



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 756**

51 Int. Cl.:

C07D 401/14 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 243/08 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07F 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01927869 .6**

86 Fecha de presentación : **04.04.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1280794**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

54

Título: **Derivados de diazacicloalcano como catalizador de blanqueo y composición blanqueadora y procedimiento para blanquear un sustrato.**

30

Prioridad: **12.05.2000 GB 0011527**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73

Titular/es: **UNILEVER N.V.**
3013 AL Rotterdam, NL

72

Inventor/es: **Appel, Adrianus, Cornelis, Maria;**
Hage, Ronald;
Russell, Stephen, William y
Tetard, David

74

Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 267 756 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).

ES 2 267 756 T3

DESCRIPCIÓN

Derivados de diazacicloalcano como catalizador de blanqueo y composición blanqueadora y procedimiento para blanquear un sustrato.

5 Esta invención se refiere a composiciones y procedimientos para sustratos catalíticamente blanqueadores, más particularmente usando una clase definida de ligandos o complejos como catalizadores, y adicionalmente se refiere a ligandos y complejos útiles en tales composiciones y procedimientos.

10 Los blanqueadores de peróxigeno son bien conocidos por su capacidad para eliminar tintes de sustratos. Tradicionalmente, el sustrato se somete a peróxido de hidrógeno, o a sustancias las cuales pueden generar radicales hidroperoxilo, tales como peróxidos inorgánicos u orgánicos. Generalmente, estos sistemas se deben activar. Un procedimiento de activación es emplear temperaturas de lavado de 60°C o mayores. Sin embargo, estas altas temperaturas a menudo conducen a limpieza ineficiente, y también pueden causar daños prematuros al sustrato.

15 Una aproximación preferida para generar radicales blanqueadores hidroperoxilo es el uso de peróxidos inorgánicos acoplados con compuestos precursores orgánicos. Estos sistemas se emplean para muchos polvos detergentes comerciales. Por ejemplo, diversos sistemas europeos se basan en tetraacetiletilendiamina (TAED) como el precursor orgánico acoplado con perborato de sodio o percarbonato de sodio, mientras que en los Estados Unidos los productos blanqueadores para hacer la colada se basan típicamente en nonanonilbencenosulfonato de sodio (SNOBS) como el precursor orgánico acoplado con perborato de sodio.

20 Los sistemas precursores son generalmente efectivos pero muestran varias desventajas. Por ejemplo, los precursores orgánicos son moléculas moderadamente sofisticadas que requieren procedimientos de manipulación multietapa que dan como resultado costes de capital altos. Además, los sistemas precursores tienen requerimientos de espacio de formulación grandes tal que una proporción significativa de un detergente en polvo puede dedicarse a los componentes de blanqueador, dejando menos espacio a otros ingredientes activos y complicando la administración de polvos concentrados. Además, los sistemas precursores no blanquean muy eficientemente en países donde los consumidores tienen hábitos de lavado que suponen dosis baja, tiempos de lavado cortos, temperaturas frías y razones de lavado frente a sustrato bajas.

25 Alternativamente, o adicionalmente, se pueden activar peróxido de hidrógeno y sistemas peróxido mediante catalizadores blanqueadores, tales como los compuestos de hierro y el ligando N4Py (es decir, N,N-bis(piridin-2-il)-metil-bis(piridin-2-il)metilamina) descrito en el documento WO95/34628, o el ligando TPEN (es decir, N,N,N',N'-tetra(piridin-2-il-metil)etilendiamina) descrito en el documento WO97/48787.

Aunque se conocen en la técnica muchos tipos de catalizadores blanqueadores, no obstante aún permanece una necesidad de clases adicionales de catalizadores blanqueadores.

30 De acuerdo con el documento WO95/34628 o el documento WO97/48787, el oxígeno molecular se puede usar como el oxidante como una alternativa a sistemas de generación de peróxidos. Sin embargo, no se ha comunicado ningún papel en catalizar blanqueo mediante oxígeno atmosférico en un medio acuoso. Se ha pensado mucho que sería deseable ser capaces de usar oxígeno atmosférico (aire) como la fuente de especies que blanqueen, ya que esto evitaría la necesidad de sistemas de generación de hidroperoxilo costosos. Desafortunadamente, el aire como tal es cinéticamente inerte para los sustratos blanqueadores, y no presenta ninguna capacidad blanqueadora. Recientemente se han hecho algunos progresos en esta área. Por ejemplo, el documento WO 97/38074 comunica el uso de aire para oxidar manchas en telas haciendo burbujear el aire a través de una disolución acuosa que contiene un aldehído y un iniciador radical. Se comunica que son útiles un amplio intervalo de aldehídos alifáticos, aromáticos, y heterocíclicos, en particular aldehídos parasustituidos tales como 4-metil, 4-etil, y 4-isopropilbenzaldehído, mientras que el intervalo de iniciadores descritos incluye N-hidrosuccinimida, diversos peróxidos y complejos de coordinación metálicos.

35 Sin embargo, aunque este sistema emplea oxígeno molecular del aire, el componente aldehído y los iniciadores radicales tales como peróxidos se consumen durante los procedimientos blanqueadores. Estos componentes deben por lo tanto incluirse en la composición en cantidades relativamente altas tales como no para llegar a agotarse antes de la completación de los procedimientos blanqueadores en el ciclo de lavado. Sin embargo, los componentes gastados representan un desperdicio de recursos según no puedan participar más en el procedimiento blanqueador.

40 De acuerdo con ello, sería deseable ser capaz de proporcionar un sistema blanqueador basado en oxígeno atmosférico o aire atmosférico que no necesita depender principalmente de peróxido de hidrógeno o un sistema de generación de hidroperoxilo, y que no requiere la presencia de componentes orgánicos tales como aldehídos que se consumen en el procedimiento. Además, sería deseable ser capaces de proporcionar un sistema blanqueador que es capaz de basarse bien en oxígeno/aire atmosférico o bien en sistemas generadores de peróxido de hidrógeno/hidroperoxilo como una fuente de especies blanqueadoras primarias, o en ambos. Además, sería deseable proporcionar tales sistemas blanqueadores que son efectivos en medio acuoso.

45 Se puede destacar también que la técnica conocida enseña un efecto blanqueador sólo en la medida en que el sustrato se está sometiendo al tratamiento blanqueador. Así no hay ninguna expectativa de que peróxido de hidrogeno o sistemas de blanqueo peróxido pudieran continuar proporcionando un efecto blanqueador en un sustrato tratado, tal

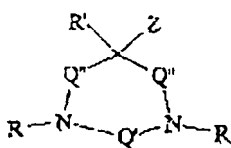
ES 2 267 756 T3

como una tela de colada después de lavado y secado, dado que las especies blanqueadoras por sí mismas o cualesquiera activadores necesarios para los sistemas blanqueadores se asumiría que se eliminan del sustrato, o se consumen o se desactivan, o completan el ciclo de lavado y secado.

5 Sería por lo tanto deseable ser capaz de tratar un tejido tal que, después de que el tratamiento se completa, se observa un efecto blanqueador en el tejido. Además, sería deseable ser capaz de proporcionar un tratamiento de blanqueo para tejidos tales como telas de colada en las cuales tiene lugar el blanqueo residual cuando la tela tratada se ha tratado y está seca.

10 Los inventores han encontrado que una clase seleccionada de ligando o complejo es sorprendentemente efectiva en catalizar el blanqueo de los sustratos, bien usando oxígeno o aire atmosféricos, o bien usando peróxido de hidrógeno o un sistema de generación de hidroperóxido, o bien usando ambos. Además, hemos encontrado ciertos ligandos y completos novedosos los cuales son útiles en el blanqueo de sustratos.

15 De acuerdo con ello, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula general (II):



25
II

en la que:

30 Z representa $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, o $-\text{NR}''\text{R}'''$;

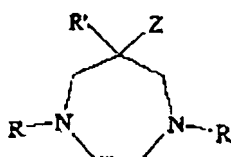
R' y R'' representan independientemente $-\text{H}$ o $-\text{CH}_3$;

35 cada R' y R'' representan independientemente $-\text{CH}_3$ o piridin-2-ilmetilo;

Q' representa etileno o n-propileno;

40 Q'' represente metileno o etileno.

Más preferiblemente, el compuesto es de fórmula general (III):



50
III

en la que

55 Z representa $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, o $-\text{NR}''\text{R}'''$;

R' y R'' representan independientemente $-\text{H}$ o $-\text{CH}_3$;

60 cada R' y R'' representan independientemente $-\text{CH}_3$ o piridin-2-ilmetilo.

Si uno o ambos de los grupos R en fórmula (III) representa piridin-2-ilmetilo y Z representa $-\text{NR}''\text{R}'''$, entonces preferiblemente R''' representa $-\text{CH}_3$.

65 De acuerdo con ello, en una realización más preferida de la fórmula general (III):

Z representa $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, o $-\text{NR}''\text{R}'''$;

ES 2 267 756 T3

R' y cada R representan -CH₃;

R'' representa -H o -CH₃;

5 R''' representa -CH₃ o piridin-2-ilmetilo.

En una segunda realización preferida de la fórmula general (III):

10 Z representa -NO₂, -NH₂, o -NR''R'''';

R' representa -CH₃;

cada R representa piridin-2-ilmetilo;

15 R'' y R''' representan -CH₃;

Los compuestos particularmente preferidos incluyen:

20 6-dimetilamino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diacilcicloheptano;

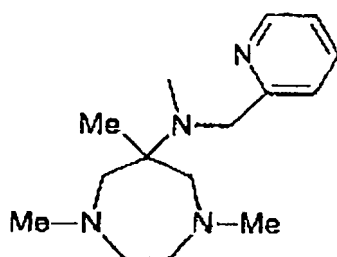
6-amino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diazacicloheptano;

6-(*N*-(piridin-2-ilmetil)-*N*-metilamino)-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano;

25 6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano; y

6-dimetilamino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano.

30 En una realización particularmente preferida, el compuesto es 6-{*N*-(piridin-2-ilmetil)-*N*-metilamino}-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano:



45 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una segunda composición blanqueadora que comprende, en un medio acuoso, oxígeno atmosférico y un ligando el cual forma un complejo con un metal de transición, catalizando el complejo el blanqueo de un sustrato mediante el oxígeno atmosférico, en el que el ligando es un compuesto como se define anteriormente y el medio acuoso está sustancialmente desprovisto de un blanqueador de peroxígeno o un sistema basado en peroxi o generador de peroxi. El medio es por lo tanto preferiblemente insensible o estable frente a catalasa, la cual actúa sobre especies peroxi. También se proporciona de acuerdo con este segundo aspecto un procedimiento de blanquear un sustrato que comprende aplicar al sustrato, en un medio acuoso, un ligando el cual

50 forma un complejo con un metal de transición, catalizando el complejo el blanqueo del sustrato mediante el oxígeno atmosférico, en el que el ligando es un compuesto como se define anteriormente y el medio está sustancialmente desprovisto de un blanqueador de peroxígeno o un sistema basado en peroxi o generador de peroxi.

55 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición blanqueadora que comprende, en un medio acuoso, un ligando el cual forma un complejo con un metal de transición, catalizando el complejo el blanqueo de un sustrato, y un blanqueador de peroxígeno o sistema basado en peroxi o generador de peroxi, en el que el ligando es un compuesto como se define anteriormente. También se proporciona de acuerdo con este tercer aspecto un procedimiento de blanquear un sustrato que comprende aplicar al sustrato, en un medio acuoso, un ligando el cual

60 forma un complejo con un metal de transición, en el que el ligando es un compuesto como se define anteriormente y el medio y el medio comprende un blanqueador de peroxígeno o un sistema basado en peroxi o generador de peroxi.

65 Hemos encontrado también que ciertos ligandos o complejos de esta clase son sorprendentemente efectivos en catalizar blanqueo del sustrato mediante oxígeno atmosférico después de tratamiento del sustrato. De acuerdo con ello, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de un tejido poniendo en contacto el tejido con un ligando el cual forma un complejo con un metal de transición, a través del cual el complejo cataliza el blanqueo del tejido mediante oxígeno atmosférico después del tratamiento.

ES 2 267 756 T3

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un tejido seco que tiene un ligando como se define anteriormente aplicado o depositado en él, a través del cual el blanqueo mediante oxígeno atmosférico se cataliza sobre el tejido.

5 Ventajosamente, los compuestos de la presente invención permiten toda o la mayoría de las especies blanqueadores en el medio (sobre una base de peso equivalente) para obtenerse a partir de oxígeno atmosférico, si se desea. Por “mayoría” se quiere decir más del 50% tal que si la especie blanqueadora obtenida de oxígeno atmosférico está presente en una concentración de por ejemplo 0,25 mM, otras especies blanqueadoras pueden estar presentes sólo a menos de 0,25 mM. Así, el medio se puede hacer completamente o sustancialmente desprovisto de blanqueador de peróxido o un sistema blanqueador basado en peroxi o generador de peroxi. Además, el complejo es un catalizador para el procedimiento blanqueador y, como tal, no se consume sino que puede seguir para participar en el procedimiento blanqueador. Los sistemas blanqueadores activados catalíticamente del tipo de acuerdo con la presente invención son por eso tanto rentables como amistosos con el medio ambiente, particularmente cuando se basan en oxígeno atmosférico. Además, el sistema blanqueador es operativo bajo condiciones de lavado desfavorables las cuales incluyen temperaturas bajas, tiempos de contacto cortos y requerimientos de dosificación bajos. Además, el procedimiento es efectivo en un medio acuoso y por lo tanto es particularmente aplicable a blanqueo de telas de colada. Por lo tanto, mientras la composición y el procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden usar para blanquear cualquier sustrato adecuado, el sustrato preferido es una tela de colada. El procedimiento blanqueador se puede llevar a cabo bien simplemente dejando la sustancia en contacto con el medio durante un periodo de tiempo suficiente. Preferiblemente, por lo tanto, 20 el medio acuoso sobre el sustrato o que contiene el sustrato se agita.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo al cuarto aspecto de la invención es que, permitiendo un efecto blanqueador incluso después de que el tejido se haya tratado, los beneficios del blanqueo se pueden prolongar en el tejido. Además, dado que se confiere un efecto blanqueador al tejido después del tratamiento, el tratamiento en sí mismo, tal como un ciclo de lavado de colada, puede por ejemplo acortarse. Además, dado que se logra un efecto blanqueador mediante oxígeno atmosférico después del tratamiento del tejido, el peróxido de hidrógeno o los sistemas blanqueadores basados en peroxi se pueden omitir de la sustancia tratada.

Los compuestos de acuerdo con la presente invención forman complejos con metales de transición, y así se pueden usar como ligandos para formar complejos que actúen como catalizadores en composiciones blanqueadoras.

En las composiciones blanqueadoras, el ligando se puede presentar como un complejo preformado de un ligando y un metal de transición. Alternativamente, la composición puede comprender un ligando libre que forma complejos con un metal de transición ya presente en el agua o que forma complejos con un metal de transición presente en el sustrato. La composición se puede formular también como una composición de un ligando libre o un complejo metal-ligando metal-sustituible de transición, y un fuente de metal de transición, en el que el complejo se forma *in situ* en el medio.

El ligando forma un complejo con uno o más metales de transición, en el último caso por ejemplo como un complejo dinuclear. Los metales de transición adecuados incluyen por ejemplo: manganeso en estados de oxidación II-V, hierro II-V, cobre I-III, cobalto I-III, titanio II-IV, tungsteno IV-VI, vanadio II-V, y molibdeno II-IV.

Más particularmente, el ligando forma un complejo de la fórmula general (IV):



en el cual:

50 M representa un metal seleccionado de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) y W(IV)-(V)-(VI), preferiblemente seleccionado de Fe(II)-(II)-(IV)-(V);

L representa un ligando como se define en el presente documento, o su análogo protonado o desprotonado;

55 X representa una especie coordinada seleccionada de cualesquiera aniones mono, bi o tricargados y cualesquiera moléculas neutras capaces de coordinar el metal en una forma mono, bi o tridentada, preferiblemente seleccionadas a partir de O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, OH^- , NO_3^- , NO , S^{2-} , RS^- , PO_4^{3-} , PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SNC^- , RCN , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , y $CF_3SO_3^-$, y más preferiblemente seleccionado de O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, OH^- , NO_3^- , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, Cl^- , Br^- , OCN^- , SNC^- , RCN , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , y $CF_3SO_3^-$;

65 Y representa cualquier contraión no coordinado, preferiblemente seleccionado de ClO_4^- , BR_4^- , $[MX_4]^-$, $[MX_4]^{2-}$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SNC^- , H_2O , RBO_2^{2-} , BF_4^- y BPh_4^- , y más preferiblemente seleccionado de ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SNC^- , H_2O y BF_4^- ;

a representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4;

ES 2 267 756 T3

k representa un número entero de 1 a 10;

n representa un número entero de 1 a 10; preferiblemente de 1 a 4;

5 m representa cero o un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8; y

10 cada R independientemente representa un grupo seleccionado de hidrógeno, hidroxilo, -R' y -OR', en el que R' = alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o un grupo derivado carbonilo, estando R' opcionalmente sustituido por uno o más grupos funcionales E, y preferiblemente cada R representa independientemente hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, más preferiblemente hidrógeno o fenilo, naftilo o alquilo(C₁₋₄) opcionalmente sustituidos.

15 Los contraiones Y en fórmula (IV) equilibran la carga Z en el complejo formado por el ligando L, el metal M y las especies coordinadas X. Así, si la carga z es positiva, Y puede ser un anión tal como RCOO⁻, BPh₄⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻; con R siendo hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Si z es negativo, Y puede ser un catión común tal como un metal alcalino, metal alcalinotérreo o catión alquil(amonio).

20 Los contraiones adecuados Y incluyen aquellos los cuales dan origen a la formación de sólidos de almacenamiento estables. Los contraiones preferidos para los complejos de metal preferidos se seleccionan a partir de R⁷COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻ (en particular CF₃SO₃⁻), RSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, e I⁻, en los que R representa hidrógeno o fenilo, naftilo, o alquilo(C₁₋₄) opcionalmente sustituidos.

25 Se apreciará que el complejo (IV) se puede formar por medios adecuados, que incluyen formación *in situ* en la que los precursores del complejo se transforman en el complejo activo de fórmula general (IV) bajo condiciones de almacenamiento o uso. Preferiblemente, el complejo se forma como un complejo bien definido o en una mezcla disolvente que comprende una sal del metal M o el ligando L o especies que general ligando L. Alternativamente, el catalizador se puede formar *in situ* a partir de precursores adecuados para el complejo, por ejemplo en una disolución o dispersión que contiene los materiales precursores. En un ejemplo tal, el catalizador activo puede formarse *in situ* en una mezcla que comprende una sal del metal M y el ligando L, o una especie que genera ligando L, en un disolvente adecuado. Así, por ejemplo, si M es hierro, se puede mezclar una sal de hierro tal como FeSO₄ en disolución con el ligando L, o con una especie que genera ligando L, para formar el complejo activo. Así, por ejemplo, la composición se puede formar a partir de una mezcla del ligando L y una sal metálica MX_n en la cual preferiblemente n = 1-5, más preferiblemente 1-3. En otro ejemplo tal, el ligando L, o una especie que genera ligando L, se puede mezclar con iones de metal M presentes en el sustrato o líquido de lavado para formar el catalizador activo *in situ*. Las especies que generan ligando L incluyen compuestos libres de metal o complejos de coordinación metálicos que comprenden el ligando L y pueden sustituirse por iones metálicos M para formar el complejo activo de acuerdo con la fórmula (IV).

40 Las composiciones blanqueadoras de acuerdo con los aspectos segundo y tercero de la presente invención se pueden usar para limpieza de la colada, limpieza de superficies duras (incluyendo limpieza de cuartos de baño, superficies de trabajo de cocinas, suelos, lavado de equipos mecánicos, etc.). Como se conoce generalmente en la técnica, las composiciones blanqueadoras se emplean también en tratamiento de aguas residuales, blanqueo de la pulpa durante la elaboración de papel, elaboración de cuero, inhibición de transferencia de tintes, procesamiento de comida, blanqueo de almidón, esterilización, blanqueado en preparaciones de higiene oral y/o desinfección de lentes de contacto.

55 En el contexto de la presente invención el blanqueo debería entenderse como referente generalmente a la decoloración de manchas u otros materiales anclados a o asociados con un sustrato. Sin embargo, se prevé que la presente invención puede aplicarse donde un requerimiento es la eliminación y/o neutralización mediante una reacción blanqueadora oxidativa de malos olores u otros componentes indeseables anclados a o asociados de otra manera con un sustrato. Además, en el contexto de la presente invención el blanqueo se está entendiendo como que se restringe a cualesquiera mecanismos o procedimientos blanqueadores que no requieran la presencia de luz o activación mediante luz. Así, las composiciones de fotoblanqueo y los procedimientos que dependen del uso de catalizadores fotoblanqueadores o activadores de fotoblanqueadores y la presencia de luz se excluyen de la presente invención.

60 En las composiciones de lavado típicas el nivel del catalizador es tal que el nivel en uso es de 0,05 μM a 50 mM, con niveles en uso preferidos para operaciones de colada doméstica que caen en el intervalo de 0,5 μM a 100 μM, más preferiblemente de 1 μM a 10 μM. Los niveles más altos se pueden desear y aplicar en procedimientos blanqueadores industriales, tales como blanqueo textil y blanqueo de pulpa de papel.

65 Preferiblemente, el medio acuoso tiene un pH en el intervalo de pH 6 a pH 13, más preferiblemente de pH 6 a pH 11, aún más preferiblemente de pH 8 a pH 11, y lo más preferiblemente de pH 8 a pH 10, en particular de pH 9 a pH 10.

De acuerdo con las composiciones y procedimientos blanqueadores de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, por un lado, la composición o el medio en el cual se lleva a cabo el blanqueo estará sustancialmente desprovisto de un blanqueador de peróxígeno o un sistema basado en peroxi o un sistema generador de peroxi.

ES 2 267 756 T3

Mientras este segundo aspecto de la presente invención se basa en el blanqueo catalítico de un sustrato mediante oxígeno atmosférico o aire atmosférico, se apreciará que pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno o sistemas basados en peroxi o sistemas generadores de peroxi se pueden incluir en la composición, si se desea. Por lo tanto, mediante “sustancialmente desprovisto de blanqueador de peroxígeno o de sistemas blanqueadores basados en peroxi o sistemas blanqueadores generadores de peroxi” se quiere decir que la composición contiene del 0 al 50%, preferiblemente del 0 al 10%, más preferiblemente del 0 al 5%, y óptimamente del 0 al 2% en peso molar en una base de oxígeno, de blanqueador de peroxígeno o sistemas blanqueadores basados en peroxi o sistemas blanqueadores generadores de peroxi. Así, al menos el 10%, preferiblemente una mayoría es decir más del 50%, y óptimamente al menos el 90% de cualquier blanqueo del sustrato se lleva a cabo mediante oxígeno obtenido del aire.

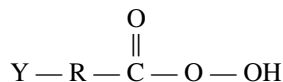
De acuerdo con las composiciones y los procedimientos blanqueadores de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención, por otro lado, la composición del medio en el cual se lleva a cabo el blanqueo contendrá un sistema de blanqueo peroxigénico o un sistema basado en peroxi o un sistema generador de peroxi. El blanqueador de peroxi puede ser un compuesto el cual es capaz de producir peróxido de hidrógeno en una disolución acuosa. Las fuentes de peróxido de hidrógeno se conocen bien en la técnica. Incluyen los peróxidos de metales alcalinos, los peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y las sales inorgánicas, tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. Las mezclas de dos o más compuestos tales pueden ser también adecuadas.

Se prefieren particularmente perborato de sodio tetrahidrato y, especialmente, perborato de sodio monohidrato. Se prefiere perborato de sodio monohidrato debido a su alto contenido de oxígeno activo. También se puede preferir percarbonato de sodio por razones ambientales.

Otro sistema de generación de peróxido de hidrógeno adecuado es una combinación de alcanol(C₁-C₄) oxidasa y un alcanol(C₁-C₄), especialmente una combinación de metanol oxidasa (MOX) y etanol. Tales combinaciones se describen en documento WO-A-9507972, el cual se incorpora en el presente documento mediante referencia.

Los alquilhidroxiperóxidos son otra clase de compuestos blanqueadores de peroxi. Ejemplos de estos materiales incluyen hidroperoxido de cumeno e hidroperoxido t-butílico.

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



en los que R es un alquilo o alquilideno o grupo alquileo sustituido que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, que tiene opcionalmente un enlace amida interno; o un fenileno o grupo fenileno sustituido; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, un grupo imido-aromático o no aromático, un grupo -COOH o -COOOH o un grupo de amonio cuaternario.

Los ácidos monoperoxi típicos incluyen en el presente documento, por ejemplo:

- (i) ácido peroxibenzoico y ácidos peroxibenzoicos sustituidos en anillo, por ejemplo, ácido peroxi-a-naftoico;
- (ii) monoperoxiácidos alifáticos, alifáticos sustituidos y de alquilarilo, por ejemplo ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico y ácido N,N-ftaloaminoperoxi caproico (PAP); y
- (iii) ácido 6-octialmino-6-oxo-peroxihexanoico.

Los diperoxiácidos típicos útiles en el presente documento incluyen, por ejemplo:

- (iv) ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA);
- (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;
- (vi) ácido diperoxibrasílico; ácido diperoxisebácico y ácido diperoxioftálico;
- (vii) ácido 2-decildiperoxidobutano-1-dioico; y
- (viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

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

ES 2 267 756 T3

Generalmente, la composición puede formularse adecuadamente para contener del 1 al 40%, preferiblemente del 1 al 20%, más preferiblemente del 1 al 15%, y lo más preferible del 1 al 10% en peso de la composición, del agente blanqueador peroxi.

5 Los precursores del blanqueador peroxiácido se conocen y se describen ampliamente en la bibliografía, tales como en los documentos GB-A-836988; GB-A-864.798; GB-A-907-356; GB-A-1.003.310 y GB-A-1.519.351; DE-A-3.337.921; EP-A-0.185.522; EP-A-0.174.132; EP-A-0.120.591; y US-A-1.246.339; US-A-3.332.882; US-A-4.128.494; US-A-4.412.934 y US-A-4.675.393.

10 Otra clase útil de precursores de blanqueo de peroxiácido es aquella de los precursores peroxiácidos catiónicos es decir sustituidos con amonio cuaternario como se describen en los documentos US-A-4.751.015 y US-A-4.397-757, en los documentos EP-A-0.284.292 y EP-A-331.229. Los ejemplos de precursores de blanqueadores peroxiácidos de esta clase son:

15 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilsodio-cloruro de 4-sulfofenilcarbonato - (SPCC);

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

20 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilsodio-4-sulfofenilcarboxilato; y

Touiloxibencenosulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

Una clase especial adicional de precursores de blanqueadores se forma mediante los nitrilos catiónicos como se describen en los documentos EP-A-303.520; EP-A-458.396 y EP-A-464.880.

25 De las clases anteriores de precursores de blanqueo, las clases preferidas son los ésteres, incluyendo acilfenolsulfonatos y alquilfenolsulfonatos; las acilamidas; y los precursores de peroxiácidos sustituidos con amonio cuaternario incluyendo los nitrilos catiónicos.

30 Ejemplos de dichos precursores o activadores de blanqueadores peroxiácidos preferidos son sodio-4-benzoiloxibenceno-sulfonato (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetil-etileno-diamina (TAED); sodio-1-metil-2-benzoiloxibenceno-4-sulfonato; sodio-4-metil-2-benzoiloxibenzoato; cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilsodio-4-sulfofenilcarbonato (SPCC); touiloxi de trimetilamonio-bencenosulfonato; nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS); 3,5,5-trimetilhexanoil-oxibencenosulfonato de sodio (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos. Se prefiere particularmente el precursor perácido TAED.

Los precursores se pueden usar en una cantidad de hasta el 12%, preferiblemente del 2-10%, en peso de la composición de acuerdo con el tercer aspecto.

40 Las composiciones blanqueadoras de acuerdo con el segundo y tercer aspectos de la presente invención tienen aplicación particular en formulaciones detergentes, especialmente para limpieza de colada. De acuerdo con ello, la presente invención también proporciona composiciones blanqueadoras detergentes que comprenden composiciones blanqueadoras como se definen anteriormente y adicionalmente un material activo de superficie, opcionalmente conjuntamente con adyuvante de detergencia.

45 Las composiciones de blanqueo pueden contener por ejemplo un material activo de superficie en una cantidad del 10 al 50% en peso. El material activo de superficie se puede obtener de forma natural, tal como jabón, o un material sintético seleccionado de compuestos activos aniónicos, no iónicos, anfóteros, híbridos, catiónicos y mezclas de los mismos. Muchos compuestos activos adecuados están comercialmente disponibles y se describen plenamente en la literatura, por ejemplo en "*Surface Active Agents and Detergents*", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

50 Los típicos compuestos activos de superficie aniónicos sintéticos son usualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen grupos alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término "alquilo" para incluir la parte alquilo de grupos arilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y amonio, especialmente aquellos obtenidos sulfatando alcoholes(C₈-C₁₈) superiores producidos, por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco; bencenosulfonatos de alquilo(C₉-C₂₀) de sodio o amonio, en particular bencenosulfonatos de alquilo (C₁₀-C₁₅) secundario lineal de sodio; alquilgliceriletersulfatos de sodio; especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de sulfatos y sulfonatos de monoglicéridos de ácidos grasos de sebo o aceite de coco; sales de sodio y de amonio de ésteres de ácido sulfúrico de óxido de alquilenol alcohol graso(C₉-C₁₈) superior, en particular óxido de etileno, productos de reacción; los productos de reacción de ácidos grasos tales como ácidos grasos de coco esterificados con ácido isetiónico o neutralizados con hidróxido de sodio; sales de sodio y amonio de amidas de ácidos grasos de metiltaurina, monosulfonatos de alcano tales como aquellos obtenidos haciendo reaccionar alfa-olefinas(C₈-C₂₀) con bisulfito de sodio y aquellos obtenidos haciendo reaccionar parafinas con SO₂ y Cl₂ e hidrolizándose después con una base para producir un sulfonato aleatorio; sulfosuccinatos de dialquil(C₇-C₁₂) de sodio o amonio; y olefina sulfonatos, término el cual se usa para describir material fabricado haciendo reaccionar olefinas, en particular alfa-olefinas(C₁₀-C₂₀), con SO₃ y después neutralizando e hidrolizando el producto de reacción. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilbencenosulfonatos(C₁₀-C₁₅) de sodio, y alquilétersulfatos(C₁₆-C₁₈) de sodio.

ES 2 267 756 T3

Ejemplos de compuestos activos de superficie no iónicos adecuados los cuales se pueden usar, preferiblemente conjuntamente con los compuestos activos de superficie aniónicos, incluyen, en particular, los productos de reacción de óxidos de alquileo, usualmente óxido de etileno, con alquilfenoles (C_6-C_{22}), generalmente 5-25 EO, es decir 5-25 unidades de óxidos de etileno por molécula; y los productos de condensación de alcoholes (C_8-C_{18}) lineales o ramificados primarios o secundarios alifáticos con óxido de etileno, generalmente 2-30 EO. Otros así llamados compuestos activos de superficie no iónicos incluyen alquilpoliglicósidos, ésteres de azúcares, óxidos de amina terciarios de cadena larga, óxidos de fosfina terciarios de cadena larga y dialquilsulfóxidos.

Los compuestos activos de superficie anfóteros o híbridos se pueden usar también en las composiciones de la invención pero esto no se desea normalmente debido a su coste relativamente alto. Si se usan cualesquiera compuestos detergentes anfóteros o híbridos, es generalmente en pequeñas cantidades en composiciones basadas en los compuestos activos aniónicos y no iónicos mucho más comúnmente usados.

Las composiciones blanqueadoras detergentes de la invención comprenderán preferiblemente del 1 al 15% en peso de tensioactivo aniónico y del 10 al 40% en peso de tensioactivo no iónico. En una realización preferida adicional, el sistema activo detergente está libre de jabones de ácidos grasos ($C_{16}-C_{12}$).

Las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden contener también un adyuvante de detergencia, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente el 5 al 80% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 10 al 60% en peso.

Los materiales adyuvantes de la presente invención pueden seleccionarse de 1) materiales quelantes de calcio, 2) materiales que precipitan, 3) materiales de intercambio de iones calcio y 4) mezclas de los mismos.

Ejemplos de materiales adyuvantes quelantes de calcio incluyen fosfonatos de metales alcalinos, tales como tripoli-fosfato de sodio; ácido nitrilotriacético y sus sales solubles en agua; las sales de metales alcalinos de ácido carboxime-tiloxisuccínico, ácido etilendiaminatetraacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos bencenopolicarboxílicos, ácido cítrico; y poliacetalcarboxilatos como se describen en los documentos US-A-4.144.226 y US-A-4.146.495.

Ejemplos de materiales adyuvantes que precipitan incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

Ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio de iones calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos insolubles en agua cristalinos o amorfos, o zeolitas las cuales son los representantes mejor conocidos, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita tipo-P como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

En particular, las composiciones de la invención pueden contener uno cualquiera de los materiales adyuvantes orgánicos e inorgánicos, aunque, por razones ambientales, los adyuvantes de fosfato se omiten preferiblemente o sólo se usan en muy pequeñas cantidades. Los típicos adyuvantes usables en la presente invención son, por ejemplo, carbonato de sodio, calcita/carbonato, la sal sódica del ácido nitrilotriacético, citrato de sodio, carboximetiloximalonato, carboximetiloxisuccinato y materiales adyuvantes aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, cada uno de los cuales se puede usar como el adyuvante principal, bien solo o bien mezclado con cantidades menores de otros adyuvantes o polímeros como co-aditivo.

En las composiciones y procedimientos de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención, cuando se usa una fuente de peróxido de hidrógeno, tal como perborato de sodio o percarbonato de sodio, como el compuesto blanqueador, se prefiere que la composición contenga no más del 5% en peso de un tampón carbonato, expresado como carbonato de sodio, más preferiblemente de no más del 2,5% en peso a sustancialmente nada, si el pH de la composición yace en la región alcalina de hasta 10.

Aparte de los componentes ya mencionados, las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden contener cualquiera de los aditivos convencionales en cantidades de las cuales tales materiales se emplean normalmente en composiciones detergentes de lavado de telas. Ejemplos de estos aditivos incluyen tampones tales como carbonatos, potenciadores de espuma, tales como alcanolamidas, particularmente las amidas de monoetanol derivadas de ácidos grasos de palmiste y ácidos grasos de coco, depresores de espuma, tales como alquilfosfatos y siliconas; agentes antirredeposición, tales como carboximetilcelulosa de sodio y éteres de de alquilcelulosas o alquilcelulosas sustituidas; estabilizadores, tales como derivados del ácido fosfónico (es decir, tipos de Dequest®); agentes suavizantes de telas; sales inorgánicas y agentes tamponadores alcalinos, tales como sulfato de sodio y silicato de sodio; y, usualmente en muy pequeñas cantidades, agentes fluorescentes; perfumes; enzimas, tales como proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y oxidasas; germicidas y colorantes.

En las composiciones y procedimientos de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, los quelantes de metal de transición tales como EDTA, y derivados del ácido fosfórico tales como EDTMP (etilendiamina tetra (metilfosfonato) se pueden incluir también, además del ligando especificado, por ejemplo para potenciar los ingredientes sensibles a estabilidad tales como enzimas, agentes fluorescentes y perfumes, pero siempre que la composición permanezca blanqueando de forma efectiva. Sin embargo, las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, que contienen el ligando, preferiblemente están sustancialmente, y más preferiblemente completamente, desprovistas de quelantes de metales de transición (distintos del ligando). Por otro lado, los quelantes

ES 2 267 756 T3

de metales de transición tales como EDTA y los derivados de ácido fosfónico tales como EDTMP son de especial importancia para las composiciones y procedimientos de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención, ya que no sólo potencian la estabilidad del sistema catalizador/H₂O₂ e ingredientes sensibles, tales como enzimas, agentes fluorescentes, perfumes y similares, sino que también potencian la actuación del blanqueador, especialmente en la región de pH más alto por encima de 10, particularmente a pH 10,5 y por encima. Se conocen otros quelantes de metales de transición adecuados y se pueden elegir por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo aminocarboxilatos, aminofosfonatos, y agentes quelantes aromáticos sustituidos polifuncionales, como se describe adicionalmente en el documento WO-A-98/39406. Si están presentes, los quelantes están generalmente presentes en cantidades del 0,001 al 15%, más preferiblemente del 0,01 al 3,0%, en peso de la composición.

De acuerdo con el cuarto aspecto, el catalizador se puede poner en contacto con la tela textil en cualquier forma adecuada. Por ejemplo, se puede aplicar en forma seca, tal como en forma de polvo, o en un líquido que se seca después, por ejemplo como un tratamiento de pulverización acuosa sobre telas o un líquido de lavado para limpieza de la colada, o un fluido de lavado en seco no acuoso o fluido en aerosol de pulverización sobre superficie. Se pueden usar otros medios adecuados de poner en contacto el catalizador sobre el tejido, como se explica adicionalmente más adelante.

Se puede usar cualquier tejido adecuado que es susceptible de blanqueo o uno que alguien puede desear someter a blanqueo. Preferiblemente el tejido es una tela o prenda de colada.

El procedimiento blanqueador del cuarto aspecto se puede llevar a cabo simplemente dejando el sustrato en contacto con el catalizador durante un periodo de tiempo suficiente. Preferiblemente, sin embargo, el catalizador está en un medio acuoso, y el medio acuoso sobre o en contacto con el sustrato se agita.

En una realización preferida, el tejido tratado se seca, permitiendo secar por debajo de la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas.

En una realización particularmente preferida el procedimiento de acuerdo con el cuarto aspecto se lleva a cabo en una tela de colada que usa líquido de tratamiento acuoso. En particular el tratamiento se puede llevar a cabo en, o como un adjunto a, un ciclo de lavado convencional para limpieza de la colada. Más preferiblemente, el tratamiento se lleva a cabo en un líquido de lavado de detergente acuoso. El catalizador se puede administrar dentro del líquido de lavado a partir de un polvo, gránulo, pella, comprimido, bloque, lingote u otra forma sólida tal. La forma sólida puede comprender un transportador, el cual puede estar particulado, en forma de lámina o comprender un objeto tridimensional. El vehículo puede ser dispersable o soluble en el líquido de lavado o puede permanecer sustancialmente intacto. En otras realizaciones, los catalizadores se pueden desarrollar dentro del líquido de lavado a partir de un concentrado de pasta, gel o líquido.

Es particularmente ventajoso que el catalizador usado en el procedimiento del cuarto aspecto haga uso de oxígeno atmosférico en su actividad blanqueadora. Esto evita el requerimiento de que blanqueadores de peróxígeno y/o otras cantidades relativamente grandes de sustancias reactivas necesiten usarse en el procedimiento de tratamiento. Consecuentemente, sólo una cantidad relativamente pequeña de sustancia activa blanqueadora necesite emplearse y esto permite que se exploten vías de dosificación las cuales previamente no se usaban. Así, mientras es preferible incluir el catalizador en una composición que se usa normalmente en un procedimiento de lavado, tal como un pretratamiento, lavado principal, composición acondicionadora o coadyuvante para el planchado, se pueden prever otros medios para asegurar que el catalizador está presente en el líquido de lavado.

Por ejemplo, se prevé que el catalizador se puede presentar en la forma de un cuerpo a partir del cual se libera lentamente durante la totalidad o parte del proceso de la colada. Tal liberación puede ocurrir durante el curso de un solo lavado o durante el curso de una pluralidad de lavados. En el último caso se prevé que el catalizador se puede liberar a partir de un sustrato transportador usado en asociación con el procedimiento de lavado, por ejemplo a partir de un cuerpo situado en el cajón dispensador de una máquina de lavado, en otro lugar en el sistema de administración o en el tambor de la máquina de lavado. Cuando se usa en el tambor de la máquina de lavado el transportador se puede mover libremente o fijarse en relación al tambor. Tal fijación se puede lograr mediante medios mecánicos, por ejemplo mediante puntas que interactúan con las paredes del tambor, o empleando otras fuerzas, por ejemplo una fuerza magnética. La modificación de una máquina de lavado para proporcionar medios para mantener y retener un transportador está previendo medios similares que se conocen de la técnica análoga de elaboración de bloques sanitarios. Los transportadores que se mueven libremente como lanzaderas para dosificación de materiales tensioactivos y/o otros ingredientes de detergentes dentro del lavado pueden comprender medios para la liberación del catalizador en el lavado.

En la alternativa, el catalizador se puede presentar en forma de un aditivo de lavado que preferiblemente es soluble. El aditivo puede tomar cualquiera de las formas físicas usadas para aditivos de lavado, incluyendo polvo, gránulo, pella, lámina, comprimido, bloque, lingote u otra forma sólida tal o tomar la forma de una pasta, gel o líquido. La dosificación del aditivo puede ser unitaria o estar en una cantidad determinada por el usuario. Mientras se prevé que tales aditivos se pueden usar en el ciclo de lavado principal, el uso de ellos en el ciclo de acondicionamiento o secado no se excluye por la presente.

ES 2 267 756 T3

La presente invención no se limita a aquellas circunstancias en las cuales se emplea una máquina de lavado, pero se puede aplicar donde se lleva a cabo el lavado en algún recipiente alternativo. En estas circunstancias se prevé que el catalizador se puede administrar por medios de liberación lenta a partir del barreño, cubo u otro recipiente el cual se emplee, o a partir de cualquier implemento que se emplee, tal como un cepillo, baño o palo para remover la ropa al lavarla, o a partir de un aplicador adecuado.

Medios adecuados de pretratamiento para aplicación del catalizador al material textil antes del lavado principal incluyen pulverizadores, depósitos, dispositivos de bolas que ruedan, lingotes, barras aplicadoras sólidas blandas y paños impregnados o paños que contienen microcápsulas. Tales medios son bien conocidos en la técnica análoga de aplicación de desodorantes y/o en el tratamiento de puntos de tejidos. Se emplean medios similares para aplicación en aquellas realizaciones donde el catalizador se aplica después del lavado principal y/o se han llevado a cabo etapas de acondicionamiento, por ejemplo antes o después del planchado o secado del paño. Por ejemplo, el catalizador se puede aplicar usando cintas, láminas o tiritas cubiertas o impregnadas con la sustancia, o que contienen microcápsulas de la sustancia. El catalizador se puede incorporar por ejemplo dentro de una lámina secadora tal como para activarse o liberarse durante un ciclo de secadora, o la sustancia se puede proporcionar en una lámina impregnada o lámina que contiene microcápsulas tal como para administrarse al tejido cuando se plancha.

La invención se ilustrará ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes:

Ejemplos

Síntesis de los compuestos

6-nitro-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano

Se mezclaron y enfriaron en un baño frío N,N'-dimetil-etilendiamina (6,98 g, 81 mmol) y nitroetano (6,08 g, 82 mmol). Se añadió gota a gota formaldehído (37% acuoso, 13,37 g, 165 mmol) a una temperatura de 20-30°C. En este punto, la mezcla de reacción fue amarillo pálido. Se calentó en un baño de aceite a 95°C durante 10 minutos con lo cual llegó a ser marrón rojiza. Se enfrió, se añadió agua (aproximadamente 10 ml) y la fase orgánica se extrajo dos veces con éter. La fase de agua amarilla brillante se eliminó y las fases éter combinadas se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y se evaporaron dejando un aceite rojo (14,5 g). Esto se destiló por vía corta dando el nitro-diazacicloheptano como un aceite amarillo claro (12,8 g, 84%) p. b. 110°C/0,1 mm. IR (película) 1538 (s), 1457 (m), 1087 (m) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,47 s (3H), 2,40 s (6H), 2,58 m (4H), 2,75 y 3,38 (sistema AB). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 25,18, 48,77, 61,23, 65,71, 91,43. EM (FAB+) 188,1 [M+H]⁺.

6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano

Se disolvió 6-nitro-1,4,6-trimetildiazaciclopentano (13,1 g, 70 mmol) en etanol absoluto (20 ml) y se añadieron 2 espátulas de níquel de Raney. La mezcla se hidrogenó a aproximadamente 1,1 atmósferas de presión de hidrógeno hasta que no se tomó más hidrogeno. Se filtró sobre un lecho corto de Celite y el filtrado se evaporó y destiló dando la amina libre como un aceite incoloro (7,95 g, 72%) p. b. >70°C/0,1 mm. IR (película) 3348 (s), 2945 (s), 2813 (s), 1670 (m), 1538 (m), 1462 (s), 1376 (m), 1284 (m), 1093 (s) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) δ 1,00 s (3H), 2,32 s (6H), 2,28 y 2,44 y 2,63, 3 m (10H incluyendo N-H). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 26,37, 48,91, 52,54, 60,35, 71,17. EM (FAB+) 158,1 [M+H]⁺.

1,4,6-trimetil-6-(piridin-2-ilmetilamino)-1,4-diazacicloheptano

Se disolvió 6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano (1,57 g, 10 mmol) en metanol (30 ml) y se añadió piridina-2-aldehído (0,95 g, 10 mmol). Ello llega a ser amarillo pálido. Después de agitar durante 30 minutos se enfrió en agua y se añadió tetraborato de sodio 10 ac. (2,0 g) seguido por borohidruro de sodio (1,0 g) con enfriamiento en un baño de agua. La mezcla se adicificó con HCl 6 N después se extrajo con CH₂Cl₂ (descartado). La fase acuosa se basificó con NH₄OH y se extrajo con CH₂Cl₂. El CH₂Cl₂ se secó y evaporó dejando un aceite amarillo pálido (1,5 g).

RMN ¹H (CDCl₃) δ 0,95 s (3H), 2,26 s (6H), 2,35 (3 multipletes, 4H), 2,53 (2 multipletes, 4H), 3,80 (s, 2H), 7,03 m (1H), 7,30 m (1H), 7,52 m (1H), 8,43 m (1H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ 23,53, 47,87, 48,96, 55,96, 60,80, 68,23, 121,59, 122,20, 136,29, 148,98, 160,72. EM (APCI⁺) 249,3 [M+H]⁺.

1,4,6-trimetil-6-{N-(piridin-2-ilmetil)-N-metilamino}-1,4-diazacicloheptano

Se disolvió 6-amino-1,4,6-trimetil-diazacicloheptano (540 mg, 2,29 mmol) en acetonitrilo (3 ml) y se añadió formaldehído al 37% (1,11 g, 14 mmol). Se añadió ácido acético dando un pH de aproximadamente 5 después se añadió cianoborohidruro de sodio por partes (1,03 g, 16,3 mmol). La temperatura se eleva a 30-40°C y se añadió más ácido acético manteniendo el pH a aproximadamente 5. Cuando se completó la adición se agitó después se añadió ácido acético hasta que la mezcla fue homogénea después se dejó reposar durante toda una noche. Se añadió HCl 6 N y la mezcla se evaporó casi hasta sequedad. Se añadió agua y después se la reevaporó. Se añadió agua y se hizo básica con NH₄OH y se extrajo dos veces con tolueno. El tolueno se secó y evaporó dejando un aceite amarillo pálido (640 mg).

ES 2 267 756 T3

Éste se hizo pasar a través de una columna de gel de sílice con un gradiente del 0-20% de metanol en CH_2Cl_2 . Esto dio el compuesto del título (300 mg) como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 1,09 s (3H), 2,17 s (3H), 2,30 s (6H), 2,52 (2 dobletes a, 6H), y 2,52 (2s, 2H), 3,93 (s, 2H), 7,08 m (1H), 7,39 m (1H), 7,60 m (1H), 8,46 m (1H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 36,03, 48,94, 57,44, 60,01, 61,83, 66,24, 121,48, 122,31, 136,44, 148,75.

5

6-dimetilamino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano (MEDACH)

Se disolvió 6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano (1,0 g, 6,4 mmol) en acetonitrilo (20 ml) y se añadió formaldehído (37% acuoso, 2,5 ml, 31 mmol). Se añadió después cianoborohidruro de sodio (630 mg, 10 mmol). La temperatura se elevó a aproximadamente 55°C después se volvió a bajar y se separó un “caramelo”. Después de agitar durante un total de 15 minutos, el ácido acético glacial (aproximadamente 1,0 ml) se añadió gota a gota hasta que el papel de pH húmedo mostró un pH de aproximadamente 6,5. Esto dio una mezcla marrón pálida la cual se agitó durante unos 30 minutos adicionales después se dejó durante toda una noche a temperatura ambiente. Se añadieron unas pocas gotas más de ácido acético después se evaporó hasta sequedad, se reevaporó con agua y el residuo se llevó en agua y se hizo básico (pH > 12) con NaOH al 40% y se extrajo tres veces con éter. Las fases de éter combinadas se lavaron con NaOH después se extrajeron con aproximadamente HCl 1 N. La fase acuosa se llevó a pH > 12 con NaOH al 40% y se extrajo con éter. Los extractos de éter combinados se secaron y se evaporaron dejando la amina permitilada como un aceite incoloro (950 mg, 80%). IR (película) 2939 (s), 2800 (s), 1461 (s), 1375 (m), 1287 (m), 1149 (m), 1093 (s), 970 (m) cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3) δ 0,94 (s, 3H), 2,25 (s, 6H), 2,29 (s, 6H), 2,42-2,56 (m, 4H), 2,22, 2,68 (AB, J = 15 Hz, 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 20,80, 39,53, 49,52, 59,94, 62,49, 66,54. EM (FAB+) 186,1 [M+H] $^+$.

10

15

20

6-nitro-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diazacicloheptano

Se mezclaron y enfriaron en un baño de hielo N,N'-bis-(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano (5,61 g, 23,2 mmol) y nitroetano (1,74 g, 23,2 mmol). Ello llegó a ser una pasta agitable y se añadió gota a gota formaldehído (37% acuoso, 3,80 g, 46,9 mmol) a una temperatura de 12-33°C. Después de que sólo se haya añadido una pequeña cantidad llega a ser homogénea y permanece así por todo el resto de la adición. En este punto la mezcla de reacción era amarillo pálido. Se calentó en un baño de aceite a 95°C durante 20 minutos después de los cuales llegó a ser naranja clara. Se enfrió, se añadió agua (aproximadamente 25 ml) y se extrajo la fase orgánica dos veces con éter y debido a tlc se mostró que había aún material no extraído dos veces con tolueno. Se descartó la fase de agua marrón y el éter combinado y los extractos de tolueno se secaron (Na_2SO_4), filtraron y evaporaron dejando un aceite amarillo (6,9 g). Esto se hizo pasar a través de una columna de gel de sílice con un gradiente del 0-5% de metanol en CH_2Cl_2 como eluyente. Esto dio un primer grupo de fracciones las cuales fueron casi puras (1,53 g), un grupo de fracciones puras (2,66 g) y un grupo que contiene el ligando deseado conjuntamente con un compuesto más polar (1,35 g). Análisis de la fracción 2,66 dio:

35

RMN ^1H (CDCl_3) δ 1,27 (3H), 2,62 m (4H), 2,98 y 3,58 (sistema AB) (4H), 3,81 c (4H), 7,10 m (2H), 7,36 m (2H), 7,59 m (2H), 8,46 m (2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 24,22, 58,51, 63,53, 65,36, 91,54, 122,22, 123,21, 136,53, 148,87, 159,14. EM (ESO+) 342,2 [M+H] $^+$, 364,2 [M+Na] $^+$.

40

6-amino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diazaciclohexano

Se disolvió 6-nitro-diazacicloheptano (2,71 g, 7,9 mmol) en etanol absoluto (15 ml) y se añadieron 2 espátulas de níquel de Raney. La mezcla se hidrogenó a aproximadamente 4 atmósferas de presión de hidrógeno hasta que no se llevó más hidrógeno. Se filtró sobre un lecho pequeño de Celite y el filtrado se evaporó dando la amina libre como un aceite marrón (3,0 g, >100%). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 1,39 s (3H), 2,51 y 2,78 (sistema AB, 4H), 2,68 y 3,12 (sistema AB, 4H), 3,81 y 3,99 (sistema AB, 4H), 7,10 m (2H), 7,26 m (2H), 7,54 (2H), 8,55 m (2H). RMN ^1H (CDCl_3) δ 21,16, 54,96, 56,37, 63,41, 63,51, 122,27, 123,10, 136,74, 149,07, 158,68.

45

6-dimetilamino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diazacicloheptano

50

Se disolvió 6-amino-diazacicloheptano (640 mg, 2,05 mmol) en ácido fórmico (3 ml) y se añadió formaldehído al 37% (2 ml). La mezcla se calentó en un baño de aceite a 100°C durante toda una noche después se añadió HCl 6 N y la mezcla se evaporó casi hasta sequedad. Se añadió y se reevaporó agua. El agua se añadió y se extrajo con CH_2Cl_2 (descartado). La fase acuosa se hizo básica con NH_4OH y se extrajo con tolueno. El tolueno se secó y evaporó dejando un aceite amarillo pálido (500 mg).

55

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 0,91 s (3H), 2,23 s (6H), 2,42 y 2,99 (sistema AB, 4H), 2,48 y 2,53 (sistema AB, 4H), 3,68 y 3,80 (sistema AB, 4H), 7,08 m (2H), 7,46 m (2H), 7,59 m (2H), 8,48 m (2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 23,06, 39,39, 59,51, 60,52, 63,54, 66,25, 121,88, 123,00, 136,30, 148,88, 160,01.

60

Las siguientes mezclas se prepararon y probaron para actividad blanqueadora catalítica usando aire o H_2O_2 :

Compuesto 1: 1,4,6-trimetil-6-{N-(piridin-2-ilmetil)-N-metilamino}-1,4-diazacicloheptano + $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

65

Compuesto 2: 1,4,6-trimetil-6-{N-(piridin-2-ilmetil)-N-metilamino}-1,4-diazacicloheptano + $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Compuesto 3: 1,4,6-trimetil-6-{N-(piridin-2-ilmetil)-N-metilamino}-1,4-diazacicloheptano + $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ES 2 267 756 T3

Ejemplo 1

Como blancos, se añadieron paños manchados de aceite de soja-tomate a una disolución acuosa que contenía tampón carbonato 10 mM (pH 10) con NaLAS (alquilbencenosulfonato lineal) 0,6 g/l o que contenía tampón borato 10 mM (pH 8) con 0,6 g/l de NaLAS, y se mantiene en contacto con la disolución bajo agitación durante 30 minutos a 30°C. Como ejemplos de la invención, se llevaron a cabo los mismos experimentos pero con la adición de una mezcla de 10 μM de perclorato de manganeso (II) y 20 μM de ligando, referido en la tabla más adelante.

Después del lavado, los paños se aclararon con agua y se secaron subsiguientemente a 30°C y el cambio de color se midió inmediatamente después de secar con un escáner Linotype-Hell (ex Linotype). El cambio en color (incluyendo blanqueo) se expresa como el valor ΔE. La diferencia de color medida (ΔE) entre el paño lavado y el paño no lavado se define como sigue:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

en la que ΔL es una medida para la diferencia en oscuridad entre el paño de prueba lavado y el paño de prueba no lavado; Δa y Δb se miden para la diferencia en rojez y amarilleo respectivamente entre ambos paños. Respecto a esta técnica de medida de color, se hace referencia a la *Commission Internationale de l'Eclairage (CIE); Recommendation on Uniform Colour Spaces, colour difference equations, psychometric colour terms*, suplemento n.º: 2 a la Publicación de CIE, n.º: 15, *Colormetry, Bureau Central de la CIE*, París 1978. Un valor de ΔE más alto significa un paño más blanco:

TABLA 1

	pH 8 + LAS	pH 10 + LAS
Blanco	4	5
Compuesto 1	8	8

Ejemplo 2

Valores de blanqueo expresados en ΔE, como se define anteriormente. Mancha: extracto de curry. Lavada durante 30 minutos a 30°C, aclarada, secada, almacenada durante 24 horas en la oscuridad y medida. En todos los casos se usaron en el líquido de lavado una mezcla de 10 μM de sal perclorato de metal (II) y 20 μM de complejo de ligando (excepto para blanco).

Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2:

TABLA 2

	pH 8 - LAS	pH 8 + LAS	pH 10 - LAS	pH 10 + LAS
Blanco	7	9	19	19
Compuesto 1	14	16	23	24
Compuesto 2	18	19	28	28
Compuesto 3	15	20	21	21

Ejemplo 3

Mancha: BC-1 (mancha de té). Lavada durante 30 minutos a 40°C (no tampón), aclarada, secada en una secadora y medida. Se usaron una mezcla de 10 μM de sal perclorato de manganeso(II) y 50 μM del complejo de ligando (excepto para blanco) en el líquido de lavado que contiene H₂O₂ 10 mmol. Después del lavado, los paños se secaron en una secadora y se midió la reflectancia con un espectrofotómetro Minolta 3700d a 460 nm. La diferencia en la reflectancia antes y después del lavado se define como valor ΔR460.

ES 2 267 756 T3

Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3:

TABLA 3

5		ΔR_{460}
	Blanco	7
10	Compuesto 1	15

Ejemplo 4

15 Valores de blanqueado expresados en ΔE , como se define anteriormente. Manchas: BC-1 (té), mancha de aceite de curry y mancha de aceite de tomate. Se usó el Compuesto 1 con H_2O_2 10 mM a pH 10 con 0,6 g/l de NaLAS para esta serie de experimentos (con blanco (sólo H_2O_2 10 mM) como referencia) se lavó durante 30 minutos a 30°C, se aclaró, se secó, y se midió como se discute anteriormente.

20 Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4:

TABLA 4

25	Mancha	Blanco = H_2O_2 10 mM	Compuesto 1 + H_2O_2 10 Mm (*)
	BC-1	2	4 (4)
	Curry	13	28 (28)
30	Aceite de tomate	6	12 (15)
* Muestra valor de ΔE después de 24 horas de almacenamiento.			

35 Los resultados presentados en las tablas 1-4 muestran que: los complejos metálicos de transición formados *in situ* presentan un claro efecto blanqueador tanto con aire como con H_2O_2 en una amplia variedad de manchas.

40

45

50

55

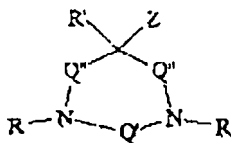
60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición blanqueadora que comprende un ligando (L) de la fórmula general (II):

5



10

II

15

en la que

Z representa -NO₂, -NH₂, o -NR''R''';

20

R' y R'' representan independientemente -H o -CH₃;

cada R' y R'' representan independientemente -CH₃ o piridin-2-ilmetilo;

25

Q' representa etileno o n-propileno;

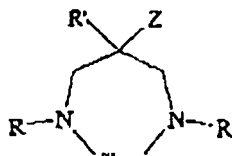
Q'' representa metileno o etileno,

conjuntamente con un tensioactivo.

30

2. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un ligando (L) de la fórmula general (III):

35



40

III

45

en la que

Z representa -NO₂, -NH₂, o -NR''R''';

R' y R'' representan independientemente -H o -CH₃;

50

cada R' y R'' representan independientemente -CH₃ o piridin-2-ilmetilo.

3. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 2, en la que

55

Z representa -NO₂, -NH₂, o -NR''R''';

R' y cada R representan -CH₃;

R'' representa -H o -CH₃;

60

R''' representa -CH₃ o piridin-2-ilmetilo.

4. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 3, en la que si uno o ambos de los grupos R representan piridin-2-ilmetilo y Z representa -NR''R''', entonces R''' representa -CH₃.

65

5. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 4, en la que

Z representa -NO₂, -NH₂, o -NR''R''';

ES 2 267 756 T3

R' representa -CH₃;

cada R representa piridin-2-ilmetilo;

5 R'' y R''' representan -CH₃;

6. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ligando (L) se selecciona de:

6-dimetilamino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diacilcicloheptano;

10

6-amino-1,4-bis(piridin-2-ilmetil)-6-metil-1,4-diazacicloheptano;

6-(*N*-(piridin-2-ilmetil)-*N*-metilamino)-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano;

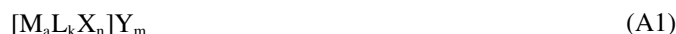
15

6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano; y

6-dimetilamino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano.

7. Un complejo de la fórmula general (A1):

20



en el cual:

25

M representa un metal seleccionado de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) y W(IV)-(V)-(VI);

30

X representa una especie coordinada seleccionada de cualesquiera aniones mono, bi o tricargados y cualesquiera moléculas neutras capaces de coordinar el metal en una forma mono, bi o tridentada;

Y representa cualquier contraión no coordinado;

a representa un número entero de 1 a 10;

35

k representa un número entero de 1 a 10;

n representa un número entero de 1 a 10;

40

m representa cero o un número entero de 1 a 20; y

L representa un ligando como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o su análogo protonado o desprotonado.

45

8. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en la fórmula (A1):

X representa una especie coordinada seleccionada de O²⁻, RBO₂²⁻, RCOO⁻, RCONR⁻, OH⁻, NO₃⁻, NO, S²⁻, RS⁻, PO₄³⁻, PO₃OR³⁻, H₂O, CO₃²⁻, HCO₃⁻, ROH, NRR'R'', ROO⁻, O₂²⁻, O₂, RCN, Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, SNC⁻, CN⁻, N₃⁻, F⁻, I⁻, RO⁻, ClO₄⁻, y Cr₃SO₃⁻; y

50

Y representa un contraión seleccionado de ClO₄⁻, BR₄⁻, [MX₄]⁻, [MX₄]²⁻, PF₆⁻, RCOO⁻, NO₃⁻, RO⁻, N⁺RR'R''R''', ROO⁻, O₂²⁻, O₂⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻, CF₃SO₃⁻, S₂O₆²⁻, OCN⁻, SNC⁻, H₂O, RBO₂²⁻, BF₉⁻ y BPh₄⁻, en los que

55

R, R', R'', R''' representan independientemente un grupo seleccionado de hidrógeno, hidroxilo, -OR' (en el que R = grupo derivado alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o carbonilo), grupos derivados alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y carbonilo, estando cada uno de los grupos derivados R, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y carbonilo sustituidos opcionalmente por uno o más grupos funcionales E.

60

9. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8 en el que en fórmula (A1):

M representa un metal seleccionado de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV) y Co(I)-(II)-(III);

65

X representa una especie de coordinación seleccionada de O²⁻, RBO₂²⁻, RCOO⁻, OH⁻, NO₃⁻, S²⁻, RS⁻, PO₃⁴⁻, H₂O, CO₃²⁻, HCO₃⁻, ROH, NRR'R'', Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, SNC⁻, RCN, N₃⁻, F⁻, I⁻, RO⁻, ClO₄⁻, y CF₃SO₃⁻;

Y representa un contraión seleccionado de ClO₄⁻, BR₄⁻, [FeCl₄]⁻, PF₆⁻, RCOO⁻, NO₃⁻, RO⁻, N⁺RR'R''R''', Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻, CF₃SO₃⁻, S₂O₆²⁻, OCN⁻, SNC⁻, H₂O y BF₄⁻; en los que

ES 2 267 756 T3

R, R', R'', R''' representan hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido;

a representa un número entero de 1 a 4;

5 k representa un número entero de 1 a 10;

n representa un número entero de 1 a 4; y

10 m representa cero o un número entero de 1 a 8.

10. Una composición blanqueadora que comprende, en un medio acuoso, oxígeno atmosférico y una composición blanqueadora, la composición blanqueadora para el blanqueo por catalizador de un sustrato mediante el oxígeno atmosférico, en la que la composición blanqueadora es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y el medio acuoso está sustancialmente desprovisto de blanqueador de peroxígeno o un sistema basado en peroxi o
15 generador de peroxi.

11. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el medio está sustancialmente desprovisto de un secuestrante de metales de transición.

20 12. Un medio acuoso que comprende una composición blanqueadora como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, formando el ligando (L) de la composición blanqueadora un complejo con un metal de transición, catalizando el complejo el blanqueo de un sustrato, y un blanqueador peroxígeno o un sistema basado en peroxi o generador de peroxi.

25 13. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que el medio tiene un valor de pH en el intervalo de pH de 6 a 11, preferiblemente en el intervalo de pH de 8 a 10.

14. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en la que el medio comprende adicionalmente un adyuvante.

30 15. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que la composición comprende un complejo preformado del ligando y un metal de transición.

35 16. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que el ligando está presente como un ligando libre que forma complejos con un metal de transición presente en el agua.

17. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que el ligando está presente como un ligando libre que forma complejos con un metal de transición presente en el sustrato.

40 18. Una composición blanqueadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que la composición comprende el ligando presente como un ligando libre o un complejo de metal de transición-metal sustituible-ligando, y una fuente de metal de transición.

45 19. Un procedimiento para blanquear un sustrato que comprende aplicar al sustrato, en un medio acuoso, un ligando el cual forma un complejo con un metal de transición, catalizando el complejo el blanqueo del sustrato mediante oxígeno atmosférico, en el que el ligando se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y el medio está sustancialmente desprovisto de blanqueador peroxígeno o un sistema blanqueador basado en peroxi o generador de peroxi.

50 20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la mayoría de las especies blanqueadoras en el medio (o en base equivalente en peso) se deriva del oxígeno atmosférico.

55 21. Un procedimiento para blanquear un sustrato que comprende aplicar al sustrato, en un medio acuoso, un ligando el cual forma un complejo con un metal de transición, en el que el ligando se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y el medio comprende un blanqueador peroxígeno o un sistema basado en peroxi o generador de peroxi.

22. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que el complejo es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

60

65