



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 983**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05000385 .4**

86 Fecha de presentación : **11.01.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1557457**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2005**

54 Título: **Utilización de compuestos complejos con metales de transición como catalizadores del blanqueo en agentes de lavado y limpieza.**

30 Prioridad: **24.01.2004 DE 10 2004 003 710**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Reinhardt, Gerd y
Jonas, Ekaterina**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 295 983 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

Utilización de compuestos complejos con metales de transición como catalizadores del blanqueo en agentes de lavado y limpieza.

El presente invento se refiere a la utilización de determinados ligandos de ciclamos macrocíclicos no puenteados, así como de sus compuestos complejos con metales de transición, al efectuar el blanqueo de manchas en colores tanto en materiales textiles como también en superficies duras, así como a agentes de lavado y de limpieza, que contienen tales compuestos complejos.

Ciertos compuestos peroxigenados inorgánicos, en particular peróxido de hidrógeno y compuestos peroxigenados sólidos, que se disuelven en agua mediando liberación de peróxido de hidrógeno, tales como perborato de sodio y carbonato de sodio-perhidrato, se utilizan desde hace mucho tiempo como agentes de oxidación con finalidades de desinfección y blanqueo. El efecto de oxidación de estas sustancias depende en soluciones diluidas en gran manera de la temperatura; así, por ejemplo, con H_2O_2 o con un perborato en baños de tratamiento de blanqueo alcalinos, tan sólo a unas temperaturas situadas por encima de aproximadamente $80^\circ C$ se consigue un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles sucios.

A unas temperaturas más bajas, el efecto de oxidación de los compuestos peroxigenados inorgánicos se puede mejorar mediante una adición de unos denominados agentes activadores del blanqueo. Para esto, en el pasado se elaboraron numerosas propuestas, sobre todo a partir de las clases de sustancias de los compuestos N- o O-acíclicos, por ejemplo alquilendiaminas aciladas múltiples veces, en particular tetraacetil-glicol-urilo, caprolactamas aciladas en N tales como benzoil-caprolactama, acetil-caprolactama, nonanoil-caprolactama, hidantoinas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, diceto-piperazinas, sulfuril-amidas y cianuratos, además anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico y anhídridos de ácido maleico sustituidos, ésteres de ácidos carboxílicos, y derivados acilados de azúcares, tales como pentaacetil-glucosa. Por medio de una adición de estas sustancias, se puede aumentar el efecto de blanqueo de soluciones acuosas de peróxidos de una manera tan amplia que ya a unas temperaturas situadas en torno a $60^\circ C$ aparecen en lo esencial los mismos efectos que con la solución de peróxido a solas a $95^\circ C$.

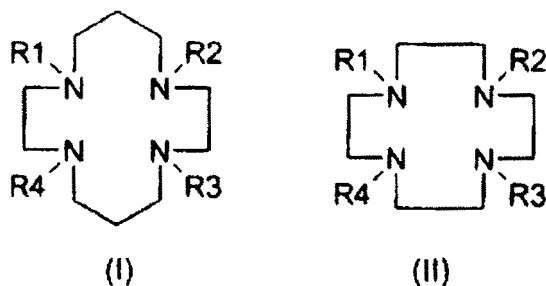
En la búsqueda de procedimientos de lavado y blanqueo que sean ahorrativos de energía, en los últimos años están ganando importancia unas temperaturas de utilización situadas manifiestamente por debajo de $60^\circ C$, en particular de desde por debajo de $45^\circ C$ hasta valores inferiores, para llegar a la temperatura del agua fría. A estas bajas temperaturas, el efecto de los agentes activadores hasta ahora conocidos se reduce por lo general de una manera reconocible. Por lo tanto, no han faltado esfuerzos a fin de desarrollar para este intervalo de temperaturas unos sistemas de blanqueo más eficaces, sin que hasta hoy en día se haya podido consignar ningún éxito convincente.

Un enfoque de partida para esto se establece mediante el empleo de sales de metales de transición y de sus compuestos complejos, tal como por ejemplo se describen en los documentos de patentes europeas EP 0.237.111, EP 0.272.030, EP 0.306.089, EP 0.392.592 o EP 0.443.651. Además, en el documento de solicitud de patente internacional WO 97/07191 se proponen compuestos complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio y molibdeno con ligandos del tipo de Salen como catalizadores para compuestos peroxigenados en soluciones de limpieza para superficies duras.

Un gran número de compuestos complejos con ligandos macrocíclicos que contienen N se han descrito en la bibliografía en los últimos años como catalizadores del blanqueo. Así, en el documento EP 0.439.387 se reivindican compuestos complejos con metales binucleares con ligandos, obtenidos por reacción de un dialdehído con poliaminas primarias, como compuestos portadores de oxígeno.

Los documentos EP 0.458.397 y '398. describen la utilización de compuestos complejos con manganeso de la fórmula general $[L_nMn_mX_p]^Z Y_q$, comprendiendo L ligandos macrocíclicos que contienen N. Se describen en particular ligandos sobre la base de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triaza-ciclononano (Me_3TACN) y sus derivados. Compuestos del tipo $[LMn(OR)_3]$ Y se describen en el documento EP 0.544.519, entrando en consideración como ligandos, en particular, $TACN$, Me_3TACN , 1,5,9-trimetil-1,5,9-triaza-ciclododecano. Compuestos complejos con metales de transición que tienen ligandos rígidos, en particular compuestos macrocíclicos que contienen N, puenteados de un modo rígido, con por lo menos 3 átomos de donantes, de los cuales 2 forman una cabeza de puente, se describen detalladamente en el documento WO 1998/039.098 como catalizadores de la oxidación. Ejemplos de los ligandos son 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano (bciclam) y 5-N-octil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano. En el documento WO 2001/048.298 se describen correspondientes ligandos puenteados para el blanqueo con oxígeno del aire. Resulta problemático en los casos de estos ligandos, sin embargo, su costosa preparación, que procede en particular de la introducción del puente en la molécula. Como consecuencia de ello, los rendimientos totales de las síntesis no son muy altos.

Similares compuestos complejos con metales, que se basan en ligandos macrocíclicos no puenteados, se reivindican en el documento WO 2000/012 808 como (en inglés) "aerial bleaching systems" [sistemas de blanqueo aéreo] para el empleo en agentes de lavado y limpieza. En el gran número de los ligandos potenciales enumerados se encuentran también ligandos de ciclam y ligandos de cicleno de las fórmulas generales (I) y (II):



5 pudiendo los grupos R1-R4 representar hidrógeno, grupos alquilo, arilo o heteroarilo o respectivamente grupos puen-
teadores externos o respectivamente internos. No se entra en más detalles acerca de esta clase de compuestos ni en la
15 memoria descriptiva ni en los ejemplos.

De un modo correspondiente a los datos que allí se dan, estos compuestos se emplean expresamente sólo en
aquellos sistemas de lavado y limpieza que están exentos de peróxido de hidrógeno y de otros compuestos peroxídicos.

20 De modo sorprendente, se encontró por fin que determinados compuestos dentro de los grupos de los ciclamos y
ciclenos (I) y (II) se pueden emplear también en agentes de lavado y limpieza que contienen peróxido de hidrógeno y
otros compuestos peroxídicos, y presentan manifiestas ventajas en lo que se refiere a la capacidad de blanqueo.

El presente invento tiene como meta el mejoramiento de los efectos de oxidación y blanqueo de agentes de lavado
25 y limpieza a unas bajas temperaturas, situadas por debajo de 80°C, en particular en el intervalo de temperaturas de
aproximadamente 20°C a 45°C.

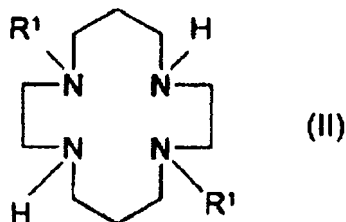
Es objeto del invento la utilización de compuestos complejos con metales de transición, de la fórmula (I)



representando

35 M un átomo de metal tomado entre el conjunto formado por Mn y Fe,

L un ligando de la fórmula general (II),



representando R¹ un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o bencilo,

50 significando X e Y un ligando neutro o aniónico tomado entre el conjunto formado por CH₃CN, cloruro, bromuro,
nitrate, perclorato, sulfato, citrato, hexafluorofosfato, trifluorometanosulfonato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, o
aniones de ácidos orgánicos con C₁-C₂₂ átomos de carbono,

y significando n y m en cada caso un número de 0 a 4,

55 como catalizador del blanqueo en agentes de lavado y limpieza.

Se utilizan preferentemente unos compuestos complejos con unos átomos centrales de metales de transición en las
60 etapas de oxidación +2, +3 o +4.

Estos compuestos complejos con metales de transición, de la fórmula (I), se emplean en agentes de lavado y
limpieza, en particular en el lavado de materiales textiles y en agentes de limpieza para superficies duras, en particular
para vajillas, y en soluciones para el blanqueo de manchas en colores. Esto se realiza, por una parte, en presencia de
peróxido de hidrógeno, de compuestos que ponen en libertad peróxido de hidrógeno o de un compuesto peroxigenado.
65 Por otro lado, los compuestos complejos, sin embargo, pueden ser activados también mediante el oxígeno del aire, sin
que sea necesaria la adición de un peroxo compuesto.

ES 2 295 983 T3

Compuestos complejos con hierro o manganeso de ciclam o tetraalquil-ciclam conformes al invento, ya se han descrito en la bibliografía. Así, el *cis*-(1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano)-dicloro-cloruro de hierro (III) y el *trans*-(1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano)-dicloro-cloruro de hierro (III) son caracterizados en la cita de J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, 3459-3463. Ciertos derivados de manganeso del tetrametil-ciclam (tmc) se describen p.ej. en Inorg. Chem. 2001, 40, 5722-5726. El $\text{Fe}(\text{tmc})(\text{OTf})_2$ se describe en Science, 2003, 299, 1037-1039 como compuesto precursor para el $[\text{FeO}(\text{tmc})(\text{NCCH}_3)](\text{OTf})_2$. La síntesis de un ciclam se describe, entre otros documentos, en el WO 1997/049691. Ninguna de estas citas bibliográficas proporciona indicaciones acerca del empleo de estos compuestos como agentes de blanqueo en agentes de lavado y limpieza.

Son especialmente preferidos compuestos complejos con los siguientes ligandos: 1,8-dimetil-ciclam, 1,8-dietil-ciclam y 1,8-dibencil-ciclam.

Los ligandos (IV) y (V) se pueden preparar según J. Kotter y colaboradores, Collect. Czech. Chem. Commun., 2000, 65, 243-266, o según R. Tripier y colaboradores Chem. Commun., 2001, 2728-2729.

Para la activación de los compuestos complejos entran en cuestión compuestos peroxigenados o bien oxígeno del aire. Como compuesto peroxigenado entran en cuestión, en primer término, peróxido de hidrógeno, perboratos de metales alcalinos monohidratos o respectivamente tetrahidratos y/o percarbonatos de metales alcalinos, siendo sodio el metal alcalino preferido. Junto a esto, sin embargo, se pueden utilizar también peroxo-sulfatos de metales alcalinos o de amonio tales como p.ej. peroxo-monosulfato de potasio (conocido técnicamente como: Caroat[®] u Oxone[®]). La concentración de los agentes de oxidación inorgánicos en la formulación global de los agentes de lavado y limpieza es de 2-90%, de manera preferida de 5-60%.

Como compuestos peroxigenados entran en cuestión también agentes de oxidación constituidos sobre una base orgánica. Entre ellos, se cuentan todos los ácidos peroxicarboxílicos conocidos, p.ej. ácido monoperoxiftálico, ácido peracético, ácido dodecano-diperoxí-carboxílico, ácidos ftalimido-peroxi-carboxílicos, tales como PAP y sistemas afines, o ácidos amido-percarboxílicos.

Las cantidades empleadas de compuestos peroxigenados se escogen por lo general de tal manera que en las soluciones de los agentes de lavado y limpieza estén presentes entre 10 ppm y 10% de oxígeno activo, de manera preferida entre 50 ppm y 5.000 ppm de oxígeno activo. También la cantidad utilizada del compuesto complejo reforzador del blanqueo depende de la finalidad de la utilización. Según sea el deseado grado de activación, éste se utiliza en una cantidad de 0,01 mmol a 25 mmol, de manera preferida de 0,1 mmol a 2 mmol, del compuesto complejo por cada mol de compuesto peroxigenado, pero en casos especiales estos límites pueden ser traspasados también hacia valores superiores o hacia valores inferiores. En agentes de lavado y limpieza está contenido de manera preferida de 0,0025 a 1% en peso, en particular de 0,01 a 0,5% en peso, del compuesto complejo reforzador de blanqueo que arriba se ha definido.

Junto a los compuestos complejos con hierro o manganeso conformes al invento, peróxido de hidrógeno y persales, se pueden emplear otros catalizadores del blanqueo o agentes activadores del blanqueo, con el fin de ampliar el espectro de efectos de los sistemas de blanqueo conformes al invento y aumentar la eficiencia, en particular, en lo que se refiere al efecto aniquilador de gérmenes (desinfección).

Adicionalmente a los compuestos complejos empleados conformes al invento, se pueden emplear convencionales agentes activadores del blanqueo, es decir compuestos que en condiciones de perhidrólisis ponen en libertad ácidos peroxo-carboxílicos. Son apropiados los usuales agentes activadores del blanqueo que contienen grupos O- y/o N-acilo. Se prefieren alquilendiaminas múltiplemente aciladas, en particular tetraacetil-etilendiamina (TAED), glicol-urilos acilados, en particular tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), fenil-sulfonatos acilados, en particular nonanoil- o isononanoil-oxi-benceno-sulfonato (NOBS o respectivamente ISONOBS) o sus amido derivados, alcoholes plurivalentes acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidro-furano así como sorbita y manita acetiladas, y derivados acilados de azúcares, en particular pentaacetil-glucosa (PAG), pentaacetil-fructosa, tetraacetil-xilosa y octaacetil-lactosa, así como glucamina y gluconolactona acetiladas, eventualmente alquiladas en N. Además, son apropiados para esta finalidad de empleo ciertos nitrilo-ques de cadena abierta o cíclicos. También se pueden emplear las combinaciones de agentes activadores de blanqueo convencionales, conocidas a partir de la solicitud de patente alemana DE 44.43.177. Además, pueden pasar a utilizarse benzoil-caprolactama o acetil-caprolactama. Adicionalmente, se pueden emplear también combinaciones de los compuestos complejos conformes al invento con otros compuestos complejos con metales.

El concepto del blanqueo abarca en el presente contexto tanto el blanqueo de una mancha que se encuentra sobre la superficie de un material textil como también el blanqueo de una mancha desprendida desde la superficie textil, que se encuentra en el baño de tratamiento de lavado. Para el blanqueo de manchas sobre superficies duras, es válido oportunamente lo mismo. Otras aplicaciones potenciales se encuentran en el sector de los cuidados personales (en inglés Personal Care) p.ej. en el caso del blanqueo de pelos y para el mejoramiento de la actividad de agentes limpiadores de dentaduras. Por lo demás, los compuestos complejos con metales descritos encuentran utilización en lavanderías industriales, en el blanqueo de madera y papel, en el blanqueo de algodón y en agentes desinfectantes.

ES 2 295 983 T3

Además, el invento se refiere a un procedimiento para la limpieza de materiales textiles así como también de superficies duras, en particular de vajillas, mediando empleo de los mencionados compuestos complejos en común con compuestos peroxigenados en una solución acuosa, que eventualmente contiene otros componentes de agentes de lavado o respectivamente de limpieza, así como agentes de lavado y agentes de limpieza para superficies duras, en particular agentes de limpieza para vajillas, siendo preferidos los destinados a su empleo en procedimientos mecánicos, que contienen tales compuestos complejos.

La utilización conforme al invento consiste en lo esencial, en el caso de superficies duras impurificadas con manchas en colores, o respectivamente en el caso de materiales textiles sucios, en proporcionar unas condiciones en las cuales puedan reaccionar entre sí un agente de oxidación peroxídico y el compuesto complejo, con la meta de obtener productos derivados consiguientes que actúan oxidando de una manera más fuerte. Tales condiciones se presentan en particular cuando los participantes en la reacción se encuentran unos con otros en una solución acuosa. Esto puede realizarse mediando adición por separado del compuesto peroxigenado y del compuesto complejo a la solución acuosa del agente de lavado y limpieza. Sin embargo, de una manera especialmente ventajosa, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo mediando utilización de un agente de lavado o respectivamente de un agente de limpieza para superficies duras, que contiene el compuesto complejo y eventualmente un agente oxidante con un contenido de peroxígeno. El compuesto peroxigenado se puede añadir a la solución también por separado como tal sustancia o como una solución o suspensión preferiblemente acuosa, cuando se utiliza un agente de lavado y limpieza que está libre de peroxígeno.

Los agentes de lavado y limpieza, que se pueden presentar como granulados, como materiales sólidos en forma de polvos o tabletas, como otros cuerpos moldeados, o como soluciones o suspensiones homogéneas, aparte del compuesto complejo metálico reforzador del blanqueo, que se ha mencionado, puede contener en principio todas las sustancias ingredientes conocidas y que son usuales en tales agentes. Los agentes pueden contener en particular sustancias mejoradoras de detergencia (en inglés builder), agentes tensioactivos con actividad superficial, compuestos peroxigenados, agentes activadores adicionales peroxigenados o perácidos orgánicos, disolventes orgánicos miscibles con agua, agentes secuestrantes, enzimas así como aditivos especiales con un efecto protector del color o de las fibras.

Son posibles otras sustancias auxiliares tales como electrólitos, agentes reguladores del pH, agentes inhibidores de la corrosión de la plata y agentes reguladores de la espuma, así como colorantes y perfumes.

Un agente de limpieza conforme al invento para superficies duras, puede contener, además de esto, componentes que actúan abrasivamente, en particular polvos finos de cuarzo, aserrines de madera, polvos finos de materiales sintéticos, gredas y microesferas de vidrio, así como sus mezclas. Las sustancias abrasivas están contenidas en los agentes de limpieza en una proporción que preferiblemente no está por encima de 20% en peso, en particular de 5 a 15% en peso.

Los agentes de lavado y limpieza pueden contener uno o varios agentes tensioactivos, entrando en cuestión en particular agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también agentes tensioactivos catiónicos, iónicos híbridos y anfóteros. Tales agentes tensioactivos están contenidos en los agentes de lavado conformes al invento en unas proporciones cuantitativas de preferiblemente 1 a 50% en peso, en particular de 3 a 30% en peso, al contrario de lo cual en agentes de limpieza para superficies duras están contenidas normalmente unas menores proporciones, es decir unas cantidades hasta de 20% en peso, en particular hasta de 10% en peso y preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5% en peso. En los agentes de limpieza destinados a su empleo en procedimientos mecánicos de lavado de vajillas se emplean normalmente compuestos pobres en espuma.

Apropiados agentes tensioactivos aniónicos son en particular jabones y los que contienen grupos de sulfatos o sulfonatos. Como agentes tensioactivos del tipo de sulfonatos entran en consideración de manera preferida (alquil de C₉-C₁₃)-benceno-sulfonatos, olefina-sulfonatos, es decir mezclas de alqueno- e hidroxialcano-sulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas con un doble enlace situado en un extremo o en el interior, por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y por subsiguiente hidrólisis en condiciones alcalinas o ácidas de los productos de sulfonación. Son apropiados también los alcano-sulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo por sulfocloración o sulfoxidación con subsiguiente hidrólisis o respectivamente neutralización. Son apropiados también los ésteres de alfa-sulfo-ácidos grasos (éster-sulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos sulfonados en alfa de los ácidos grasos de coco, de pepita de palma o de sebo hidrogenados, que se preparan por sulfonación de los ésteres metílicos de ácidos grasos de origen vegetal y/o animal con 8 a 20 átomos de C en la molécula de un ácido graso y por una subsiguiente neutralización para dar mono-sales solubles en agua.

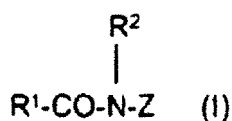
Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados son ésteres de glicerol con ácidos grasos sulfonados, que constituyen mono-, di- y tri-ésteres así como sus mezclas. Como alqu(en)il-sulfatos se prefieren las sales de metales alcalinos y en particular las sales de sodio de los semiésteres con ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo los procedentes de alcohol de grasa de coco, de alcohol de grasa de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico, o de los oxo-alcoholes de C₈-C₂₀ y de los semiésteres de alcoholes secundarios con esta longitud de cadena. Se prefieren además los alqu(en)il-sulfatos con la longitud de cadena mencionada, que contienen un radical alquilo lineal sintético, preparado sobre una base petroquímica. También los 2,3-alquil-sulfatos son agentes tensioactivos aniónicos apropiados. Son apropiados también los monoésteres con ácido sulfúrico de los alcoholes lineales o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes de C₉-C₁₁ ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE.

A los preferidos agentes tensioactivos aniónicos pertenecen también las sales de los ácidos alquil-sulfo-succínicos, que se designan también como sulfo-succinatos o ésteres de ácido sulfo-succínico, y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfo-succínico con alcoholes, preferiblemente con alcoholes grasos y en particular con alcoholes grasos etoxilados. Los sulfo-succinatos preferidos contienen radicales de alcoholes grasos de C₈-C₁₈ o mezclas de éstos.
 5 Como otros agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración derivados con ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo de N-metil-aurina (tauridas) y/o de N-metil-glicina (sarcosinatos). Como otros agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración en particular jabones, por ejemplo en unas proporciones de 0,2 a 5% en peso. Son apropiados en particular jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcido hidrogenado y ácido behénico, así como en particular mezclas de jabones que se derivan en particular de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de pepita de palma o de sebo.

Los agentes tensioactivos aniónicos, inclusive los jabones, se pueden presentar en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o tri-etanol-amina.
 15 Preferiblemente, los agentes tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio. Los agentes tensioactivos aniónicos están contenidos en los agentes de lavado conformes al invento de manera preferida en unas proporciones de 0,5 a 10% en peso y en particular en unas proporciones de 5 a 25% en peso.

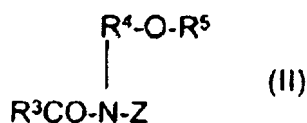
Como agentes tensioactivos no iónicos se emplean de manera preferida alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, que tienen preferiblemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por cada mol de alcohol, en los cuales el radical de alcohol puede ser lineal o de manera preferida puede estar ramificado con metilo en posición 2, o respectivamente puede contener en mezcla radicales lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan usualmente en radicales de oxo-alcoholes. En particular son preferidos sin embargo los compuestos etoxilados de alcoholes con radicales lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, p.ej. de los coco, palma, grasa de sebo u alcohol olefílico, y en promedio con 2 a 8 OE por cada mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo los alcoholes de C₁₂-C₁₄ con 3 OE o 4 OE, los alcoholes de C₉-C₁₁ con 7 OE, los alcoholes de C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, los alcoholes de C₁₂-C₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de un alcohol de C₁₂-C₁₄
 25 con 3 OE y de un alcohol de C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los indicados grados de etoxilación constituyen unos valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Los preferidos compuestos etoxilados de alcoholes presentan una distribución estrechada de homólogos (en inglés, narrow range ethoxylates, NRE). De modo adicional a estos agentes tensioactivos no iónicos, se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ellos son alcoholes grasos (de sebo) con 14 OE, 16 OE, 25 OE, 30 OE ó 40 OE.
 30 OE.

Entre los agentes tensioactivos no iónicos se cuentan también los alquil-glicósidos de la fórmula RO(G)_x, en la que R significa un radical alifático con 8 a 22, preferiblemente con 12 a 18 átomos de C, primario, lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en posición 2, y G representa una unidad de glicosa con 5 ó 6 átomos de C, preferiblemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica una distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número arbitrario, -que como magnitud que se ha de determinar analíticamente puede adoptar también valores fraccionarios- entre 1 y 10, preferiblemente x se encuentra situado entre 1,2 y 1,4. Son apropiadas asimismo las amidas de polihidroxi-ácidos grasos de la fórmula (I),
 40



en la que el radical R¹-CO representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un radical polihidroxi-alquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y con 3 a 10 grupos hidroxilo. Preferiblemente, las amidas de polihidroxi-ácidos grasos se derivan de azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, en particular de la glucosa.
 50

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxi-grasos pertenecen también los compuestos de la fórmula (II)
 55



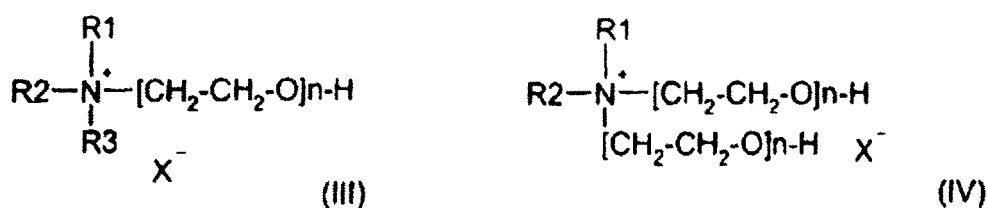
en la que R³ significa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 21 átomos de carbono, R⁴ significa un radical alqueno lineal, ramificado o cíclico, o un radical arileno con 6 a 8 átomos de carbono y R⁵ representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un radical arilo o un radical oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los radicales alquilo de C₁-C₄ o fenilo y [Z] representa un radical polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con por lo menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente
 60

etoxilados o propoxilados, de este radical. [Z] se obtiene también aquí preferiblemente por aminación en condiciones reductoras de un azúcar tal como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-aliloxi se pueden transformar entonces, por ejemplo, por reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos, en presencia de un alcóxido como catalizador, en las deseadas amidas de polihidroxi-ácidos grasos.

Una clase adicional de agentes tensioactivos no iónicos empleados de manera preferente, que se emplean o bien como único agente tensioactivo no iónico o en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos, en particular en común con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquil-glicósidos, son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, de manera preferida etoxilados o etoxilados y propoxilados, de manera preferida con 1 a 4 átomos de carbono de la cadena de alquilo, en particular un éster metílico de ácido graso.

También pueden ser apropiados los agentes tensioactivos del tipo de los óxidos de aminas, por ejemplo óxido de N-alquil de coco-N,N-dimetil-amina y óxido de N-alquil de sebo-N,N-dihidroxi-etilamina, y del tipo de las alcanol-amidas de ácidos grasos.

A partir del gran conjunto de los agentes tensioactivos catiónicos son preferidos especialmente los hidroxialquil-ques de las estructuras generales (III) y (IV)



con los radicales R1, R2, R3 = alquilo de C₁-C₂₂, y n = de 1 a 5.

Como otros agentes tensioactivos entran en consideración los denominados agentes tensioactivos geminales (gemelos). Por este concepto se entienden en general los compuestos que poseen dos grupos hidrófilos por molécula. Estos grupos están separados unos de otros por regla general mediante un denominado espaciador (en inglés "spacer"). Este espaciador es por regla general una cadena de carbonos, que debería ser lo suficientemente larga como para que los grupos hidrófilos tengan una suficiente distancia, con el fin de que puedan actuar independientemente unos de otros. Tales agentes tensioactivos se distinguen por regla general por una concentración micelar crítica desacomodadamente pequeña y por la capacidad de reducir grandemente la tensión superficial del agua. Sin embargo, también se pueden emplear polihidroxi-amidas geminales de ácidos grasos o poli(polihidroxi-amidas de ácidos grasos). Otros tipos de agentes tensioactivos pueden tener estructuras dendrimeras.

Un agente de lavado conforme al invento contiene de modo preferido por lo menos un mejorador de detergencia soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánico y/o inorgánico.

Como materiales mejoradores de detergencia inorgánicos, solubles en agua, entran en consideración en particular silicatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos poliméricos, que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ellos son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrógeno-fosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio, así como las correspondientes sales de potasio o respectivamente mezclas de sales de sodio y de potasio. Como materiales mejoradores de detergencia inorgánicos, dispersables en agua e insolubles en agua, se emplean en particular alumosilicatos de metales alcalinos cristalinos o amorfos en unas proporciones de hasta 50% en peso. Dentro de éstos se prefieren los alumosilicatos de sodio cristalinos en una calidad para agentes de lavado, en particular las zeolitas A, P y eventualmente X, a solas o en mezclas, por ejemplo en forma de un material cristalizado concomitante a base de las zeolitas A y X. Su capacidad de fijación de calcio, que se puede determinar de acuerdo con los datos del documento de patente alemana DE 24.12.837, está situada por regla general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Apropiadas sustancias mejoradoras de detergencia son además silicatos de metales alcalinos cristalinos, que pueden presentarse a solas o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos de metales alcalinos, útiles como sustancias mejoradoras de detergencia, presentan preferiblemente una relación molar del óxido de metal alcalino al SiO₂ situada por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden presentarse en una forma amorfa o cristalina. Preferidos silicatos de metales alcalinos son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos con una relación molar de Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:2,8. Tales silicatos se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0.425.427. Como silicatos cristalinos, que pueden presentarse a solas o en mezcla con silicatos amorfos, se emplean de manera preferida silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general Na₂Si_xO_{2x+1} · Y H₂O, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1, 9 a 4, e y es un número de 0 a 20, y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4. Silicatos estratificados cristalinos, que caen dentro de esta fórmula general, se describen por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0.164.514. Preferidos silicatos estratificados cristalinos son aquellos en los cuales x, en la fórmula general mencionada, adopta los valores de 2 ó 3. En particular son preferidos tanto los α- como también β-disilicatos de sodio (Na₂Si₂O₅ · y H₂O), pudiéndose obtener el β-disilicato de sodio, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento WO 91/08171. Los β-silicatos de sodio con un módulo entre 1,9 y

ES 2 295 983 T3

3,2 se pueden preparar de acuerdo con las solicitudes de patente japonesas JP 04/238.809 o JP 04/260.610. También se pueden emplear silicatos de metales alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, preparados a partir de silicatos amorfos, con la fórmula general arriba mencionada, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma preferida de realización adicional de tales agentes, se emplea un silicato estratificado de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5, se emplean en otra forma preferida de realización adicional. En una forma de ejecución preferida se emplea una composición granular a base de un silicato de metal alcalino y un carbonato de metal alcalino, tal como es obtenible en el comercio por ejemplo bajo el nombre de Nabion®. En el caso de que esté presente como sustancia mejoradora de detergencia adicional también un alumosilicato de metal alcalino, en particular una zeolita, la relación ponderal de alumosilicato a silicato, en cada caso referida a sustancias activas anhidras, es de manera preferida de 1:10 a 10:1. En agentes, que contienen silicatos de metales alcalinos tanto amorfos como también cristalinos, la relación de pesos de silicato de metal alcalino amorfo a silicato de metal alcalino cristalino es de manera preferida de 1:2 a 2:1 y en particular de 1:1 a 2:1.

Tales sustancias mejoradoras de detergencia están contenidas en los agentes conformes al invento, de manera preferida, en unas proporciones hasta de 60% en peso, en particular de 5 a 40% en peso.

A las sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas solubles en agua pertenecen ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos de azúcares, ácidos amino-policarboxílicos, en particular el ácido metil-glicina-diacético, el ácido nitrilo-triacético y el ácido etilendiamina-tetraacético así como un poli(ácido aspártico).

También se pueden emplear ácidos polifosfónicos, en particular el amino-tris(ácido metilen-fosfónico), el etilendiamina-tetrakis-(ácido metilen-fosfónico) y el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Son preferidos también ciertos ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos accesibles por oxidación de polisacáridos o respectivamente dextrinas, de la solicitud de patente internacional WO 93/16110 o respectivamente de la solicitud de patente internacional WO 92/18542 o del documento de patente europea EP 0 232.202, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y ácidos maleicos poliméricos, y polímeros mixtos de éstos, que también pueden contener pequeñas proporciones de sustancias polimerizables sin ninguna funcionalidad de ácido carboxílico, incorporadas en la polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados está situada por lo general entre 5.000 y 200.000, la de los copolímeros está situada entre 2.000 y 200.000, y de manera preferida es de 50.000 a 120.000, en cada caso referida a los ácidos libres. Un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico especialmente preferido tiene una masa molecular relativa de 50.000 a 100.000. Productos usuales en el comercio son, por ejemplo, los Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la entidad BASF. Son apropiados además ciertos copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico con éteres vinílicos tales como vinil-metil-éteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los cuales la proporción del ácido es por lo menos de 50% en peso. Como sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas solubles en agua se pueden emplear también unos terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales, así como que en calidad de tercer monómero contienen el alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido, o respectivamente una de sus sales, se deriva de un ácido carboxílico de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferiblemente de un ácido monocarboxílico de C₃-C₄, en particular de ácido (met)-acrílico.

El segundo monómero ácido, o respectivamente una de sus sales, puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico de C₄-C₈, siendo especialmente preferido el ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alil-sulfónico, que está sustituido en posición 2 con un radical alquilo o arilo. Tales polímeros se pueden preparar en particular de acuerdo con unos procedimientos que están descritos en los documentos de patentes alemanas DE 42.21.381 y DE 43.00.772 y tienen por lo general una masa molecular relativa comprendida entre 1.000 y 200.000. Otros copolímeros preferidos son los que se describen en las solicitudes de patentes alemanas DE 43.03.320 y DE 44.17.734 y que como monómeros contienen preferiblemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o respectivamente acetato de vinilo.

Las sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas, en particular para la preparación de agentes líquidos, se pueden emplear en forma de soluciones acuosas, preferiblemente en forma de soluciones acuosas al 30 hasta 50% en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales de metales alcalinos. Tales sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas pueden estar contenidas en caso deseado en unas proporciones hasta de 40% en peso, en particular hasta de 25% en peso, y de manera preferida de 1 a 8% en peso. Unas proporciones cercanas al mencionado límite superior se emplean preferiblemente en agentes pastosos o líquidos, que en particular contienen agua.

Como componentes solubles en agua de mejoradores de detergencia en agentes de limpieza conformes al invento para superficies duras, entran en cuestión en principio todos los mejoradores de detergencia usualmente empleados en agentes para la limpieza mecánica de vajillas, por ejemplo los arriba mencionados fosfatos de metales alcalinos. Sus proporciones pueden estar situadas en el margen de hasta 60% en peso, en particular de 5 a 20% en peso, referidas al agente total. Otros posibles componentes de mejoradores de detergencia solubles en agua son, junto a polifosfonatos y fosfonato-alquil-carboxilatos, por ejemplo polímeros orgánicos de origen natural o sintético del tipo arriba expuesto de los policarboxilatos, que actúan como mejoradores de detergencia concomitantes en particular en regiones con aguas duras, y ácidos hidroxí-carboxílicos presentes en la naturaleza, tales como por ejemplo los ácidos mono- y di-hidroxí-succínicos, el ácido alfa-hidroxí-propiónico y el ácido glucónico. A los preferidos componentes de mejoradores de detergencia orgánicos pertenecen las sales del ácido cítrico, en particular un citrato de sodio. Como citrato de sodio entran en cuestión el citrato de trisodio anhidro y preferiblemente el citrato de trisodio dihidrato. El citrato de trisodio dihidrato puede emplearse como polvo fina o groseramente cristalino. Dependiendo del valor de pH ajustado a fin de

ES 2 295 983 T3

cuentas en los agentes de limpieza conformes al invento, pueden presentarse también los ácidos correspondientes a las mencionadas sales mejoradores de detergencia concomitantes.

5 A las enzimas eventualmente contenidas en los agentes conformes al invento, pertenecen proteasas, amilasas, pulu-
lanasas, celulasas, cutinasas y/o lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®],
Maxapem[®], Durazym[®], Purafect[®] OxP, Esperase[®] y/o Savinase[®], amilasas tales como Termamyl[®], Amylase-LT,
Maxamyl[®], Duramyl[®], Purafectel OxAm, celulasas tales como Celluzyme[®], Carezyme[®], K-AC[®] y las celulasas y/o
10 lipasas conocidas a partir de las solicitudes de patentes internacionales WO 96/34108 y WO 96/34092 y/o lipasas
tales como Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®]. Las enzimas utilizadas, tal como las que se describen
por ejemplo en las solicitudes de patentes internacionales WO 92/111347 o WO 94/23005, pueden estar adsorbidas a
sustancias de soporte y/o embebidas en sustancias de envoltura, con el fin de protegerlas contra una desactivación pre-
matura. Ellas están contenidas en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento, de manera preferida, en unas
proporciones hasta de 10% en peso, en particular de 0,05 a 5% en peso, pudiéndose emplear de manera especialmente
preferida las enzimas estabilizadas contra una degradación por oxidación.

15 Preferiblemente, los agentes para la limpieza mecánica de vajillas, conformes al invento, contienen los portadores
de metales alcalinos usuales tales como por ejemplo silicatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos
y/o hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos. Entre los portadores de metales alcalinos usualmente empleados se
cuentan carbonatos, hidrógeno-carbonatos y silicatos de metales alcalinos con una relación molar de SiO₂/M₂O (M
20 = átomo de metal alcalino) de 1:1 a 2,5:1. Los silicatos de metales alcalinos pueden estar contenidos en tal caso
en unas proporciones hasta de 40% en peso, en particular de 3 a 30% en peso, referidas al agente total. El sistema
de portadores de metales alcalinos, empleado de manera preferente en los agentes de limpieza conformes al inven-
to, es una mezcla de carbonato y un hidrógeno-carbonato, preferiblemente el carbonato y el hidrógeno-carbonato
de sodio, que puede estar contenida en una proporción de hasta 50% en peso, de manera preferida de 5 a 40% en
25 peso.

Un objeto adicional del invento es un agente para la limpieza mecánica de vajillas, que contiene de 15 a 65% en
peso, en particular de 20 a 60% en peso, de componentes mejoradores de detergencia solubles en agua, de 5 a 25%
30 en peso, en particular de 8 a 17% en peso, de agentes de blanqueo sobre la base de oxígeno, en cada caso referido
al agente total, y de 0,1 a 1% en peso de uno o varios de los compuestos complejos con metales arriba definidos. Un
agente de este tipo tiene preferiblemente una baja alcalinidad, es decir que su solución tiene un valor del pH de 8 a
11,5, en particular de 9 a 11.

En una forma de realización adicional de los agentes conformes al invento destinados a la limpieza automática de
35 vajilla, están contenidos de 20 a 60% en peso de un mejorador de detergencia orgánico soluble en agua, en particular
un citrato de metal alcalino, de 3 a 20% en peso de un carbonato de metal alcalino y de 3 a 40% en peso de un disilicato
de metal alcalino.

Con el fin de producir una protección contra la corrosión de la plata, se pueden emplear en los agentes para la
40 limpieza de vajillas conformes al invento, unos agentes inhibidores de la corrosión de la plata. Preferidos agentes
protectores contra la corrosión de la plata son sulfuros orgánicos tales como cistina y cisteína, fenoles di- o ter-
valentes, triazoles eventualmente sustituidos con alquilo o arilo tales como benzotriazol, ácido isocianúrico, sales
y/o compuestos complejos de titanio, zirconio, hafnio, molibdeno, vanadio o cerio, así como sales y/o compuestos
complejos de los metales contenidos en los compuestos complejos apropiados conformes al invento con otros ligandos
45 distintos de los preestablecidos en la fórmula (I).

Si los agentes, en el caso de su utilización, forman espuma en grado demasiado fuerte, se les puede añadir además
hasta 6% en peso, de manera preferida de aproximadamente 0,5 a 4% en peso, de un compuesto regulador de la
50 espuma, tomado preferiblemente entre el conjunto que comprende siliconas, parafinas, combinaciones de parafinas y
alcoholes, ácidos silícicos hidrofugados, bis-amidas de ácidos grasos, así como sus mezclas y otros agentes inhibidores
de la espuma conocidos, obtenibles en el comercio. Preferiblemente, los agentes inhibidores de la espuma, en particular
los agentes inhibidores de la espuma que contienen siliconas y/o parafinas, están unidos a una sustancia de soporte
granular, soluble o respectivamente dispersable en agua. En particular, son preferidas en este contexto mezclas de
parafinas y de la bis-estearil-etilendiamida. Otras sustancias ingredientes facultativas en los agentes conformes al
55 invento son por ejemplo aceites esenciales de perfumes.

A los disolventes orgánicos utilizables en los agentes conformes al invento, en particular cuando ellos se presentan
en una forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol
60 y terc.-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los
éteres que se pueden derivar de las mencionadas clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están
presentes en los agentes de limpieza conformes al invento, de manera preferida en una proporción no por encima de
20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso.

Para el ajuste de un valor del pH deseado, que no se establece por sí sólo por la mezcla de los demás componentes,
65 los agentes conformes al invento pueden contener ácidos compatibles con los sistemas y con el medio ambiente, en
particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico,
ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o hidrógeno-sulfatos de
metales alcalinos, o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metales alcalinos. Tales agentes reguladores del

ES 2 295 983 T3

pH están contenidos en los agentes conformes al invento, de manera preferida, en una proporción no superior a 10% en peso, en particular de 0,5 a 6% en peso.

5 Los agentes conformes al invento se presentan en forma de formulaciones pulverulentas, granulares o en forma de tabletas, que se pueden preparar de una manera de por sí conocida, por ejemplo por mezclado, granulación, compactación con rodillos y/o mediante desecación por atomización de los componentes que se pueden cargar térmicamente y por adición a las mezclas de los componentes conformes al invento, entre los cuales se han de contar en particular las enzimas, los agentes de blanqueo y el catalizador del blanqueo. Los agentes conformes al invento en forma de soluciones, que contienen disolventes acuosos u otros usuales, se preparan de una manera especialmente ventajosa por simple mezclado de las sustancias ingredientes, que se pueden añadir como tal sustancia o como una solución a un mezclador automático.

15 Para la preparación de agentes en forma de partículas con una densidad aparente elevada, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, es preferido un procedimiento que comprende una etapa de extrusión, conocido a partir del documento de patente europea EP 0.486.592. Una modalidad de preparación preferida adicional, con ayuda de un procedimiento de granulación, se describe en el documento de patente europea EP 0.642.576. La preparación de agentes conformes al invento en forma de polvos y/o granulados capaces de corrimiento, estables en almacenamiento y que no desprenden polvillo, con unas altas densidades aparentes en el intervalo de 800 a 1.000 g/l, puede efectuarse también mediante el recurso de que, en una primera etapa del procedimiento, los componentes de los mejoradores de detergencia se mezclan con por lo menos una porción de componentes líquidos de las mezclas mediante elevación de la densidad aparente de esta mezcla preliminar, y a continuación, con la mezcla preliminar así obtenida se reúnen -en caso deseado después de una desecación intermedia- los demás componentes del agente, entre ellos el catalizador del blanqueo.

25 Para la preparación de agentes conformes al invento en forma de tabletas se procede preferiblemente de tal manera que todos los componentes se mezclan entre sí en un mezclador y la mezcla se comprime mediante habituales prensas para tabletas, por ejemplo prensas de excéntrica o prensas de cursor circular, con unas presiones de prensado situadas en el intervalo de $200 \cdot 10^5$ Pa a $1.500 \cdot 10^5$ Pa. De esta manera se obtienen sin problemas unas tabletas resistentes a la rotura y a pesar de todo solubles con suficiente rapidez en las condiciones de utilización, con unas resistencias a la flexión situadas normalmente por encima de 150 N. De manera preferida, una tableta producida de tal manera tiene un peso de 1-5 a 40 g, en particular de 20 a 30 g, con un diámetro de 3-5 mm a 40 mm.

35 En aplicaciones líquidas o pastosas, los compuestos complejos conformes al invento pasan a emplearse de manera preferida como una solución acuosa o en una forma microencapsulada. Si ellos se emplean para la finalidad de aprovechar el oxígeno del aire (blanqueo aéreo) se puede prescindir del empleo de peroxo compuestos. Sin embargo, si ellos deben pasar a emplearse en combinación con un peroxo compuesto, p.ej. peróxido de hidrógeno, entonces se recomienda la utilización de un recipiente con cámaras múltiples.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Síntesis de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano - cloruro de manganeso (II) (Cat 1)

45 12,6 g (0,1 mol) de cloruro de manganeso (II) se disolvieron en 100 ml de DMAC. La solución se mezcló con 25,6 g (0,1 mol) de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 5 horas. La suspensión obtenida se enfrió a la temperatura ambiente, el material sólido resultante se separó por filtración, se lavó con 50 ml de DMAC y a continuación se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 37,1 g del compuesto complejo de color gris claro, lo cual corresponde a un rendimiento de 97,0%.

50 Datos analíticos:

Análisis elemental para $C_{14}H_{32}N_4Cl_2Mn$ (382,2 g/mol):

55 Calculado: C 43,9%, H 8,4%, N 14,6%, Cl 18,6%, Mn 14,6%
Encontrado: C 44,1%, H 8,8%, N 14,6%, Cl 18,7%, Mn 13,7%

Ejemplo 2

60 *Síntesis de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano - cloruro de hierro (II) (Cat 2)*

65 12,7 g (0,1 mol) de cloruro de hierro (II) se dispusieron previamente en 100 ml de DMAC y a continuación se mezclaron con 25,6 g (0,1 mol) de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 5 horas. La suspensión obtenida se enfrió a la temperatura ambiente. El material sólido resultante se separó por filtración, se lavó con 50 ml de DMAC y a continuación se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 34,9 g del compuesto complejo de color beige -pardo claro, lo cual corresponde a un rendimiento de 91,0%.

ES 2 295 983 T3

Datos analíticos:

Análisis elemental para $C_{14}H_{32}N_4Cl_2Fe$ (383,1 g/mol):

5	Calculado:	C 43,8%,	H 8,4%,	N 14,6%,	Cl 18,5%,	Fe 14,7%
	Encontrado:	C 43,9%,	H 8,8%,	N 14,5%,	Cl 18,6%,	Fe 14,4%

Ejemplo 3

10 (De comparación)

Síntesis de 1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano - cloruro de manganeso (II) (Cat 3)

15 Bajo nitrógeno se disolvieron 9,0 g (0,072 mol) de cloruro de manganeso (II) en 100 ml de DMAC. La solución se mezcló con 14,4 g (0,072 mol) de 1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 5 horas y a continuación se enfrió a la temperatura ambiente. El precipitado resultante se separó por filtración, se lavó con 50 ml de DMAC y a continuación se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 22,9 g del compuesto complejo de color gris claro, lo cual corresponde a un rendimiento de 97,5%.

20 Datos analíticos:

Análisis elemental para $C_{10}H_{24}N_4MnCl_2$ (326,0 g/mol):

25	Calculado:	C 36,8%,	H 7,4%,	N 17,2%,	Cl 21,8%,	Mn 16,8%
	Encontrado:	C 37,1%,	H 7,4%,	N 16,5%,	Cl 20,7%,	Mn 16,1%

Ejemplo 4

30 *Síntesis de 1,8-dimetil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano - cloruro de manganeso (II) tetrafenilborato (Cat 4)*

35 Bajo nitrógeno se disolvieron 2,5 g (0,02 mol) de cloruro de manganeso (II) en 100 ml de metanol. La solución se mezcló con 4,5 g (0,02 mol) de 1,8-dimetil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la temperatura ambiente y después de esto se mezcló con 16,4 g (0,048 mol) de tetrafenilborato de sodio. Después de que la mezcla de reacción se hubo agitado a la temperatura ambiente durante 30 min adicionales, el precipitado resultante se separó por filtración, se lavó múltiples veces con metanol y se secó. Se obtuvieron 11,3 g del compuesto complejo de color gris claro, lo cual corresponde a un rendimiento de 88,6%.

40 Ejemplo 5

Síntesis de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano - cloruro de manganeso (II) tetrafenilborato (Cat 5)

45 Bajo nitrógeno se disolvieron 2,5 g (0,02 mol) de cloruro de manganeso (II) en 100 ml de metanol. La solución se mezcló con 5,1 g (0,02 mol) de 1,8-dietil-1,4,8,11-tetraaza-ciclotetradecano. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la temperatura ambiente y después de esto se mezcló con 16,4 g (0,048 mol) de tetrafenilborato de sodio. Después de que la mezcla de reacción se hubo agitado durante otros 30 min a la temperatura ambiente, el precipitado resultante se separó por filtración, se lavó múltiples veces con metanol y se secó. Se obtuvieron 6,4 g del compuesto complejo de color beige claro, lo cual corresponde a un rendimiento de 48,0%.

50 Ejemplo 6

Rendimiento de blanqueo de Cat 1, Cat 2 y Cat 3 en presencia de peróxidos

55 El rendimiento de blanqueo de los compuestos conformes al invento Cat 1 y Cat 2 se comprobó en comparación con el agente activador del blanqueo TAED. Para esto, 10 mg/l de Cat 1, Cat 2 o respectivamente Cat 3 se disolvieron en un agua de lavado, preparada por disolución de 2 g/l de un agente de lavado de base exento de agentes de blanqueo (WMP, WFK, Krefeld). Después de una adición de 1 g/l de percarbonato de sodio (de la entidad Degussa) se llevaron a cabo los ensayos de lavado en un aparato Lintest (de la entidad Heräus). El período de tiempo de lavado fue de 30 min, y la dureza del agua fue de 18° dH (grados de dureza alemana). Como tejidos para el ensayo de blanqueo sirvieron dos con manchas de té sobre algodón (BC-1 y BC3, WFK, Krefeld). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después del lavado en comparación con el tejido sin lavar. Como ensayo comparativo (V1), en vez de los 10 mg/ml conformes al invento de los compuestos (Cat 1 hasta Cat 3), se emplearon 250 mg/l de TAED.

65

ES 2 295 983 T3

Diferencia de remisiones (ddR %)

Compuesto	BC1	BC3
5 Cat 1	7,1	10,6
Cat 2	1,6	2,0
Cat 3	7,2	8,1
TAED (V1)	3,1	3,2

10 Se reconoce que, mediante los compuestos conformes al invento (Cat 1 y Cat 2), se puede conseguir un importante efecto de blanqueo. En particular, el Cat 1 muestra también manifiestas ventajas frente al agente activador del blanqueo convencional TEAD, que se empleó en una concentración esencialmente más alta (V1). Se obtuvieron resultados en lo esencial iguales, cuando el percarbonato de sodio se reemplazó por perborato de sodio.

15 Ejemplo 7

Rendimiento de blanqueo en combinación con un agente activador

20 El rendimiento de blanqueo del compuesto conforme al invento Cat 1 se ensayó en combinación con el agente activador del blanqueo TEAD. Para esto, 10 mg de Cat 1 y 200 mg/l de TEAD se disolvieron en un agua de lavado, preparada por disolución de 2 g/l de un agente de lavado de base exento de agentes de blanqueo (WMP, WFK, Krefeld). Después de una adición de 1 g/l de percarbonato de sodio (de la entidad Degussa), se llevaron a cabo los ensayos de lavado en un aparato Linitest (de la entidad Heräus) a 40°C. El período de tiempo de lavado fue de 30 min y la dureza del agua fue de 18° dH. Como tejidos de ensayo de blanqueo sirvieron dos con manchas de té sobre algodón (BC1 y BC3, WFK, Krefeld). Como resultado del blanqueo, la diferencia de remisiones, medida con un aparato Elrepho, se valoró después de lavado en comparación con el tejido sin lavar. Como ensayo comparativo (V2) se emplearon 250 mg/l de TEAD.

30 Diferencia de remisiones (ddR %)

Compuesto	BC1	BC3
35 Cat 1+TAED	8,8	10,2
TAED (V2)	3,0	3,1

Se reconoce que mediante el compuesto Cat 1 conforme al invento se puede conseguir un importante efecto de blanqueo. Se obtuvieron resultados en lo esencial iguales cuando el percarbonato de sodio se reemplazó por perborato de sodio.

40 Ejemplo 8

Blanqueo en presencia de oxígeno del aire

45 El rendimiento de blanqueo de los compuestos conformes al invento Cat 1 y Cat 2 se comprobó sin la adición de peróxidos. Para esto, 10 mg/ml de Cat 1 o respectivamente Cat 2 se disolvieron en un agua de lavado, preparada por disolución de 2 g/l de un agente de lavado de base exento de agentes de blanqueo (WMP, WFK, Krefeld). Los ensayos de lavado se llevaron a cabo en un aparato Linitest (de la entidad Heräus) a 20 y 40°C. El período de tiempo de lavado fue de 30 min y la dureza del agua fue de 18° dH. Después del lavado, el tejido se secó y se planchó. Como tejidos de ensayo de blanqueo sirvieron dos con manchas que contenían aceite, producidas por sí solas sobre algodón (de Ketchup/aceite y de Curry/aceite, producidas por ebullición de polvos de Ketchup o respectivamente de Curry con aceite de girasol). Como resultado del blanqueo se valoró la diferencia de remisiones, medida por un aparato Elrepho, después del lavado en comparación con el tejido sin lavar. Como ensayo comparativo (V1) se utilizó el agente de lavado sin la adición de compuestos complejos.

55 *Resultados del lavado a 20°C*

Diferencia de remisiones (ddR %)

Compuesto	Ketchup/aceite	Curry/aceite
60 Cat 1	66,5	38,1
Cat 2	59,9	36,2
Cat 3	48,4	30,8
65 WMP	43,9	25,9

ES 2 295 983 T3

Resultados del lavado a 40°C

Diferencia de remisiones (ddR %)

5	Compuesto	Ketchup/aceite	Curry/aceite
	Cat 1	75,6	57,8
	Cat 2	67,0	54,2
	WMP	42,8	35,2

10

Se reconoce que los compuestos conformes al invento Cat 1 y 2 producen un importante efecto de blanqueo.

Ejemplo 9

15 Rendimiento de blanqueo de los catalizadores Cat 4 y Cat 5 en presencia de peróxidos

Los ensayos se llevaron a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 6. Como temperaturas de lavado se escogieron las de 20 y 40°C

20

Diferencia de remisiones (ddR %)

25	Compuesto	BC1	20°C		40°C	
			BC3	BC1	BC3	BC3
	Cat 4	0,7	0,4	1,5	3,2	
	Cat 5	1,4	1,3	5,9	9,0	
	TAED (V1)	1,3	1,3	3,0	3,1	

30 Ejemplo 10

Rendimiento de blanqueo de los catalizadores Cat 4 y Cat 5 en presencia de oxígeno del aire

Los ensayos se llevaron a cabo análogamente al Ejemplo 8 a 20°C con manchas de Curry/aceite

35

Resultados

Diferencia de remisiones (ddR%)

40	Compuesto	Curry/aceite
	Cat 4	24,9
	Cat 5	30,5
	WMP	21,0

45

50

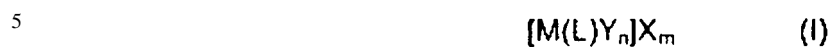
55

60

65

REIVINDICACIONES

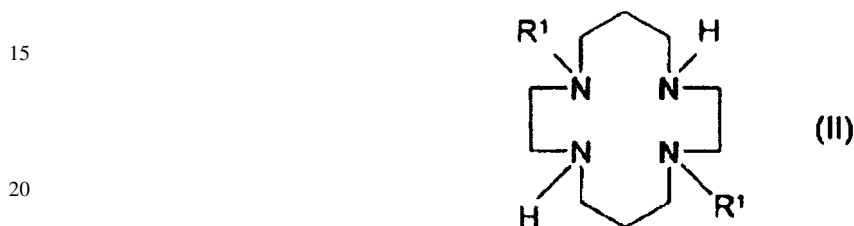
1. Utilización de compuestos complejos con metales de transición, de la fórmula (I)



representando

10 M un átomo de metal tomado entre el conjunto formado por Mn y Fe,

L un ligando de la fórmula general (II),



representando R¹ un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o bencilo,

25 significando X e Y un ligando neutro o aniónico tomado entre el conjunto formado por CH₃CN, cloruro, bromuro, nitrato, perclorato, sulfato, citrato, hexafluorofosfato, trifluorometanosulfonato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato o un anión de ácidos orgánicos con C₁-C₂₂ átomos de carbono,

30 y significando n y m en cada caso un número de 0 a 4,

como catalizador del blanqueo en agentes de lavado y limpieza.

35 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque los compuestos complejos de metales de transición, de la fórmula I, se emplean junto con compuestos peroxigenados y/o en combinación con oxígeno del aire.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en soluciones acuosas para el lavado de materiales textiles, en soluciones acuosas de limpieza para superficies duras y para el blanqueo de manchas en colores.

40 4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque los compuestos complejos de metales de transición, de la fórmula I, se emplean junto con un compuesto que desprende ácidos peroxo-carboxílicos en condiciones de perhidrólisis.

45 5. Agentes de lavado, blanqueo y limpieza sólidos, líquidos o pastosos, que contienen un compuesto complejo con un metal de transición, de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1.

6. Agente de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque contiene de 0,0025% en peso a 1% en peso, en particular de 0,01% en peso a 0,1% en peso del compuesto complejo con un metal de transición.

50

55

60

65