 se analizaba la acción o el efecto de blanqueo sobre las manchas de té y arándanos en tejidos de algodón y se comparaba con un complejo de Mn-esquizoquina. Aquí se efectuaban mini-ensayos de lavado y seguidamente se llevaba a cabo una evaluación óptica digital cuantitativa.

Soluciones:

- Solución de peróxido de hidrógeno de 1050 μ L 30% en peso de perhidrol en 100 ml de tampón borato (ver ejemplo 1).
- Complejo de Mn-desferrioxamina (ver ejemplo 1) se diluye con tampón borato 50 mM a pH 10,0 sobre 5,88 mg de metal por litro,
- Complejo de Mn-esquizoquina, fabricado análogamente al complejo de desferrioxamina,
- Agua corriente sintética que consta de agua desionizada con dureza ajustable de forma definida
- Glicina/NaOH - tampón 150 mM, pH 10

Tabla 5: Esquema del pipeteado

	Valor nulo	Blanqueo no catalizado	Complejo catalizado
Agua corriente sint.	2,7 ml	2,4 ml	2,1 ml
Tampón glicina /NaOH	0,3 ml	0,3 ml	0,3 ml
Solución H ₂ O ₂	0,0 ml	0,3 ml	0,3 ml
Solución del complejo sideróforo-metal	0,0 ml	0,0 ml	0,3 ml

La suciedad debida a manchas de té y arándanos en el tejido de algodón se recortaba con un diámetro de 1 cm y se recubría con 3 ml de lejía de lavado según el esquema de pipeteado y se removía durante 30 minutos a temperaturas de 30°C 40 veces por minuto con giros de 180° respecto a la horizontal. A continuación se lavaban los tejidos bajo agua corriente y se secaban durante la noche al aire. Las orillas o bordes del tejido se fijaban luego sobre una superficie estándar, para medir la reflexión de la luz: para ello se medía el grado de blancura L* del tejido lavado en comparación con un blanco estándar (d/8, 8 mm, SCI/SCE), que se había regularizado a L*=100. La medición se realizaba en un aparato medidor del color (Minolta Cm508d) con un ajuste del tipo de luz de 10*/D65. El valor L* menos el del blanco no catalizado es una medida de la potencia de blanqueo e indica con que fuerza favorece el blanqueo del peróxido de hidrógeno a la muestra de complejo metálico. Los resultados se indican a continuación.

Tabla 6: Resultados del mini test de lavado para manchas de arándano

Muestra	L*	ΔE frente al valor nulo	ΔE blanqueo no catalizado
Valor nulo	75,35	0,00	
Sin complejo metálico (no catalizado)	84,73	9,38	0
MnCl ₂ con desferrioxamina E	86,57	11,22	1,84
MnCl ₂ con schizokinen	87,11	11,75	2,37

Tabla 7: Resultados del mini test de lavado para manchas de té

Muestra	L*	ΔE frente al valor nulo	ΔE blanqueo no catalizado
Valor nulo	72,99	0,00	
Sin complejo metálico (no catalizado)	78,42	5,43	0,00
MnCl ₂ con desferrioxamina E	80,66	80,66	2,24
MnCl ₂ con schizokinen	80,98	80,98	2,56

Puede detectarse que el complejo de esquizoquina-manganeso así como el complejo de desferrioxamina-E-manganeso mejora la potencia de blanqueo del peróxido de hidrógeno tanto en lo que se refiere a las manchas de arándanos como también en lo referente a las manchas de té, aunque con 30°C se ha elegido una temperatura muy baja.

Mientras que en el caso de la desferrioxamina E se trata de un sideróforo de tris-hidroxamato, la esquizoquina representa un sideróforo de hidroxamato-alfa-hidroxicarboxilato.

Ejemplo 4: Exploración de la potencia de lavado del Mn-DFE en comparación con el TAED. Para comparar la potencia de lavado del Mn-DFE frente a la del TAED se incorporaba el catalizador a un medio de lavado en forma de polvo convencional con builder (soporte) disuelto (percarbonato sódico). Como catalizador se empleaban respectivamente un 2,7% en peso de TAED en comparación a los complejos de Mn-DFE con respectivamente 5 mg, 10 mg o 20 mg de iones de Mn. Las pruebas de lavado se realizaban en una lavavajillas Miele W 918 a 20°C así como a 30°C, 16° dH (dureza alemana), pH 10,5. El proceso de lavado importante duraba 60 minutos y el proceso de lavado se repetía cinco veces.

Como tejidos se empleaban tejidos de algodón (Co) así como tejidos mixtos de un 35% de algodón y 65% de poliéster (PE/Co). Se empleaban las suciedades siguientes: C-02 (Aceite de oliva/hollín sobre algodón), C-10 (pigmento/aceite de cacahuete/elevada concentración de leche sobre algodón), BC-2 (café sobre algodón), BC-3 (té sobre algodón), CS-1 (sangre envejecida sobre algodón), CS-3 (vino tinto envejecido sobre algodón), CS-10 (grasa de mantequilla con colorante sobre algodón), CS-12 (grosellas negras sobre algodón), CS-13 (jugo de manzana sobre algodón), CS-44(refresco de chocolate sobre algodón), CS-103 (vino tinto no envejecido sobre algodón), E-117 (sangre/leche/tinta sobre tejido mixto de algodón), E-160 (crema de chocolate en algodón), PCS-17 (maquillaje sobre tejido mixto de poliéster/algodón).

Tabla 8: Resultados del lavado a 30°C

Suciedad	Tejido	TAED	Mn-DFE(10 mg Mn)	Mn-DFE(20 mg Mn)	LSD
C-02 Aceite de oliva/hollín	Co	31,2	33,3	34,3	1,9
BC-2 Café	Co	63,3	64,5	64,7	0,9
BC-3 Té	Co	62,7	66,3	67,2	2,2
CS-12 Grosellas negras	Co	65,9	70,6	70,5	2,2
CS-13 Zumo de manzana	Co	84,4	85,6	85,7	0,7
CS-44 Vino tinto, no envejecido	Co	70,8	74,2	73,1	2,2
CS-44 Refresco chocolate	Co	48,5	53,4	55,4	3,1
C-10 Pigmento y aceite cacahuete/elevada conc. en leche	Co	55,8	56,8	56,8	0,9
E-160 Crema de chocolate	Co	61,8	64,9	66,7	2,2
CS-1 Sangre envejecida	Co	47,2	48,5	49,2	5,4

Tabla 9: Resultados del lavado a 20°C

Suciedad	Tejido	TAED	Mn-DFE(5 mg Mn)	Mn-DFE(10 mg Mn)	Mn-DFE(20 mg Mn)	LSD
CS-10 Grasa mantequilla con colorante	Co	72,7	72,6	73,3	74,8	0,7
BC-2 Café	Co	62,1	63,1	63,0	63,7	1,4
BC-3 Té	Co	59,7	60,6	61,2	63,4	2,6
CS-12 grosellas negras	Co	66,4	68,5	69,6	70,9	2,9
CS-13 zumo de manzana	Co	83,7	84,8	85,4	85,4	1,1
CS-44 Vino tinto, no envejecido	Co	61,5	62,9	64,0	65,6	2,0
CS-44 Refresco chocolate	Co	47,3	48,7	50,1	52,3	2,5

E-117 Sangre/leche/tinta	PE/Co	16,9	17,9	17,2	17,5	1,1
E-160 Crema de chocolate	Co	60,7	61,8	63,1	64,0	2,6
PCS-17 Maquillaje	PE/Co	77,6	77,0	78,0	78,8	1,4

Se puede observar que el Mn-DFE en todas las manchas analizadas tanto a 20°C como también a 30°C presenta una potencia limpiadora al menos algo más buena, en algunas manchas, incluso mucho más buena que el TAED, que daña mínimamente la fibra al igual que el Mn-DFE. La potencia de limpieza es como se tiene que esperar inferior a 20°C que a 30°C, de manera que la disminución de la potencia de limpieza es relativamente mínima.

Ejemplo 5: Blanqueo con oxígeno del aire

Para explorar la potencia de blanqueo sin añadir medios oxidantes, es decir con el oxígeno del aire como único medio de oxidación, se llevaron a cabo unos ensayos con Mn-desferrioxamina para comparar con los complejos de Mn de triazacilononano (TACN) y tetraazaciclododecano, con el complejo de Mn de una terpiridina así como con cobaltopentamina en los bordes de un tejido de algodón. La realización del ensayo se efectuaba tal como se describe en el ejemplo 3 con la diferencia de que no se había añadido ningún peróxido de hidrógeno y el pH se ajustaba a 11,0. Además se llevaba a cabo la incubación durante 60 minutos en lugar de 30 minutos. Al igual que en el ejemplo 3, se empleaba la fórmula de un detergente líquido convencional en el comercio como matriz, donde como patrón se empleaba una solución 150 mM de glicina/NaOH. Se empleaba té (EMPA 167-13-07) y arándanos (CFT CS-15 025 0) como suciedad. De los valores obtenidos se calculaba finalmente el valor medio.

Tabla 10: Resultados del blanqueo con el oxígeno del aire

Muestra	Blanqueo conseguido ΔL
Detergente líquido (Matriz)	0,00
Matriz, pH11	1,09
Matriz + Mn(III)DFE(10 μ M Mn), pH11	1,61
Matriz + Mn-terpiridina(10 μ M Mn), pH11	0,92
Matriz + Mn-TACN(10 μ M Mn), pH11	0,78
Matriz + Mn-tetraazaciclododecano (10 μ M Mn), pH11	1,11
Matriz + Cobaltopentamina(10 μ M Mn), pH11	1,25

Se puede observar que el Mn-DFE incluso con el oxígeno del aire como única fuente de oxígeno produce un efecto de blanqueo significativo frente a los catalizadores que contienen Mn conocidos y empleados en el estado de la técnica.

Ejemplo 6: Determinación de la alteración del color

Para averiguar la alteración del color se llevaban a cabo ensayos con distintos tejidos coloreados de forma diferente tal como lo describe Luijckx y cols (Tenside Surf. Det. 41 (2004)4). Para ello se lavaban los tejidos 20 veces a 40°C con un detergente que contenía Mn-DFE (10 mg Mn). Para efectuar la comparación se empleaba la misma cantidad estequiométrica de Mn-TACN. Se deducía que el Mn-DFE produce una modificación del color mucho más débil en los numerosos tejidos de color que el Mn-TACN. Así en el empleo de Mn-DFE en particular en Direct Yellow sobre algodón así como en Reactive Blue 33 sobre algodón se observaba una modificación del color diez veces más débil que al emplear Mn-TACN.

Ejemplo 7: Determinación de la eficacia bactericida

En una fórmula de detergente en polvo habitual en el comercio que contiene percarbonato como medio blanqueante así como Mn-DFE como catalizador de blanqueo se estudiaba la eficacia bactericida en pruebas cuantitativas en suspensión. Para ello se disolvían 5,88 g de fórmula de detergente con 7 mg de Mn-DFE en 900 ml de agua destilada y de la solución así obtenida se tomaban 9 ml y se mezclaban con una suspensión de gérmenes de prueba (ver más abajo). Al cabo de 40 minutos de acción a 30°C el blanqueo que quedaba con la solución de tiosulfato sódico se había desactivado totalmente y se determinaba entonces el número de gérmenes vivos. La realización de la prueba de suspensión se llevaba a cabo basándose en DIN EN 1040 (método de neutralización de la dilución). El valor de la eficacia en lo que se refiere a la reducción de bacterias vivas se indica como tasa de reducción en potencias de diez.

Para el *Staphylococcus aureus* DSM 799 se podía detectar para un número de gérmenes de partida $N=4,75 \cdot 10^8/\text{ml}$ un factor de reducción de $2,12 \cdot 10^2$ y para la *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 para un número de gérmenes de partida $N=4,2 \cdot 10^8/\text{ml}$ un factor de reducción $< 2,8 \cdot 10^5$. La fórmula presenta por tanto una acción bactericida detectable.

REIVINDICACIONES

1. Medio de lavado o detergente, que se caracteriza por que contiene un sideróforo.
- 5 2. Medio de lavado o detergente conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el sideróforo se presenta en forma de un complejo de sideróforo-metal.
- 10 3. Medio de lavado o detergente conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que en el caso del sideróforo se trata de un compuesto, que al menos contiene dos radicales procedentes del grupo compuesto por hidroxamato, catecolato, alfa-hidroxi-carboxilato, alfa-ceto-carboxilato, fenolato, amida de ácido carboxílico, citrahidroxamato así como si fuera preciso, oxazol o tiazol parcial o totalmente hidrogenados.
- 15 4. Medio de lavado o detergente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza por que en el caso del sideróforo se trata de un sideróforo de origen natural elegido del grupo compuesto por sideromicinas, siderocromos y sideraminas.
- 20 5. Medio de lavado o detergente conforme a la reivindicación 4, que se caracteriza por que el sideróforo de origen natural se elige del grupo compuesto por desferricromos, tetraglicidesferricromos, desferricrocina, desferricrisina, desferrirodina, hexahidrodeshferrirodina, desferrirubina, desferricoprogen, desferricoprogen I, desferricoprogen II, Exochelinas, Fusigen (Fusarinin C), nocardamina, desferrisalamicina, desferrialbomicinas, desferrioxaminas, desferrimicinas, Pioverdinas, micobactinas, aerobactina, artrobactina, acinetoferrina, acuauquelinas, ornibactina, nannochelinas, schizokinen, ácido rodotorúlico, marinobactinas, azotobactin D, pseudobactinas, acinetobactin, Pseudobactina, Putrebactina, Acromobactina, Rizoferrina, alterobactinas, agrobactina, enterobactina (Enteroquelina), fluvibactina, homofluvibactina, bacillibactina (corinebactina), petrobactina, salmoquelina, azotoquelina, mioxoquelinas, crisobactina, Yersiniabactina, Ferritiocina, Pioquelina A, Vulnibactina, daunorubicina, succinimicina, rifamicina, trencam, pseudomonina, corrugatina, gallicromo, fusígen, desferristaifloferrina, desferrivibrioferina, desferrimaduraferina, Fusarinas, ácido dimerumico, ácido mugineínico, coeliquelina, WCS, metanobactin, gonobactin, amonobactin, anfibactin, rizobactina, ruckerbactina, anguibactina, brucebactina, carboximicobactina, eritrobactina, cepabactina, meningobactina, crisobactina, quinolobactina, tioquinolobactina, vibriobactina, vancrobactina, parabactina y balibactina.
- 25 30 35 6. Medio de lavado o detergente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza por que en el metal del complejo sideróforo-metal se trata de un elemento que se elige del grupo compuesto por Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn y Zr en cualquier estado de oxidación.
- 40 45 50 7. Medio de lavado o detergente conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se caracteriza por que el complejo sideróforo-metal se elige de los complejos de sideróforos con al menos tres grupos hidroxamato, en particular las desferrioxaminas, desferricromos y coprogen, en especial la desferrioxamina E con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo catecolato, en particular la Pioverdina Pa, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, , Zn, Cu, Mo, V, y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo alfa-hidroxi-carboxilato, en particular la ornibactina, artrobactina y esquizoquina con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos hidroxamato y al menos un grupo amida de ácido carboxílico, en particular el ácido rodotorúlico, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos tres anillos de tiazol parcialmente hidrogenados, en particular la Yersiniabactina, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, y Bi; complejos de sideróforos con al menos dos grupos alfa-hidroxi-carboxilato y al menos dos grupos amida de ácido carboxílico y al menos otros dos grupos carboxilato, en particular la Rizoferrina con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W y Bi; complejos de sideróforos con al menos tres grupos catecolato, en particular la Enterobactina, con iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V y Bi.
- 55 8. Uso de medios de lavado o detergentes conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7 para limpiar tejidos.
9. Uso de medios de lavado o detergentes conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7 para limpiar superficies duras.
- 60 10. Uso de sideróforos en medios de lavado o detergentes, que contienen tensoactivos.
11. Uso conforme a la reivindicación 10, que se caracteriza por que el sideróforo se presenta en forma de un complejo sideróforo-metal.