



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 874**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706335 .4**

96 Fecha de presentación : **20.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1853691**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Composiciones blanqueadoras.**

30 Prioridad: **03.03.2005 GB 0504440**
03.03.2005 GB 0504439

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Unilever N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es: **Deng, Dao-Li;**
Helton, Matthew;
Wang, Xiao-Hong y
Zhao, Wei

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 314 874 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones blanqueadoras.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una composición blanqueadora que comprende un compuesto peroxo de metal de transición.

10 **Antecedentes de la invención**

La Patente de EEUU N° 5904734, de S.C. Johnson, describe sistemas blanqueadores que contienen un peróxido y un activador. El activador es un compuesto que contiene tungsteno, los compuestos de preferencia son el tungstato de sodio o el ácido tungstosilícico.

15 La Patente de EEUU 5041142, de Lever Bothers, describe composiciones blanqueadoras que comprenden activadores de blanqueado de peroximetallatos derivados de molibdeno o tungsteno monoméricos. Las composiciones se describen como comprendiendo desde aproximadamente 1 hasta 60% de un compuesto de peroxígeno capaz de dar peróxido de hidrógeno.

20 Las Patentes de EEUU N° 6074437 y 2001/0012825, de Unilever, describen composiciones blanqueadoras que incorporan polioxometallatos y que están libres de cualquier cantidad eficaz de un agente blanqueador tales como peróxido de hidrógeno, perácidos orgánicos, perácidos inorgánicos, persales orgánicas y persales inorgánicas. Para el blanqueado se utiliza aire como la fuente principal de átomos de oxígeno.

25 **Resumen de la invención**

Los inventores han encontrado que los compuestos V peroxo de metales de transición que tienen entre dos y siete iones de metales de transición pueden prepararse de manera económica y tienen utilidad en el blanqueado de sustratos.

La presente invención proporciona una composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende:

35 (i) entre 0,0001 y 5% en peso de un compuesto V peroxo de metal de transición que tiene entre dos y siete iones de metales de transición seleccionados de átomos de molibdeno, tungsteno y vanadio, al menos dos iones de metales de transición unidos por medio de un puente que tiene un átomo de azufre en el mismo;

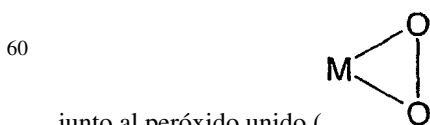
(ii) 1,5 hasta 60% en peso de un tensioactivo; y,

40 (iii) coadyuvantes de equilibrio y materiales vehículo hasta 100% en peso.

Existen dos modos diferentes de blanqueado que pueden llevarse a cabo con la composición blanqueadora de la presente invención. Uno en el que está presente la especie peroxilo añadida (modo peroxilo) en la composición y otro, en el que la composición tiene poco o está sustancialmente desprovista de un blanqueador de peroxígeno o de un sistema blanqueador basado en peroxi o que genera peroxilo (modo aire).

50 El tensioactivo tiene un HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) mayor que 5, de más preferencia mayor que 10, y de mayor preferencia mayor que 15. Para una discusión acerca de HLB se dirige al lector a un artículo presentado por Griffin, W. C. en J. Soc. Cosmetic Chemists Vol. 1 página 311, 1945 y Davies, J. T. y Rideal, E. K. en Interfacial Phenomena, Acad. Press, NY, 1961, páginas 371 hasta 382. El requerimiento del valor de HLB refleja la importancia de la velocidad de la solubilidad y la capacidad de dispersión del tensioactivo de la composición blanqueadora en el medio de lavado acuoso conjuntamente con la actividad de superficie hacia el sustrato que se está lavando. La composición comprende entre 1,5 y 60% en peso de un tensioactivo, de mayor preferencia desde 10 hasta 30% en peso.

55 Cuando la composición de tratamiento para lavado de ropa/composición blanqueadora se usa en el “modo aire”, las composiciones en “modo aire” están sustancialmente desprovistas de especies peroxilo, excepto por el grupo peroxo unido al ión del metal de transición. Los complejos de metal de transición comprenden un grupo peróxido V, es decir,



65 junto al peróxido unido ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{o W}$) y dentro del contexto de la presente solicitud no se consideran como un blanqueador de peroxígeno o un sistema blanqueador basado en peroxi o que genera peroxilo. Al aspecto, cuando actúan en un sistema de “modo aire” los “coadyuvantes de equilibrio y materiales vehículo hasta el 100% en peso” y el tensioactivo están “sustancialmente desprovistos de un blanqueador de peroxígeno o de un sistema blanqueador basado en peroxi o que genera peroxilo”.

El término “sustancialmente desprovisto de un blanqueador de peroxígeno o de un sistema blanqueador basado en peroxi o que genera peroxilo” debe interpretarse dentro del espíritu de la invención. Resulta de preferencia que la composición tenga un contenido de especies peroxilo tan bajo como sea posible. Resulta de preferencia que la formulación blanqueadora contenga menos del 1% peso/peso de la concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos, de preferencia la formulación blanqueadora contiene menos del 0,5% peso/peso, de mayor preferencia menos del 0,3% peso/peso, de la concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos, de mayor preferencia la composición blanqueadora está desprovista de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos. Además, resulta de preferencia que la presencia de hidroperóxidos de alquilo en una composición se mantenga en un mínimo.

Cuando la composición de tratamiento para lavado de ropa/composición blanqueadora se usa en el “modo peroxilo” resulta de preferencia que la composición blanqueadora comprenda entre 2 y 50% en peso de un compuesto de peroxígeno capaz de dar peróxido de hidrógeno o una fuente del mismo.

La presente invención se extiende a un procedimiento de blanqueado de un sustrato/textil con la composición de la presente invención. El procedimiento comprende las etapas de tratar un sustrato con la composición blanqueadora en un ambiente acuoso, aclarar el sustrato y secar el sustrato.

Una “dosis unitaria” como se usa en este documento es una cantidad específica de la composición de tratamiento para el lavado de ropa usada para un tipo de lavado, acondicionado o etapa de tratamiento requerida. La dosis unitaria puede estar en forma de un volumen definido de polvo, gránulos o un comprimido o una dosis unitaria de líquido detergente.

La presente invención también se extiende a un envase comercial junto con las instrucciones para su uso.

La presente invención también se extiende a un licor de lavado acuoso que comprende la composición blanqueadora. Tras añadir una dosis unitaria a un medio de lavado acuoso resulta de preferencia que el medio acuoso tenga un pH en el intervalo desde pH 6 hasta 13, de más preferencia desde pH 6 hasta 11, de más preferencia aún desde pH 8 hasta 11, y de mayor preferencia desde pH 8 hasta 10, en particular desde pH 9 hasta 10,5.

En el licor de lavado acuoso, el nivel de compuesto V peroxo de metal de transición es tal que el nivel en uso es de desde 1 μ M hasta 50 mM, con los niveles en uso de preferencia para operaciones domésticas de lavado de ropa sucia dentro del intervalo de desde 1 μ M hasta 100 μ M. Pueden desearse y aplicarse niveles más elevados en procesos de blanqueado industriales, tales como el blanqueado textil y de la pulpa de papel.

En el licor de lavado acuoso, el nivel de tensioactivo presente en el licor de lavado está entre 0,05 y 5 g/l, de preferencia entre 0,1 y 2,5 g/l, de mayor preferencia entre 0,5 hasta 1,5 g/l.

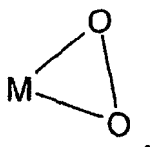
El medio de preferencia para uso de la composición blanqueadora es un medio acuoso. Sin embargo, pueden usarse disolventes orgánicos, por ejemplo, metanol o etanol.

La composición blanqueadora de la presente invención tiene aplicación particular en formulaciones de detergentes, especialmente para la limpieza de ropa sucia.

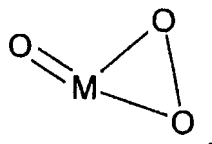
Descripción detallada de la invención

El compuesto peroxo de metal de transición

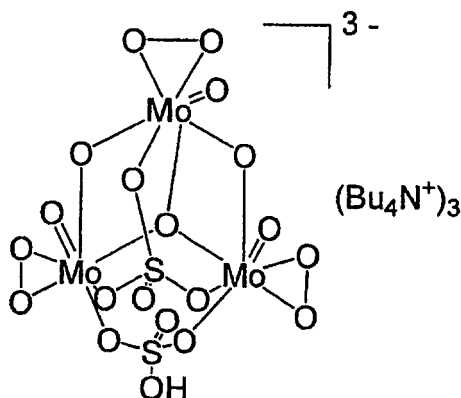
El compuesto peroxo de metal de transición tiene un grupo peróxido V de metal de transición. Un grupo peróxido V de peroxo de metal de transición es de la forma donde M es un metal de transición



Los compuestos peroxo de metal de transición de preferencia son aquellos que tienen dos (di-nucleares), tres (tri-nucleares), cuatro (tetra-nucleares) o cinco (penta-nucleares), seis (hexa-nucleares) y siete (hepta-nucleares) iones de metales de transición seleccionados de átomos del molibdeno, tungsteno y vanadio. Resulta de preferencia que todos los metales de transición dentro del compuesto peroxo sean iguales. Sin embargo, un experto en la técnica apreciará que pueden sintetizarse compuestos peroxo de metales de transición mixtos usando una mezcla de los precursores de metales, por ejemplo, una mezcla de molibdato y tungstato. Una clase de compuestos peroxo de metal de transición de preferencia es la de los compuestos oxo V peroxo de metal de transición

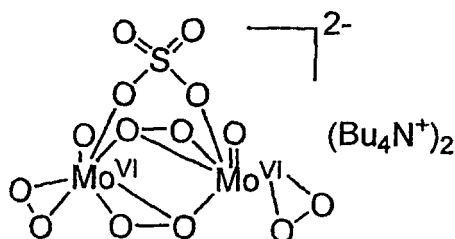


El siguiente es un ejemplo de preferencia de un compuesto peroxo:



El compuesto V peroxo de molibdeno ejemplificado anteriormente es tri-nuclear y tiene un contraión de amonio cuaternario.

El siguiente es otro ejemplo de un compuesto V peroxo de molibdeno, una especie di-nuclear que también comprende un grupo peroxi unido en los extremos, es decir, M-O-O-M:



Puede verse a partir de los ejemplos anteriores que al menos dos iones de metales de transición están unidos por medio de un puente que tiene un átomo de azufre en el mismo. Los grupos formadores de puentes pueden proporcionarse mediante la reacción de un compuesto adecuado de molibdeno, tungsteno o vanadio con un ácido sulfúrico previo a la oxidación con peróxido de hidrógeno. Los compuestos de preferencia son las sales de molibdato, vanadato y tungstanato.

Por los general, los compuestos peroxo de metal de transición pueden prepararse por medio de la reacción de una sal de metal alcalino del metal de transición en medio acuoso con el ácido seguida por la oxidación con peróxido de hidrógeno y posterior adición de un catión. Por lo general, el compuesto peroxo de metal de transición deseado precipita tras añadir el catión y puede retirarse de la mezcla de reacción por filtración.

El número de metales de transición dentro del compuesto peroxo de metal de transición se controla variando la estequiometría de los reactivos usados en la síntesis.

El catión puede ser cualquier tipo de una serie de diferentes cationes, por ejemplo, cationes de iones metálicos tales como Na^+ , compuestos de amonio cuaternario K^+ tales como $\text{Me}_3(\text{C}_{16})\text{N}^+$, $\text{Me}(\text{C}_8)_3\text{N}^+$, Me_4N^+ , $\text{Bu}_3(\text{C}_{16})\text{N}^+$, Bu_4N^+ , $(\text{C}_{16})_4\text{N}^+$, $(\text{C}_{18})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$, $(\text{C}_8\text{-C}_{18})(\text{PhCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$; y nitrilos catiónicos. Los cationes de preferencia son cationes de tensioactivos. Los autores han encontrado que el catión influye en el perfil blanqueador y en la eficacia en los dos modos. Los cationes de preferencia son $\text{Me}(\text{C}_8)_3\text{N}^+$ y Bu_4N^+ .

En muchos casos la síntesis puede llevarse a cabo como una síntesis en un recipiente. La facilidad de la síntesis a partir de reactivos baratos permite la producción económica del compuesto peroxo de metal de transición tal que la incorporación en la composición de tratamiento para el lavado de ropa es económicamente factible a niveles mayores que la de los compuestos que tienen un procedimiento sintético relativamente sofisticado que usan reactivos y disolventes costosos, por ejemplo, algunos catalizadores de metales de transición. Al aspecto, se hace referencia al complejo 1, se dan referencias sintéticas, y de la síntesis de los compuesto peroxo de metal de transición como se encuentran en la sección experimental a continuación.

ES 2 314 874 T3

La composición blanqueadora puede usarse como una composición de tratamiento previo para textiles y, al respecto, el pH del tratamiento previo puede estar en el intervalo de desde 3 hasta 8.

Vehículos de equilibrio e ingredientes coadyuvantes

La composición de tratamiento para el lavado de ropa además de la composición blanqueadora comprende los vehículos de equilibrio e ingredientes coadyuvantes hasta el 100% en peso de la composición.

Estos pueden ser, por ejemplo, coadyuvantes de detergencia, agentes formadores de espuma, agentes de control de espuma, otros tensioactivos, disolventes, perfumes, fluorescentes, otros agentes blanqueadores y enzimas. El uso y las cantidades de estos componentes son tales que la composición rinde en función de los factores económicos, medioambientales y del uso de la composición.

Cuando la composición blanqueadora es un suavizante de telas, la composición blanqueadora comprende tensioactivos catiónicos. Al respecto, el pH de la formulación acuosa surgida usada para tratar el textil puede ser tan bajo como 4.

La composición comprende un tensioactivo y opcionalmente otros ingredientes detergentes convencionales. La composición también puede comprender una composición detergente enzimática que comprende desde 0,1 hasta 50% en peso, en base a la composición detergente total, de uno o más tensioactivos. Este sistema de tensioactivos puede a su vez comprender desde 0 hasta 95% en peso de uno o más tensioactivos aniónicos y desde 5 hasta 100% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos. El sistema de tensioactivos puede además contener compuestos detergentes anfotéricos o bipolares, pero usualmente esto no es deseable por su coste relativamente alto. La composición detergente enzimática según la invención se usará en general como una dilución en agua de aproximadamente 0,05 hasta 2% en peso.

En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos de un sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz y Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª Edición, Carl Hauser Verlag, 1981.

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C_6 a C_{22} fenol-óxido de etileno, generalmente desde 5 hasta 25 EO, es decir desde 5 hasta 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C_8 a C_{18} lineales o ramificados, primarios o secundarios con óxido de etileno, generalmente desde 5 hasta 40 EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son usualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos orgánicos y sulfonatos que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son los alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos al sulfatar alcoholes C_8 a C_{18} superiores, producidos por ejemplo a partir de sebo o de aceite de coco, alquil C_9 a C_{20} benceno sulfonatos de sodio y potasio, en particular alquil C_{10} a C_{15} benceno sulfonatos de sodio lineales secundarios; y sulfatos de alquilgliceriléter sódicos, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados del sebo o del aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos de preferencia son los alquil C_{11} a C_{15} benceno sulfonatos de sodio y los alquil C_{12} a C_{18} sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación por sales, los tensioactivos de alquil poliglicósidos descritos en el documento EP-A-070 074, y los alquilmonoglicósidos.

Los sistemas de tensioactivos de preferencia son mezclas de materiales activos de detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos señalados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Resulta especialmente de preferencia el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C_{16} a C_{18} junto con un 3 a 7 EO etoxilato de alcohol primario C_{12} a C_{15} .

El detergente no iónico está presente de preferencia en cantidades superiores al 10%, por ejemplo 25 hasta 90% en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 40% en peso del sistema de tensioactivos.

Compuesto catiónico

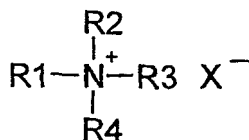
Cuando la presente invención se usa como un suavizante para telas es necesario que contenga un compuesto catiónico. Este es un formato de preferencia en el "modo aire".

Los compuestos de amonio cuaternario son los de mayor preferencia.

ES 2 314 874 T3

Resulta ventajoso que el compuesto de amonio cuaternario sea un compuesto de amonio cuaternario que tenga al menos una cadena de alquilo C_{12} a C_{22} .

Resulta de preferencia que el compuesto de amonio cuaternario tenga la siguiente fórmula:



en la que R^1 es una cadena de alquilo o alquenilo C_{12} a C_{22} ; R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C_1 a C_4 y X^- es un anión compatible. Un compuesto de preferencia de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetil trimetil amonio cuaternario.

Una segunda clase de materiales para uso en la presente invención son los amonios cuaternarios de la estructura anterior en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo o alquenilo C_{12} a C_{22} ; R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C_1 a C_4 y X^- es un anión compatible.

Una composición detergente según la reivindicación 1 en la que la relación de (ii) material catiónico a (iv) tensioactivo aniónico es de al menos 2:1.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados están descritos en el documento EP 0 239 910 (Procter and Gamble).

Resulta de preferencia que la relación de tensioactivo catiónico a no iónico sea desde 1:100 hasta 50:50, de más preferencia desde 1:50 hasta 20:50.

El compuesto catiónico puede estar presente desde 1,5% en peso hasta 50% en peso del peso total de la composición. De preferencia el compuesto catiónico puede estar presente desde 2% en peso hasta 25% en peso, un intervalo de más preferencia de la composición es desde 5% en peso hasta 20% en peso.

Coadyuvante de detergencia

De preferencia, la composición blanqueadora de la presente invención comprende uno o más coadyuvantes de detergencia. La cantidad total de coadyuvante de detergencia en las composiciones variará de preferencia desde 5 hasta 80% en peso, de más preferencia desde 10 hasta 60% en peso.

Los coadyuvantes de detergencia inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de sodio, si se desea en combinación con un germen de cristalización para carbonato de calcio, como se describe en el documento GB 1 437 950 (Unilever); aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo, zeolitas como se describe en el documento GB 1 473 201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos como se describe en el documento GB 1 473 202 (Henkel) y aluminosilicatos cristalinos/amorfos mixtos como se describe en el documento GB 1 470 250 (Procter & Gamble); y silicatos en capas como se describe en el documento EP 164 514B (Hoechst). También son adecuados para uso en esta invención los coadyuvantes de detergencia de fosfato inorgánico, por ejemplo, ortofosfato, pirofosfato y tripilfosfato de sodio.

Las composiciones de la invención de preferencia contienen un metal alcalino, de preferencia sodio, coadyuvante de aluminosilicato. Los aluminosilicatos de sodio por lo general pueden incorporarse en cantidades de desde 10 hasta 70% en peso (base anhidra), de preferencia desde 25 hasta 50% en peso.

El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o mezclas de los mismos, con la fórmula general: $0,8-1,5 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8-6 SiO_2$.

Estos materiales contienen algo de agua unida y se necesitan para tener una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio de preferencia contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Ambos materiales, el amorfo y el cristalino pueden prepararse fácilmente por medio de la reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la bibliografía. Se describen coadyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalinos adecuados, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio de preferencia de este tipo son las zeolitas A y X muy conocidas, disponibles comercialmente, y sus mezclas.

La zeolita puede ser la zeolita 4A, disponible comercialmente, ahora muy usada en polvos detergentes para lavar ropa. Sin embargo, de acuerdo con una forma de realización de preferencia de la invención, el coadyuvante de detergencia de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita P de máximo aluminio (zeolita MAP) como se describe y reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). Se define a la zeolita MAP como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo de zeolita P que tiene una proporción de silicio con respecto a aluminio que no

ES 2 314 874 T3

excede 1,33, de preferencia está dentro del intervalo desde 0,90 hasta 1,33 y de más preferencia dentro del intervalo desde 0,90 hasta 1,20.

5 Resulta especialmente de preferencia la zeolita MAP que tiene una proporción de silicio con respecto a aluminio que no excede 1,07, de más preferencia aproximadamente 1,00. La capacidad de unión de calcio de la zeolita MAP es por lo general de al menos 150 mg CaO por g de material anhidro.

10 Los coadyuvantes de detergencia orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos, copolímeros acrílico/maleico y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxi succinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados. Esta lista no pretende ser exhaustiva.

15 Los coadyuvantes de detergencia orgánicos especialmente de preferencia son los citratos, usados de manera adecuada en cantidades de desde 5 hasta 30% en peso, de preferencia desde 10 hasta 25% en peso; y los polímeros acrílicos, más especialmente los copolímeros acrílico/maleico, usados de manera adecuada en cantidades de desde 0,5 hasta 15% en peso, de preferencia desde 1 hasta 10% en peso.

20 Los coadyuvantes de detergencia, tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes de preferencia en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal sódica.

Especies peroxi o fuentes de las mismas

25 En el "modo peroxilo", la composición de la presente invención usa una especie peroxilo añadida para blanquear un sustrato. La especie blanqueadora peroxi puede ser un compuesto que es capaz de dar peróxido de hidrógeno en disolución acuosa. Las fuentes de peróxido de hidrógeno se conocen muy bien en la técnica. Incluyen peróxidos de metales alcalinos, peróxidos orgánicos tales como el peróxido de urea, y persales inorgánicas, tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. También pueden ser adecuadas las mezclas de dos o más de tales compuestos. El compuesto de peróxigeno de preferencia da peróxido de hidrógeno en un medio acuoso en el intervalo de 0,001 μ M hasta 50 μ M cuando se usa por dosis unitaria.

30 Resultan particularmente de preferencia el perborato de sodio tetrahidratado y, especialmente, el perborato de sodio monohidratado. Resulta de preferencia el perborato de sodio monohidratado por su alto contenido de oxígeno activo. El percarbonato de sodio también puede ser de preferencia por razones ambientales. La cantidad de los mismos, o de otra fuente, en la composición de la invención, usualmente estará de preferencia en el intervalo de desde aproximadamente 2 hasta 35% en peso, de más preferencia desde 5 hasta 25% en peso. Un experto en la técnica apreciará que estas cantidades pueden reducirse en presencia de un precursor del blanqueado, por ejemplo, N,N,N',N'-tetracetilendiamina (TAED).

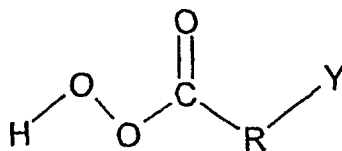
40 Otro sistema de generación de peróxido de hidrógeno adecuado es una combinación de alcohol C1-C4 oxidasa y un alcohol C1-C4, especialmente una combinación de metanol oxidasa (MOX) y etanol. Tales combinaciones se describen en la Solicitud Internacional PCT/EP 94/03003 (Unilever).

45 Los hidroxiperóxidos de alquilo son otra clase de compuestos blanqueadores peroxi. Los ejemplos de estos materiales incluyen el hidropéroxido de cumeno y el hidropéroxido de t-butilo.

Los peroxiácidos orgánicos también pueden ser adecuados como el compuesto blanqueador peroxi. Tales materiales normalmente tiene la fórmula general:

50

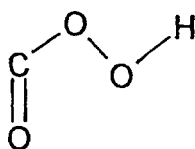
55



en la que R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, teniendo opcionalmente un enlace amida interno; o un grupo fenileno o fenileno sustituido; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, un grupo imido-aromático o no aromático, un COOH o un grupo

60

65



un grupo amonio cuaternario.

ES 2 314 874 T3

Los típicos monoperoxiácidos útiles en este documento incluyen, por ejemplo:

(i) ácido peroxibenzoico y ácidos peroxibenzoicos de anillo sustituido, por ejemplo ácido peroxi-alfa-naftoico;

5 (ii) monoperoxiácidos de alquilo alifático, alifático sustituido y monoperoxiácidos de arilalquilo por ejemplo ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico y ácido N,N-ftaloilaminoperoxicaaproico (PAP); y (iii) ácido 6-octilamino-6-oxo-peroxihexanoico.

10 Los típicos diperoxiácidos útiles en este documento incluyen, por ejemplo:

(iv) ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA);

15 (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;

(vi) ácido diperoxibrasílico; ácido diperoxisebásico y ácido diperoxiisoftálico;

(vii) ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-diotico; y

20 (viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

También son adecuados los compuestos de peroxiácidos inorgánicos, tales como por ejemplo el monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, la cantidad de los
25 mismos normalmente estará en el intervalo de aproximadamente 2-10% en peso, de preferencia desde 4-8% en peso.

Los precursores de blanqueado de peroxiácidos son conocidos y están ampliamente descritos en la bibliografía, tal como en las Patentes Británicas 836.988; 864.798; 907.356; 1.003.310 y 1.519.351; en la Patente Alemana 3.337.921; en los documentos EP-A-0185522; EP-A-0174132; EPA-0120591; y en las Patentes de EEUU N°
30 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

Otra clase útil de precursores de blanqueado de peroxiácidos es la de precursores catiónicos, es decir, precursores de peroxiácidos sustituidos de amonio cuaternario como los descritos en las Patentes de EEUU N° 4.751.015 y 4.397.757, en el documento EP-A0284292 y en EP-A-331,229. Ejemplos de precursores de blanqueado de peroxiácido de esta
35 clase son:

Cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio) etil 4-sulfonfenil carbonato de sodio (SPCC);

Cloruro de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenoxi decil amonio (ODC);

40 3-(N,N,N-trimetilamonio) propil 4-sulfonfenil carboxilato de sodio; y

Toluiloxi-bencensulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

45 Otra clase especial de precursores de blanqueado está formada por los nitrilos catiónicos como se describe en el documento EP-A-303.520 y en la memoria descriptiva de las Patentes Europeas N° 458.396 y 464.880.

En la presente invención puede usarse cualquiera de estos precursores de blanqueado de peroxiácido, aunque
50 algunos pueden ser de más preferencia que otros.

De las anteriores clases de precursores de blanqueado, las clases de preferencia son los ésteres, que incluyen los sulfonatos de acilfenol y sulfonatos de acilalquilfenol; las acilamidas; y los precursores de peroxiácidos sustituidos de amonio cuaternario incluidos los nitrilos catiónicos.

55 Ejemplos de dichos precursores o activadores de blanqueado de peroxiácido son 4-benzoiloxi bencensulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetracetiletilendiamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxi bencen-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxi benzoato de sodio; SPCC; toluiloxi-bencensulfonato de trimetilamonio; nonanoiloxi bencensulfonato de sodio (SNOBS); 3,5,5-trimetil hexanoil-oxi bencensulfonato de sodio (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos.

Otras clases de precursores de blanqueado para uso con la presente invención se encuentran en el documento WO 0015750, por ejemplo de 6-(nonanamidocaproil)oxibencen sulfonato.

65 Los precursores pueden usarse en una cantidad de hasta el 12%, de preferencia desde 2 hasta 10% en peso, de la composición.

Las composiciones blanqueadoras según la presente invención pueden usarse para la limpieza de ropa sucia, limpieza de superficies duras, (que incluye la limpieza de lavabos, superficies de trabajo de cocinas, suelos, lavado de utensilios mecánicos, etc.), así como otros usos donde es necesario un blanqueador, por ejemplo en el tratamiento de aguas residuales o como blanqueador de la pulpa durante la fabricación de papel, inhibición de la transferencia de tinturas, blanqueado de almidón, esterilización y/o blanqueado en preparaciones de higiene oral o en la desinfección de lentillas de contacto.

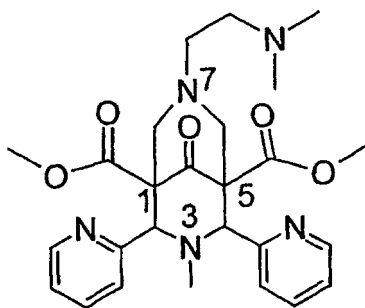
La composición blanqueadora puede comprender otros catalizadores de blanqueado, por ejemplo el complejo 1 que puede encontrarse en la fase experimental a continuación. Otros catalizadores de blanqueado que pueden estar presentes en la composición se encuentran, por ejemplo, en los documentos WO 00/12667, WO 01/48299, WO 02/48301 y WO 03/104234.

A continuación la invención se ilustrará más por medio de los siguientes ejemplos no limitantes:

Parte experimental

Los siguientes complejos se usaron para comparación con los compuestos peroxo de metal de transición.

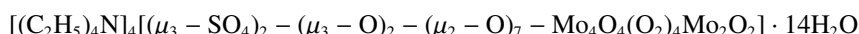
Complejo 1, $[\text{FeCl}(\text{N}_2\text{Py}_2\text{EtNMe}_2)\text{Cl}]$, es el complejo de metal de transición formado entre el cloruro de hierro y un ligando de la siguiente estructura:



El nombre del ligando es (dimetil 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(N,N-dimetilaminoetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato). La síntesis de este compuesto se proporciona en el documento WO 03/104234.

Síntesis de compuestos peroxo de metal de transición

Hexámero de Molibdeno (Mo-6)



A la disolución de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,18 g, 9 mmol) disuelto en 5 ml de H_2O , se le añadió lentamente gota a gota H_2SO_4 (98%, 0,6 ml) y H_2O_2 al 30% (2,4 ml, 21 mmol). Tras agitar durante 15 minutos, se añadió $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (2,6 g, 15,6 mmol) disuelto en 5 ml de agua a temperatura ambiente. Los sólidos amarillos precipitados a temperatura ambiente se filtraron y se lavaron con agua fría (1 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo como un cristal amarillo (rendimiento: 74%). RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 1,25 (t, J = 7,3 Hz, 48H, CH_3), 3,25 (q, J = 7,3 Hz, 32H, CH_2). IR (perla de KBr): 3413 a, 2990 m, 2953 m, 1647 d, 1487 i, 1459 d, 1394 m, 1210 m, 1174 i, 1125 i, 1053 m, 974 m, 946 s, 914 m, 785 m, 730 m, 618 m, 508 i, 434 d cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{108}\text{Mo}_6\text{N}_4\text{O}_{45}\text{S}_2$: C 20,13, H 5,70, N 2,93; Hallado: C 19,87, H 5,33, N 3,09%.

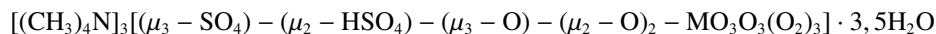
Trímero de Molibdeno (Mo-3A)



A una disolución de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,18 g, 9 mmol) disuelto en 5 ml de H_2O , se le añadió gota a gota lentamente y simultáneamente H_2SO_4 (98%, 0,6 ml, 10,8 mmol) y H_2O_2 al 30% (2,4 ml, 21 mmol) para dar una disolución amarilla. Tras agitar durante 15 minutos, se añadió $(n - \text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (5,3 g, 15,6 mmol) disuelto en 5 ml de agua a temperatura ambiente. Los sólidos amarillos precipitados a temperatura ambiente se filtraron y se lavaron con agua fría (3 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo como sólidos pulverulentos amarillos (3,94 g, rendimiento: 94%). RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 0,83 (t, J = 7,4 Hz, 36H, CH_3), 1,20-1,29 (m, 24H, CH_2), 1,50-1,58 (m, 24H, CH_2), 3,08 (t, J = 8,5 Hz, 24H, CH_2). IR (perla de KBr): 3423 a, 2962 i, 2874 i, 1626 d, 1485 i, 1382 m, 1116 i, 975 m, 883 m, 815 m, 739 d, 619 i, 554 d, 446 m cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{109}\text{Mo}_3\text{N}_3\text{O}_{20}\text{S}_2$: C 41,17, H 7,85, N 3,00; Hallado: C 41,13, H 7,74, N 2,92%.

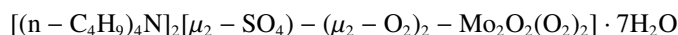
ES 2 314 874 T3

Trímero de Molibdeno (Mo-3B)



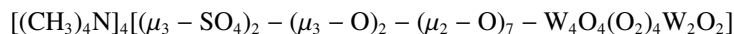
5 A una disolución de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,09 g, 4,5 mmol) disuelto en 3 ml de H_2O , se le añadió gota a gota simultáneamente y lentamente H_2SO_4 (98%, 0,3 ml, 5,4 mmol) y H_2O_2 al 30% (1,2 ml, 10,5 mmol) para dar una disolución amarilla. Tras agitar durante 15 minutos, se añadió $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (1,48 g, 7,8 mmol) disuelto en 3 ml de agua a temperatura ambiente. Los cristales amarillos se precipitaron en el plazo de pocos días a temperatura ambiente, que se filtraron y se lavaron con agua fría (3 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo como cristales amarillos (0,76 g, rendimiento: 62%), y se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal. RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 3,18 (s, 36H, CH_3). IR (perla de KBr): 3468 a, 3040 m, 2962 d, 1636 d, 1488 i, 1263 m, 1208 m, 1140 mi, 1086 mi, 987 m, 964 mi, 917 i, 696 m, 674 m, 624 i, 599 m, 552 i, 436 d cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{Mo}_3\text{N}_3\text{O}_{23,5}\text{S}_2$: C 15,04, H 4,63, N 4,38; Hallado: C 14,94, H 4,82, N 4,30%.

Dímero de Molibdeno (Mo-2)



20 (De: Salles, L.; Robert, F.; Semmer, V.; Jeannin, Y.; Bregeault, J-M. Bull. Soc. Chim. Fr. (1996) 133, 319-328). A la disolución de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,39 g, 14 mmol) disuelto en 10 ml de H_2O , se le añadió lentamente, gota a gota H_2SO_4 2 M (5 ml) y se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. Y se añadió H_2O_2 al 30% (8,5 ml, 76,5 mmol) gota a gota a temperatura ambiente para dar una disolución amarilla. Tras agitar durante 20 minutos, se añadió $(n - \text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ (4,17 g, 15 mmol) disuelto en 5 ml de agua. Los sólidos amarillos precipitados en la disolución se filtraron y se lavaron con agua fría (3 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo como sólidos pulverulentos amarillos (5,17 g, rendimiento: 79%). RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 0,95 (t, J = 7,3 Hz, 24H, CH_3), 1,33-1,39 (m, 16H, CH_2), 1,63-1,65 (m, 16H, CH_2), 3,20 (t, J = 8,3 Hz, 16H, CH_2). IR (perla de KBr): 3442 mi, 2962 mi, 2873 i, 1632 m, 1484 mi, 1399 m, 1151 d, 1107 d, 1068 d, 960 i, 867 i, 678 m, 587 i cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{86}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_{21}\text{S}$: C 36,29, H 8,19, N 2,65; Hallado: C 36,20, H 8,02, N 2,64%.

Hexámero de Tungsteno (W-6)



35 A la disolución de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,08 g, 9,3 mmol) disuelto en 6 ml de H_2O , se le añadió lentamente, gota a gota H_2SO_4 (98%, 0,6 ml, 10,8 mmol) y H_2O_2 al 30% (2,4 ml, 21 mmol). Tras agitar durante 15 minutos, se añadió $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (3 g, 15,8 mmol) disuelto en 6 ml de agua a temperatura ambiente. Los cristales amarillos precipitados a temperatura ambiente se filtraron y se lavaron con agua fría (1 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo como un cristal amarillo (rendimiento: 62%), y se caracterizó por medio de difracción de rayos X de monocristal. RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 3,19 (s, 48H, CH_3). IR (perla de KBr): 3041 i, 2212 d, 1655 d, 1489 i, 1289 d, 1209 mi, 1124 i, 1058 mi, 978 mi, 953 mi, 895 m, 874 mi, 846 mi, 769 i, 696 i, 645 i, 629 i, 615 i, 551 i, 536 i, 455 d, 417 m cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{W}_6\text{N}_4\text{O}_{31}\text{S}_2$: C 9,81, H 2,47, N 2,86; Hallado: C 9,86, H 2,59, N 2,83%.

Trímero de Tungsteno (W-3)



50 A la disolución de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,08 g, 9,3 mmol) disuelto en 5 ml de H_2O , se le añadió lentamente, gota a gota H_2SO_4 (98%, 0,6 ml, 10,8 mmol) y H_2O_2 al 30% (2,4 ml, 21 mmol). Tras agitar durante 15 minutos, se añadió $(n - \text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (5,3 g, 15,6 mmol) disuelto en 5 ml de agua a temperatura ambiente. Los sólidos amarillos precipitados a temperatura ambiente se filtraron y se lavaron con agua fría (3 X 5 ml) y éter (3 X 5 ml). Tras secar en P_2O_5 en vacío, se obtuvo el complejo diana como sólidos pulverulentos de color beige (2,89 g, rendimiento: 56%). RMN de ^1H (D_2O , 400 MHz) δ : 0,91 (t, J = 7,4 Hz, 36H, CH_3), 1,27-1,36 (m, 24H, CH_2), 1,57-1,65 (m, 24H, CH_2), 3,16 (t, J = 8,5 Hz, 24H, CH_2). IR (perla de KBr): 3435 a, 2962 mi, 2874 i, 1635 d, 1476 i, 1386 m, 1287 i, 1154 mi, 1118 i, 967 mi, 874 mi, 822 d, 742 d, 591 i cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{109}\text{W}_3\text{N}_3\text{O}_{20}\text{S}_2$: C 34,65, H 6,60, N 2,53; Hallado: C 35,40, H 6,98, N 2,51%.

Experimentos de blanqueado

65 Las siguientes formulaciones se usaron en los experimentos con peróxido de hidrógeno y/o un compuesto peroxo de metal de transición/catalizador de metal de transición. La cantidad entre paréntesis al lado del porcentaje dado para un componente particular en la formulación es la cantidad del componente calculada para dosificar la disolución de lavado acuosa.

ES 2 314 874 T3

Formulación sólida A

5	NaLAS (tensioactivo)	21% (0,42 g/l)
	Tensioactivo catiónico	0,7% (0,014 g/l)
	Zeolita, coadyuvante de detergencia	0,2 % (0,004 g/l)
10	Silicato de sodio	7% (0,14 g/l)
	Sodio-STP	13% (0,26 g/l)
	Sulfato de sodio	34% (0,68 g/l)
15	Carbonato de sodio	15% (0,3 g/l)
	Comp. menores (fluorescente, polímero anti redeposición, colorante)	> 1%
20	Agua	6,9%

Formulación sólida B

25	NaLAS	8,14 % (0,4 g/l)
	7EO no iónico	6,36 % (0,32 g/l)
30	Jabón	1% (0,05 g/l)
	Ácido graso al 0,65%	0,65% (0,032 g/l)
	Copolímero CP5	1,2% (0,6 g/l)
35	Zeolita A24	19,2% (0,95 g/l)
	Carbonato de Na	16,9% (0,85 g/l)
	Sulfato de Na	18,7 % (0,94 g/l)
40	Disilicato de Na	3,2% 0,16 g/l)
	Ácido cítrico	2,45 % (0,12 g/l)
45	Secuestrante	1,04 (0,063 g/l)
	Comp. menores: fluorescente y antiespuma	-

50 Formulación de detergente líquido (LDF)

55	9EO no iónico	4,50% (0,36 g/l)
	Ácido graso 5908	1,25% (0,11 g/l)
	Ácido LAS	4,50% (0,36 g/l)
	3EO SLES	4,50% (0,36 g/l)
60	Disolución de NaOH (50%)	1,08% (0,086 g/l)
	Ácido bórico (100%)	0,65% (0,052 g/l)
	Sorbitol (70%)	3,35% (0,27 g/l)
65	Sal sódica del ácido xilensulfónico (hidrotropo)	1,50% (0,075 g/l)
	Agua	78,63%

ES 2 314 874 T3

Las formulaciones se disolvieron inicialmente en agua en las siguientes cantidades: Formulación sólida A: 2g/l en una dureza del agua de 6 FH, Formulación sólida B: 5 g/l en una dureza de 19 FH, y Formulación de Detergente Líquido: 8 g/l en una dureza de 27 FH.

Los resultados del blanqueado se obtuvieron para las manchas respectivas con el compuesto peroxo del metal de transición o el complejo de metal de transición comparativo en una disolución acuosa de la formulación sólida A, formulación sólida B o formulación de detergente líquido durante 30 minutos a 30°C en una botella que contenía 25 ml de la disolución de lavado. Los experimentos de control se llevaron a cabo como se indica en las tablas que se encuentran a continuación.

Tras los lavados, se aclaró la tela con agua y a posteriormente se secó a 30°C y se midió el cambio de color inmediatamente tras secar durante 3 horas a 45°C con un escáner Linotype-Hell (ex Linotype). El cambio en el color (que incluye el blanqueado) se expresa típicamente como el valor ΔE . El valor de ΔE puede expresarse de dos maneras diferentes, una llamada ΔE_{AW-B} que es la diferencia entre una tela manchada, lavada y una tela blanca sin manchas. Para estas medidas, cuanto más bajo es el valor de ΔE_{AW-B} , más limpia está la tela. Como alternativa, ΔE puede expresarse como la diferencia entre una tela manchada, antes del lavado, y tras el lavado (ΔE_{AW-BW}). En este caso, a mayor diferencia de color, más limpia estará la tela (un ΔE_{AW-BW} más alto significa una tela más limpia). La diferencia de color medida (ΔE_{AW-BW}) entre la tela lavada y la tela sin lavar se define de la siguiente manera:

$$\Delta E_{AW-BW} = \left[(\Delta L_{AW-BW})^2 + (\Delta a_{AW-BW})^2 + (\Delta b_{AW-BW})^2 \right]^{1/2}$$

en la que ΔL_{AW-BW} es una medida para la diferencia en la oscuridad entre la tela de prueba lavada y sin lavar; Δa_{AW-BW} y Δb_{AW-BW} son medidas para la diferencia del rojo y el amarillo respectivamente entre ambas telas. Con respecto a esta técnica de medición del color, se hace referencia a la Commission International de l'Eclairage (CIE); Recomendación sobre Espacios de Colores Uniformes, ecuaciones de diferencia de colores, términos psicométricos de colores, suplemento N° 2 de la Publicación CIE, N° 15, Colormetry, Bureau Central de la CIE, París 1978. Los resultados se muestran a continuación en las tablas y se enumeran. En las tablas siguientes el efecto de blanqueado se expresa en la forma de un índice de eliminación de manchas (SRI): $SRI = 100 - \Delta E_{AW-B}$.

Resultados en el modo aire

Resultados del blanqueado sobre algodón manchado de aceite tomate.

Compuesto	SRI en B	SRI en LDF	SRI en A
Complejo 1	84,6	90,2	91,3
Mo-3A Bu ₄ N ⁺	88,1	90,4	88,2
W-3 Bu ₄ N ⁺	84,7	85,5	84,5
Control (no Cat.)	74,8	74,6	76,3

ES 2 314 874 T3

Resultados en el Modo Peróxido

Resultados del blanqueador sobre mancha de aceite curry

Compuesto	SRI en B H ₂ O ₂ 1 mM	SRI en LDF H ₂ O ₂ 10 mM	SRI en A H ₂ O ₂ 10 mM
Complejo 1	67,56	63,54	60,31
Mo-3A Bu ₄ N ⁺	51,55	45,98	43,55
Control (no Cat.)	45,63	43,45	38,53
Compuesto	SRI en B H ₂ O ₂ 1 mM	SRI en LDF H ₂ O ₂ 10 mM	SRI en A H ₂ O ₂ 10 mM
Complejo 1	63,7	60,5	54,1
Mo-3A Bu ₄ N ⁺	47,1	42,9	35,0
Control (no Cat.)	40,4	33,9	34,0

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende:

(i) entre 0,0001 y 5% en peso de un compuesto V peroxo de metal de transición que tiene entre dos y siete iones de metales de transición seleccionados de átomos de molibdeno, tungsteno y vanadio, al menos dos iones de metales de transición unidos por medio de un puente que tiene un átomo de azufre en el mismo;

(ii) 1,5 hasta 60% en peso de un tensioactivo; y,

(iii) coadyuvantes de equilibrio y materiales vehículo hasta 100% en peso.

2. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 1, en la que la composición comprende un compuesto peroxo de molibdeno.

3. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 2, en la que el compuesto peroxo de molibdeno tiene entre dos y cinco iones Mo.

4. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 3, en la que el compuesto peroxo de molibdeno es un trímero de molibdeno.

5. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el peroxo de metal de transición tiene un catión seleccionado del grupo constituido por: un metal alcalino, un compuesto de amonio cuaternario, un nitrilo catiónico y un tensioactivo catiónico.

6. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 5, en la que el peroxo de metal de transición tiene un catión seleccionado de un tensioactivo catiónico.

7. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de tratamiento para el lavado de ropa es una composición detergente granulada para el lavado de ropa.

8. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de tratamiento para el lavado de ropa es una composición detergente líquida.

9. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición blanqueadora comprende un coadyuvante de detergencia en el intervalo de desde 5 hasta 80% en peso.

10. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto V peroxo de metal de transición es un compuesto oxo V peroxo de metal de transición.

11. Una composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 10, en la que el compuesto peroxo de metal de transición se selecciona del grupo constituido por: $[(\mu_3\text{-SO}_4)_2-(\mu_3\text{-O})_2-(\mu_2\text{-O})_7\text{-Mo}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_4\text{Mo}_2\text{O}_2]^{4-}$, $[(\mu_3\text{-SO}_4)_2-(\mu_3\text{-O})_2-(\mu_2\text{-O})_7\text{-W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_4\text{W}_2\text{O}_2]$, y $[(\mu_3\text{-SO}_4)-(\mu_2\text{-HSO}_4)-(\mu_3\text{-O})-(\mu_2\text{-O})_2\text{-Mo}_3\text{O}_3(\text{O}_2)_3]$, $[(\mu_3\text{-SO}_4)-(\mu_2\text{-HSO}_4)-(\mu_3\text{-O})-(\mu_2\text{-O})_2\text{-W}_3\text{O}_3(\text{O}_2)_3]^{3-}$, en la que el compuesto peroxo de metal de transición está en la forma de una sal con un catión.

12. El uso de una composición blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para someter un textil a un procedimiento de blanqueado, que comprende las siguientes etapas:

(i) tratar un textil con la composición blanqueadora en un medio acuoso, en el que el medio acuoso comprende la proporción de entre $1\ \mu\text{M}$ y $50\ \mu\text{M}$ de un compuesto peroxo de metal de transición y tiene un pH en el intervalo desde 4 hasta 13; y

(ii) aclarar el textil con agua; y,

(iii) secar el textil.

13. Un licor de lavado acuoso que comprende la composición de tratamiento para el lavado de ropa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el compuesto peroxo de metal de transición está presente en el intervalo desde $1\ \mu\text{M}$ hasta $50\ \mu\text{M}$ y el nivel de tensioactivo presente en el licor de lavado está entre 0,05 y 5 g/l.