

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 923**

51 Int. Cl.:
C07D 215/24 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08736070 .7**
96 Fecha de presentación: **10.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2144880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Complejos metálicos de bis-(hidroxiquinolina) como catalizadores de blanqueo**

30 Prioridad:
12.04.2007 DE 102007017654

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.09.2012

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
HÄTZELT, Andre;
NORDSKOG, Anette;
LEOPOLD, Stefan;
SCHMIEDEL, Peter;
RYBINSKI VON, Wolfgang;
SUNDERMEYER, Jörg y
DÖRING, Jan

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 386 923 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

Complejos metálicos de bis-(hidroxiquinolina) como catalizadores de blanqueo

La presente invención se refiere a complejos metálicos de bis(hidroxiquinolina) así como a su utilización como catalizadores de blanqueo.

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

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

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

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

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

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

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

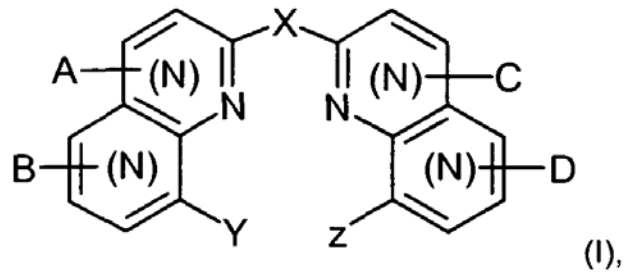
40 Sorprendentemente se ha descubierto que los complejos metálicos de bis(hidroxiquinolina) son adecuados como catalizadores de oxidación y al mismo tiempo se comportan mejor frente a los lavados que los catalizadores de blanqueo utilizados hoy en día.

45 Los complejos metálicos N-alkil-2,2'-imino-bis-(8-hidroxiquinolin) ya se han descrito en el estado de la técnica. Así la DE 19825737 describe complejos de zinc, magnesio, aluminio, galio, indio y lutecio de este tipo de ligandos así como la utilización de estos complejos en una disposición electroluminiscente. Agustín y cols. (J. Organomet. Chem. 592(1999) 1-10) describen complejos de germanio y de zinc de N-metil-2,2'-imino-bis(8-hidroxiquinolina) y Fagan y cols. (J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 5043-5051) describen el complejo de cobre de este ligando así como investigan sus propiedades para introducir un grupo fenoxi en el 2-bromo-4,6-dimetilanilina. Stockwell y cols. (J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 10662-10663) investigan la influencia del N-metil-2,2'-imino-bis(8-hidroxiquinolina) en la expresión de distintos genes en el *Saccaromyces cerevisiae* e investigan además la constante de formación de complejos de este ligando en lo que se refiere a los distintos iones metálicos.

55 Wang y cols. (Inorganica Chimica Acta 321(2001) 215-220) describen complejos de rutenio del éter bis(8-hidroxiquinolin-2-il)éter. En el DE2650764 se ha descrito la utilización de 2,2'-metileno-bis(8-hidroxiquinolina) como acoplamiento polifuncional para el desarrollo de formadores de color.

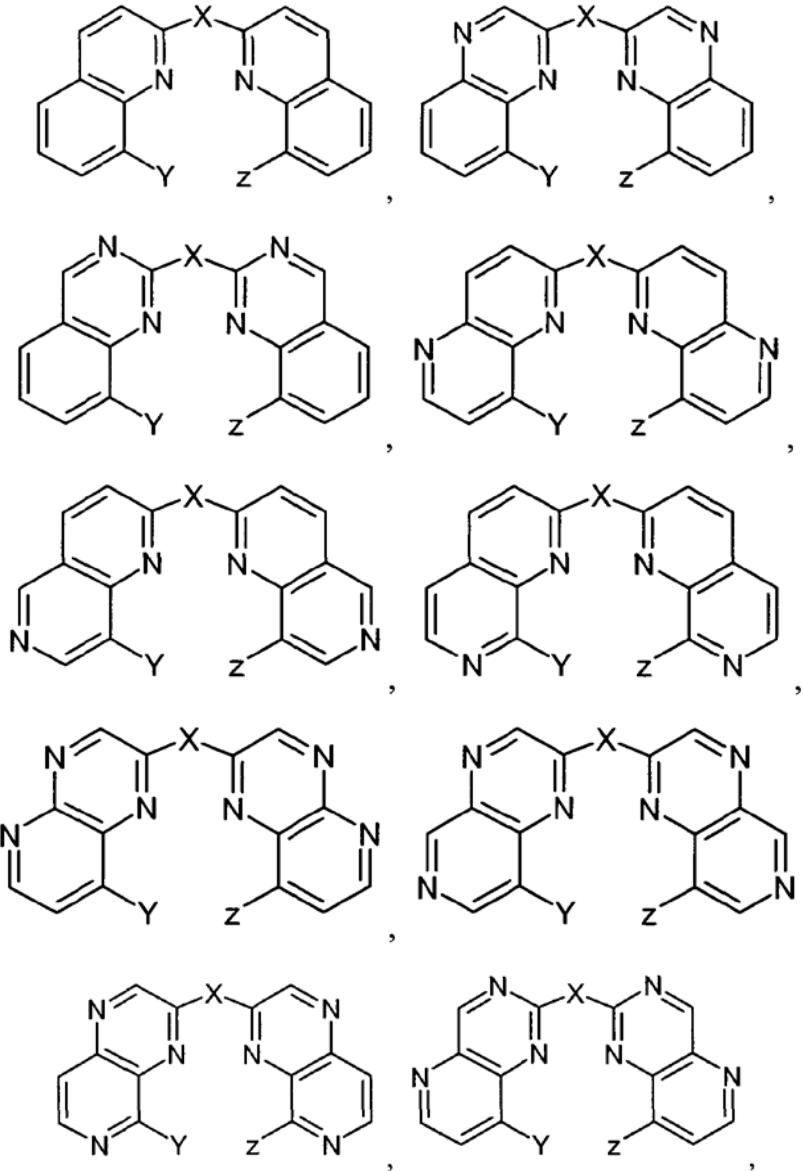
60 La utilización de ligandos y de complejos metal-ligando como catalizadores de blanqueo o como aditivos para medios de lavado y limpieza no se ha descrito en los documentos mencionados.

Un primer objetivo de la presente invención son por tanto los medios de lavado y de limpieza que contienen ligandos y/o complejos metal-ligando de ligandos de fórmula general (I)



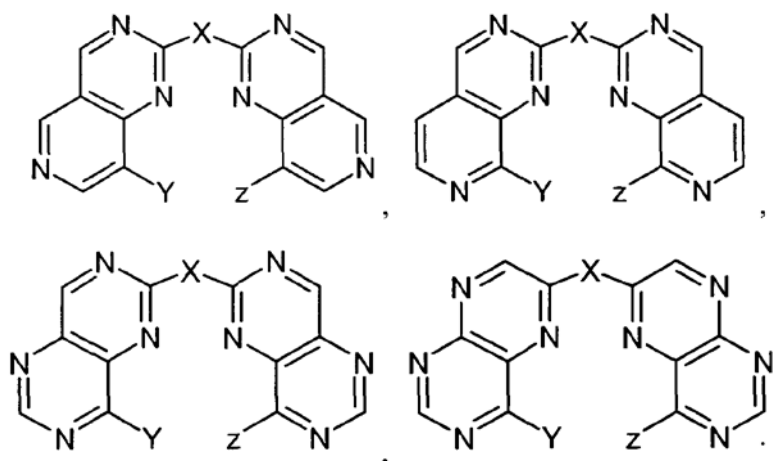
5 donde N significa que opcionalmente uno o dos grupos CH del correspondiente resto arilo pueden ser sustituidos por N.
 La estructura básica se puede elegir en particular de

10



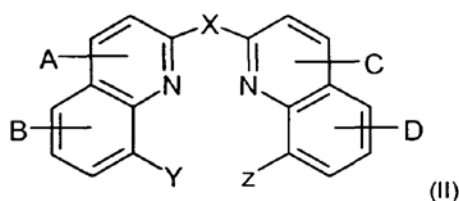
15

20



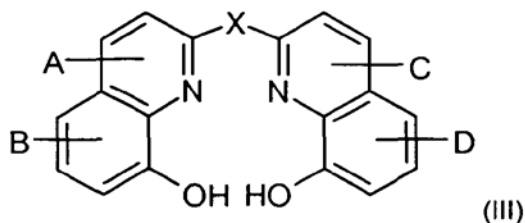
5

Se prefieren los ligandos de fórmula general (II)



10

En particular se prefiere las bishidroxiquinolina de fórmula general (III)



15

En las fórmulas

X equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 , $PR^1R^{2(+)}$, $P(O)R^1$, O, S, BR^1 , $BR^1R^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 ,

Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 ,

A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, en particular C_{1-22} -alquilo, preferiblemente C_{1-18} -alquilo, trifluorometilo, cicloalquilo, en particular C_{3-8} -cicloalquilo, cicloalquilalquilo, en particular C_{3-8} -cicloalquil- C_{1-12} -alquilo, alquenoilo, en particular C_{2-18} -alquenoilo, alquinilo, en particular C_{2-18} -alquinilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi, en particular C_{1-18} -alcoxi, alquilsulfanilo, en particular C_{1-18} -alquilsulfanilo, alquilsulfino, en particular C_{1-18} -alquilsulfino, alquilsulfonilo, en particular C_{1-18} -alquilsulfonilo, alcanoilo, en particular C_{1-18} -alcanoilo, alcanoiloxi, en particular C_{1-18} alcanoiloxi, alcoxycarbonilo, en particular C_{1-18} -alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, en particular C_{1-18} -alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo, en particular C_{1-18} -alquilsulfanilcarbonilo, hidroxilo, amino, arilo, en particular C_{6-10} -arilo, arilalquilo, en particular C_{6-10} -aril- C_{1-12} -alquilo, ariloxi, en particular C_{6-10} -ariloxi, arilsulfanilo, en particular C_{6-10} -arilsulfanilo, arilsulfino, en particular C_{6-10} -arilsulfino, arilsulfonilo, en particular C_{6-10} -arilsulfonilo, arilcarbonilo, en particular C_{6-10} -arilcarbonilo, arilcarboniloxi, en particular C_{6-10} -arilcarboniloxi, ariloxycarbonilo, en particular C_{6-10} -ariloxycarbonilo, arilaminocarbonilo, en particular C_{6-10} -arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, en particular C_{6-10} -arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroalquilo, en particular heteroaril- C_{1-12} -alquilo, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxycarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxisulfonilo, en particular C_{1-18} -alcoxisulfonilo, alcoxycarbonilo, en particular C_{1-12} -alcoxycarbonilo, amonio, hidroxycarbonilo, alcoxycarbonilo, en particular C_{1-18} -alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, en particular C_{6-10} -ariloxycarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, en particular cloro, bromo, yodo o flúor, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfono, amidofosfono, formilo, tioformilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ y $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con $n=1$ hasta 20, preferiblemente 3 hasta 20.

35

R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno y alquilo, en particular C₁₋₁₈-alquilo, donde todos los radicales de la molécula así obtenida, en particular los radicales alifáticos y aromáticos pueden ser sustituidos una o varias veces, en particular una, dos o tres veces, preferiblemente una vez, por sustituyentes elegidos del grupo de radicales anteriormente mencionados.

5

En una configuración preferida A, B, C, D, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados anteriormente mencionados y R¹ y R² equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, en particular C₁₋₂₂-alquilo, preferiblemente C₁₋₁₈-alquilo, cicloalquilo, en particular C₃₋₈-cicloalquilo, cicloalquilalquilo, en particular C₃₋₈-cicloalquil-C₁₋₁₂-alquilo, alqueno, en particular C₂₋₁₈-alqueno, alquino, en particular C₂₋₁₈-alquino, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcanoilo, en particular C₁₋₁₈-alcanoilo, alcoxicarbonilo, en particular C₁₋₁₈-alcoxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, en particular C₁₋₁₈-alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo, en particular C₁₋₁₈-alquilsulfanilcarbonilo, arilo, en particular C₆₋₁₀-arilo, arilalquilo, en particular C₆₋₁₀-aril-C₁₋₁₂-alquilo, arilcarbonilo, en particular C₆₋₁₀-arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, en particular C₆₋₁₀-ariloxicarbonilo, arilaminocarbonilo, en particular C₆₋₁₀-arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, en particular C₆₋₁₀-arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, en particular heteroaril-C₁₋₁₂-alquilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, trifluorometilo, formilo, -(CH₂-CH₂-O)_nH o -(CH₂-CH₂-CH₂-O)_nH con n=1 hasta 20, donde todos los radicales de la molécula así obtenida, en particular los radicales alifáticos y aromáticos pueden ser sustituidos una o varias veces, en particular una, dos o tres veces, preferiblemente una vez, por sustituyentes elegidos del grupo de radicales anteriormente mencionados así como del grupo formado por el amonio, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, en particular C₁₋₁₈-alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, en particular C₆₋₁₀-ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, en particular cloro, bromo, yodo o flúor, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfono, amidofosfono, hidroxilo, alcoxi, en particular C₁₋₁₈-alcoxi, amino y alcanoiloxi, en particular C₁₋₁₈-alcanoiloxi.

10

15

20

25

En otra configuración preferida la X equivale a NR¹, NR¹R²⁽⁺⁾, PR¹ o PR¹R²⁽⁺⁾ y A, B, C, D, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados anteriormente mencionados.

En otra configuración preferida Y y Z equivalen a OH y A, B, C, D, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados anteriormente mencionados.

30

En una configuración especialmente preferida X equivale a NR¹, NR¹R²⁽⁺⁾, PR¹ o PR¹R²⁽⁺⁾ ó S,

Y y Z equivalen a OH,

R¹ y R² independientemente uno de otro, equivalen a hidrógeno, C₁₋₁₈-alquilo, -(CH₂-CH₂-O)_nH o bien -(CH₂-CH₂-CH₂-O)_nH con n=1 hasta 20

35

A, B, C y D independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno, alquilo, en particular C₁₋₁₈-alquilo, amonio, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, en particular C₁₋₁₈-alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, en particular C₆₋₁₀-ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, en particular, cloro, bromo, yodo o flúor, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfono, amidofosfono, hidroxilo, alcoxi, en particular C₁₋₁₈-alcoxi o amino, donde todos los radicales de la molécula así obtenida pueden ser sustituidos una o varias veces, en particular una, dos o tres veces, preferiblemente una vez, por sustituyentes elegidos del grupo de radicales anteriormente mencionados.

40

En otra configuración preferida al menos uno de los radicales A, B, C, D y X tiene al menos un grupo de los siguientes : amonio, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, fosfato, fosfono, amidofosfono, hidroxilo, alcoxi, amino, polioxielileno y halógeno como sustituyentes, de manera que el radical se puede elegir aquí entre los grupos sulfo, sulfoalquilo, en particular sulfo-C₁₋₁₈-alquilo, hidroxicarbonilo, hidroxicarbonilalquilo, en particular hidroxicarbonil-C₁₋₁₈-alquilo, fosfono, fosfonoalquilo, en particular fosfono-C₁₋₁₈-alquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, en particular hidroxil-C₁₋₁₈-alquilo, amino, aminoalquilo, en particular amino-C₁₋₁₈-alquilo, halógeno, haloalquilo, en particular halo-C₁₋₁₈-alquilo, -(CH₂-CH₂-O)_nH y C₁₋₁₈-alquilo-
-(CH₂-CH₂-O)_nH con n=1 hasta 20, preferiblemente 3 hasta 20.

50

C₁₋₁₈-alquilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados lineales o ramificados con hasta 18 átomos de C donde se prefieren los radicales C₁₋₁₈-alquilo. C₁₋₆-alquilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, en particular a los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo así como a todos los isómeros del pentilo y del hexilo.

55

C₃₋₈-cicloalquilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo cíclicos con 3 hasta 8 átomos de C, preferiblemente con 5 hasta 6 átomos de C, donde los radicales pueden ser saturados o insaturados, en particular el ciclopentilo, ciclohexilo y ciclopentadienilo.

60

C₂₋₁₈-alqueno equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales lineales y ramificados alquilo hasta 18 átomos de C, que al menos contienen un doble enlace, donde se prefieren los radicales C₂₋₆-alqueno.

C₂₋₆-alqueno equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo, lineales y no ramificados, con hasta 6 átomos de C, que al menos contienen un doble enlace, que corresponde al etenilo, propenilo, i-propenilo así como a todos los isómeros del butenilo, pentenilo y hexenilo.

5 C₂₋₁₈-alquino equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo, lineales y no ramificados, con hasta 18 átomos de C, que al menos contienen un enlace triple, donde se prefieren los radicales C₂₋₆-alquino. C₂₋₆-alquino equivale conforme a la invención, a todos los radicales alquilo, lineales y no ramificados, con hasta 6 átomos de C, que al menos contienen un triple enlace, que corresponde al etinilo, propinilo, i-propinilo así como a todos los isómeros del butinilo, pentinilo y hexinilo.

10 Heteroalquilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo lineales o ramificados, saturados y una o varias veces no saturados, que al menos tienen preferiblemente un heteroátomo, elegido a ser posible entre el O, S y N, donde la suma de C y heteroátomos es preferiblemente de hasta 18, en particular de hasta 6.

15 Heterocicloalquilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo cíclicos, que al menos tienen preferiblemente solamente un heteroátomo, elegido a ser posible entre el O, S y N, donde el anillo es preferiblemente de tres hasta 8 miembros, en particular de cinco hasta seis miembros. Ejemplos de ello son el tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, pirrolidinilo, 2-tiazolinilo, tetrahidrotiazolilo, tetrahidrooxazolilo, piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo y tiomorfolinilo.

20 C₁₋₁₈-alcoxi equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados a través de un átomo de oxígeno, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alcoxi. C₁₋₆-alcoxi equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un átomo de oxígeno, en particular los grupos metoxi y etoxi.

25 C₁₋₁₈-alquilsulfanilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados a través de un átomo de azufre, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alquilsulfanilo. C₁₋₆-alquilsulfanilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un átomo de azufre, en particular los grupos metilsulfanilo y etilsulfanilo.

30 C₁₋₁₈-alquilsulfonilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo SO₂, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alquilsulfonilo. C₁₋₆-alquilsulfonilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo SO₂, en particular los grupos metilsulfonilo y etilsulfonilo.

35 C₁₋₁₈-alquilsulfonilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo SO₂, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alquilsulfonilo. C₁₋₆-alquilsulfonilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo SO₂, en particular por los os metilsulfonilo y etilsulfonilo.

40 C₁₋₁₈-alcanoilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alcanoilo. C₁₋₆-alcanoilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, en particular los grupos metilcarbonilo y etilcarbonilo.

45 C₁₋₁₈-alcanoilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alcanoilo. C₁₋₆-alcanoilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, en particular los grupos metilcarbonilo y etilcarbonilo.

50 C₁₋₁₈-alcanoiloxi equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alcanoiloxi. C₁₋₆-alcanoiloxi equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo carbonilo, en particular los grupos metanoiloxi, etanoiloxi, n-propanoiloxi y i-propanoiloxi.

55 C₁₋₁₈-alcoxycarbonilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo oxycarbonilo, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alcoxycarbonilo. C₁₋₆-alcoxycarbonilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo oxycarbonilo, en particular los grupos metoxycarbonilo y etoxycarbonilo.

60 C₁₋₁₈-alquilaminocarbonilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a un grupo

aminocarbonilo, que está sustituido una o varias veces por un radical alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado con hasta 18 átomos de C, donde los radicales aminocarbonilo sustituidos una o varias veces por grupos C₁₋₆-alquilo, son preferiblemente los grupos monometilaminocarbonilo, dimetilaminocarbonilo, monoetilaminocarbonilo y dietilaminocarbonilo.

5

C₁₋₁₈-alquilsulfanilcarbonilo equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo tiocarbonilo, donde se prefieren los radicales C₁₋₆-alquilsulfanilo. C₁₋₆-alquilsulfanilcarbonilo equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo tiocarbonilo, en particular los grupos metiltiocarbonilo y etiltiocarbonilo.

10

(C₁₋₁₈-alquilo)NH equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo hidrógenoamino, donde se prefiere el (C₁₋₆-alquilo)NH. (C₁₋₆-alquilo)NH equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo hidrógenoamino, en particular los grupos CH₃NH y C₂H₅NH.

15

Di-(C₁₋₁₈-alquilo)N equivale conforme a la invención, independientemente uno de otro, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados con hasta 18 átomos de C, que están enlazados por un grupo (C₁₋₁₈-alquilo)amino, donde se prefiere el Di-(C₁₋₆-alquilo)N. Ambos radicales alquilo pueden ser iguales o diferentes uno de otro. el grupo Di-(C₁₋₆-alquilo)N equivale, conforme a la invención, a todos los radicales alquilo saturados e insaturados, lineales y ramificados, con hasta 6 átomos de C, que están enlazados por un grupo (C₁₋₆-alquilo)amino, en particular los grupos (CH₃)₂N y (C₂H₅)₂N.

20

C₆₋₁₀-arilo equivale conforme a la invención, en particular también en C₆₋₁₀-arilo-C₁₋₁₂-alquilo, C₆₋₁₀-ariloxi, C₆₋₁₀-arilamino, C₆₋₁₀-arilasulfanilo, C₆₋₁₀-arilsulfonilo, C₆₋₁₀-arilsulfoxidilo, C₆₋₁₀-arilcarbonilo, C₆₋₁₀-arilcarboniloxi, C₆₋₁₀-ariloxicarbonilo, C₆₋₁₀-arilaminocarbonilo y C₆₋₁₀-arilsulfanilcarbonilo, preferiblemente a los grupos fenilo o naftilo, en particular el grupo fenilo.

25

Heteroarilo equivale conforme a la invención, en particular también en heteroaril-C₁₋₁₂-alquilo, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo y heteroarilsulfanilcarbonilo, siempre que no se indique lo contrario, a al menos un heteroátomo elegido del radical aromático que contiene O, S y N con 5 hasta 10, preferiblemente 5 ó 6 miembros de anillo, preferiblemente elegidos del grupo formado por el furanilo, tienilo, tiofenilo, pirrolilo, isopirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzimidazolil, indazolilo, piridofuranilo y pirididotienilo.

30

35

En el C₆₋₁₀-arilo-C₁₋₁₂-alquilo y heteroarilalquilo el radical alquilo puede estar saturado o insaturado, ramificado o no ramificado. Los radicales preferidos son el benzilo, feniletilo, naftilmetilo y naftiletilo.

40

"Amino" equivale conforme a la invención a cualquiera de los grupos amino sustituido o no sustituido, en particular a -NH₂, -NH(C₁₋₁₈-alquilo), -N(C₁₋₁₈-alquilo)₂, -NH(C₆₋₁₀-arilo) o bien -N(C₆₋₁₀-arilo)₂.

45

"Amonio" equivale conforme a la invención a cualquiera de los grupos amonio sustituidos o no sustituidos, en particular a -NH₃⁽⁺⁾, -NH₂(C₁₋₁₈-alquilo), -NH(C₁₋₁₈-alquilo)₂⁽⁺⁾ o bien -N(C₁₋₁₈-alquilo)₃⁽⁺⁾.

"Sulfato" equivale conforme a la invención, en particular, a -O-S(O)₂-O-R, "sulfo" equivale a -S(O)₂-O-R, "amidosulfo" equivale a O-S(O)₂-NR₂, "fosfato" equivale a O-P(O)(OR)₂, "fosfono" equivale a -P(O)(OR)₂, "amidofosfono" equivale a O-P(O)(NR₂)₂ o bien O-P(O)(OR)(NR₂) y "amidocarbonilo" equivale a -C(O)-NR₂, donde R equivale independientemente uno de otro a H, M⁽⁺⁾, C₁₋₁₈-alquilo, C₆₋₁₀-arilo o bien C₁₋₁₈-alquilo-C₆₋₁₀-arilo.

50

En el caso del complejo metal-ligando conforme a la invención se trata preferiblemente de un complejo con un metal que puede ser Ag, Al, Ce, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Re, Ti, V y Zn en cualquier estado de oxidación, donde el metal se elige preferiblemente entre el Co(II), Co(III), Cu(II), Cu(I), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Ni(II), Pb(II) y Zn(II), especialmente el Mn(II) y el Mn(III).

55

La fabricación del complejo metal-ligando puede llevarse a cabo en general de un modo simple, de manera que una sal metálica del metal correspondiente se mezcle con el ligando correspondiente en un entorno acuoso. Mediante el ajuste de un potencial redox adecuado se puede favorecer la formación de una etapa de oxidación deseada.

60

Para la saturación de las valencias todavía libres tras el enlace a los ligandos y/o la carga todavía libre se tienen en cuenta básicamente los contraiones, como por ejemplo, el acetato, tetraflúorborato, fluoruro, bromuro, yoduro o cloruro.

Otro objetivo de la presente invención es asimismo la utilización de medios de lavado y de limpieza para limpiar tejidos así como superficies duras.

5 Los complejos metal-ligando se mencionan a continuación como "catalizadores de blanqueo conforme a la invención".

Los complejos metal-ligando a base de ligandos de la fórmula general (I), en particular de la fórmula general (II), preferiblemente de la fórmula general (III) se caracterizan especialmente porque el átomo del metal de transición se elige entre Ag, Ce, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Re, Ti y V en cualquier estado de oxidación, en particular entre el Co(II), Co(III), Cu(II), Cu(I), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Ni(II), Pb(II), especialmente el Mn(II) y el Mn(III), X equivale a NR^1 , $\text{NR}^1\text{R}^{2(+)}$, PR^1 , $\text{PR}^1\text{R}^{2(+)}$, P(O)R^1 , O, S, BR^1 , $\text{BR}^1\text{R}^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 , Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 , A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 equivalen independientemente uno de los radicales anteriormente mencionados, y ocurre que al menos uno de los radicales A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 equivale a otro sustituyente que no sea hidrógeno, de manera que preferiblemente al menos uno de los radicales A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 equivale a un sustituyente que comprende un grupo que puede ser el grupo amonio, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, fosfato, fosfono, amidofosfono, hidroxilo, alcoxi, amino, polioxi-etileno y halógeno.

Los complejos metal-ligando a base de ligandos de la fórmula general (I), en particular de la fórmula general (II), preferiblemente de la fórmula general (III) se caracterizan especialmente porque el átomo del metal de transición se elige entre Ag, Al, Ce, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Re, Ti, U, V y Zn en cualquier estado de oxidación, en particular entre el Co(II), Co(III), Cu(II), Cu(I), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Ni(II), Pb(II), U(IV) y Zn(II), especialmente el Mn(II) y el Mn(III), X equivale a PR^1 , $\text{PR}^1\text{R}^{2(+)}$, P(O)R^1 , O, S, BR^1 , $\text{BR}^1\text{R}^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 , Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 , A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 equivalen independientemente uno de los radicales anteriormente mencionados, y ocurre que al menos uno de los radicales A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 equivale a un sustituyente que comprende un grupo que puede ser el grupo amonio, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, fosfato, fosfono, amidofosfono, hidroxilo, alcoxi, amino, polioxi-etileno y halógeno.

Otro objetivo de la presente invención es la utilización de ligandos conforme a la invención y/o complejos metal-ligando en medios de lavado y de limpieza, en particular para limpiar tejidos así como superficies duras.

Otro objetivo de la presente invención es asimismo la utilización de ligandos conforme a la invención y/o complejos metal-ligando, en particular como medios de ayuda para limpiar tejidos así como superficies duras.

Otro objetivo de la presente invención es la utilización de ligandos conforme a la invención y/o complejos metal-ligando para blanquear celulosa y/o algodón en bruto.

En el caso de medios de lavado y limpieza conforme a la invención puede tratarse de todos los medios de limpieza imaginables, tanto de concentrados como de medios que se emplean sin diluir, para su empleo a escala comercial, en el lavado o limpieza a máquina o a mano. Por ejemplo, se encuentran entre ellos los tejidos, tapicerías o fibras naturales, para los que se emplea detergente conforme a la presente invención. Por ejemplo, detergente para lavavajillas o detergente para lavar a mano o bien limpiadores para superficies duras como metal, vidrio, porcelana, cerámica, azulejos, ladrillos, superficies lacadas, materia plástica, madera o cuero; para todos ellos se emplea la denominación de detergente conforme a la presente invención. En un sentido más amplio se han previsto medios de esterilización y desinfección como medios de lavado y limpieza en un sentido conforme a la invención.

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

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

Además de los catalizadores de blanqueo conforme a la invención los medios conforme a la invención pueden contener otros catalizadores de blanqueo. Puede tratarse en general de cualquier sal de metales de transición reforzada por el blanqueo o bien cualquier complejo de metal de transición. Como metales de transición se tienen en

cuenta en particular el Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V o Cu en las distintas fases de oxidación. Como posibles ligandos formadores de complejos mencionaremos la guanidina, los aminofenoles, aminoóxidos, saleno, saldimina, lactama, los poliazaalcanos policíclicos enlazados por puentes trasversales, la terpiridina, dendrímeros, ligandos de tetraamido, bis- y tetrakis(piridilmetil)alquilaminas, aminas secundarias y polioxometalatos, descritos en la literatura.

En una configuración preferida se emplea como catalizador de blanqueo adicional un complejo del manganeso en la etapa de oxidación II, III, IV o V, que contiene preferiblemente uno o varios ligandos macrocíclicos donde N, NR, PR, O y/o S actúan como donantes. Preferiblemente se emplean aquí los ligandos que tienen nitrógeno actuando como donante. Se prefiere especialmente un catalizador de blanqueo en un medio conforme a la invención que contenga 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Los complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

El catalizador de blanqueo adicional se emplea de manera que en los medios conforme a la invención preferiblemente se encuentra en una cantidad de hasta el 5% en peso, en particular del 0,0025% en peso hasta del 1% en peso y especialmente del 0,01 hasta el 0,25% en peso, respecto al peso total de detergente.

Además en los medios de lavado y detergentes conforme a la invención existen blanqueantes que equivalen al sustrato para los catalizadores de blanqueo conforme a la invención. Por un medio blanqueante se entiende en este sentido por un lado un peróxido de hidrógeno propiamente y por otro lado aquel compuesto, que aporta peróxido de hidrógeno al medio acuoso. Entre los compuestos aportados en el H₂O₂ acuoso que actúan como blanqueantes destacan el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidrato y el perborato sódico monohidrato. Otros blanqueantes son, por ejemplo, el peroxopirofosfato, citrato perhidrato así como sales de perácidos que aportan H₂O₂ o bien perácidos, como los persulfatos o el ácido persulfúrico. También es útil el peroxohidrato de urea percarbamida, que se puede describir mediante la fórmula H₂N-CO-NH₂-H₂O₂. En particular en el empleo del medio de limpieza de superficies duras, por ejemplo el detergente empleado en lavavajillas, éste puede contener blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos, aunque su empleo también es posible en medios para el lavado de ropa. Los blanqueantes orgánicos típicos son el peróxido de diacilo, como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, donde se mencionan como ejemplos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados como el ácido alquilperoxibenzoico, pero también el ácido peroxi-alfa-naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como el ácido peroxilaurínico, el ácido peroxiestearínico, el ácido ε-ftalimidoperoxicaprónico (ftalimidoperoxihexánico, PAP), ácido o-carboxibenzamidoperoxicaprónico, ácido n-nonenilamidoperadipínico y N-nonenilamidopersuccinato, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como el ácido 1,12-diperoxicarbonico, 1,9-diperoxiazelaínico, ácido diperoxisebacínico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, diácido 2-decildiperoxibutan-1,4-ico, ácido N, N-terftaloil-di(6-aminopercaprónico).

Como blanqueantes se pueden emplear sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro y bromo se tienen en cuenta, por ejemplo, N-bromamida y N-cloramida heterocíclicos, por ejemplo, el ácido tricloroisocianúrico, tribromoisocianúrico, dibromoisocianúrico y/o dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como el calcio y el sodio. Son asimismo adecuados los compuestos de hidantoina como el 1,3-dicloro-5-5-dimetilhidantoina.

En una configuración conforme a la invención se prescinde del empleo de sustancias que aportan peróxido de hidrógeno y en lugar de ello se emplea oxígeno como medio blanqueante, de manera que en lo que se refiere al oxígeno se puede tratar de oxígeno del ambiente o bien de oxígeno que sea liberado por un medio que aporta oxígeno.

Conforme a la invención se emplean medios de lavado o detergentes, en particular detergentes para lavado a máquina, que contienen preferiblemente hasta un 45% en peso, en particular entre un 1 y un 35% en peso, en especial entre un 2,5 y un 30% en peso, a ser posible entre un 3,5 y un 20% en peso y preferiblemente entre un 5 y un 15% en peso de blanqueante, de percarbonato sódico.

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

Alternativamente a lo que ocurre con los medios blanqueantes se pueden emplear al mismo tiempo enzimas para

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

En el caso de la óxidoreductasa productora de peróxido de hidrógeno se trata preferiblemente de una óxidoreductasa que produce peróxido de hidrógeno, de forma que se emplea oxígeno como aceptor de electrones. Para ello se prefieren las óxidoreductasas de las clases EC, E.C. 1.1.3 (CH-OH como donante de electrones), E.C. 1.2.3 (aldehído o grupo oxo como donante de electrones), E.C. 1.4.3 (CH-NH₂ como donante), E.C. 1.7.3 (grupo que contiene N como donante) y E.C. 1.8.3 (grupo que contiene S como donante), y las más preferidas son las enzimas de clase EC, EC 1.1.3.

Las enzimas preferidas se eligen en particular del grupo compuesto por la malato-oxidasa (EC 1.1.3.3), glucosa-oxidasa (EC 1.1.3.4), hexosa-oxidasa (EC 1.1.3.5), colesterol-oxidasa (EC 1.1.3.6), galactosa-oxidasa (EC 1.1.3.9), piranosa-oxidasa (EC 1.1.3.10), alcohol-oxidasa (EC 1.1.3.13), colín-oxidasa (EC 1.1.3.17, ver especialmente WO 04/58955), oxidasas para alcoholes de cadena larga (EC 1.1.3.20), glicerina-3-fosfato-oxidasa (EC 1.1.3.21), cellobiosa-oxidasa (EC 1.1.3.25), nucleósido-oxidasa (EC 1.1.3.39), D-manitol-oxidasa (EC.1.1.3.40), xilitol-oxidasa (EC 1.1.3.41), aldehído-oxidasa (EC 1.2.3.1), piruvato-oxidasa (EC 1.2.3.3), oxalato-oxidasa (EC 1.2.3.4), glioxilato-oxidasa (EC 1.2.3.5), indol-3-acetaldehído-oxidasa (EC 1.2.3.7), piridoxal-oxidasa (EC 1.2.3.8), arialdehído-oxidasa (EC 1.2.3.9), retinal-oxidasa (EC 1.2.3.11), L-aminoácido-oxidasa (EC 1.4.3.2), amino-oxidasa (EC 1.4.3.4, EC 1.4.3.6), L-glutamato-oxidasa (EC 1.4.3.11), L-lisina-oxidasa (EC 1.4.3.14), L-aspartato-oxidasa (EC 1.4.3.16), triptófano-alfa, beta-oxidasa (EC 1.4.3.17), glicina-oxidasa (EC 1.4.3.19), urea-oxidasa (EC 1.7.3.3.), tio-oxidasa (EC 1.8.3.2.), glutatió-oxidasa (EC 1.8.3.3), sorbitol-oxidasa así como de enzimas como las que se han descrito en DE102005053529.

En el caso de la óxidoreductasa que produce peróxido de hidrógeno se trata de una óxidoreductasa que emplea un azúcar como donante de electrones en una configuración preferida. El peróxido de hidrógeno producido y el azúcar que es oxidado por la óxidoreductasa se elige preferiblemente conforme a la invención de la glucosa-oxidasa (EC 1.1.3.4), de la hexosa-oxidasa (EC 1.1.3.5), de la galactosa-oxidasa (EC 1.1.3.9) y de la piranosa-oxidasa (EC 1.1.3.10). Se prefiere en particular la glucosa-oxidasa conforme a la invención (EC 1.1.3.4).

Al utilizar una óxidoreductasa que genera peróxido de hidrógeno se añaden preferiblemente compuestos orgánicos, a ser posible aromáticos, que interaccionan con los enzimas, para reforzar la actividad de las correspondientes óxidoreductasas (Enhancer) o bien para garantizar el flujo de electrones en el caso de potenciales redox muy distintos entre los enzimas que se oxidan y las impurezas (Mediator).

La óxidoreductasa que produce peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente en tal cantidad en los detergentes conforme a la invención, que todo el medio presenta una actividad enzimática referida a la óxidoreductasa de 30 U/g hasta 20.000 U/g, en particular de 60 U/g hasta 15.000 U/g. La unidad 1 U (Unit) equivale pues a la actividad de cada cantidad enzimática que transforma 1 μmol de su sustrato a pH 7 y 25°C en un minuto.

El sustrato que se va a añadir a la óxidoreductasa que produce dicho peróxido de hidrógeno procede generalmente de la denominación de la correspondiente óxidoreductasa.

Los medios conforme a la invención también pueden contener si es necesario activadores de blanqueo como medios auxiliares de blanqueo adicionales. En lo que se refiere a los activadores de blanqueo que se emplean preferiblemente conforme a la invención y a sus cantidades preferidas se alude a ello en la solicitud de patente WO2008/135337.

Además de un catalizador de blanqueo conforme a la invención y de los blanqueantes anteriormente mencionados y de otras sustancias auxiliares de blanqueo contenidas un detergente conforme a la invención contiene otras sustancias como otros enzimas, estabilizadores de enzimas, tensoactivos, en particular tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, sustancias estructurales (Builder, Cobuilder), polímeros, disolventes, espesantes, medios secuestrantes, electrolitos, sistemas gasíferos, blanqueadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la transferencia del color, inhibidores de espuma, sustancias que facilitan la desintegración, sustancias abrasivas, colorantes, aromatizantes, sustancias activas microbianas, absorbedores de rayos UV, medios que protegen o evitan el arrugamiento, antiestáticos, los llamados principios activos soil-release o repelentes de la suciedad, agentes o medios propulsores así como otras sustancias habituales.

En lo que se refiere a otros enzimas que se emplean preferiblemente conforme a la invención, estabilizadores de enzimas, tensoactivos, sustancias estructurales, polímeros, disolventes, espesantes, medios secuestrantes,

electrolitos, sistemas gasíferos, blanqueadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la transferencia del color, inhibidores de espuma, sustancias que facilitan la desintegración, sustancias abrasivas, colorantes, aromatizantes, sustancias activas microbianas, absorbedores de rayos UV, medios que protegen o evitan el arrugamiento, antiestáticos, los llamados principios activos soil-release o repelentes de la suciedad, agentes o medios propulsores así como a sus cantidades preferidas se alude a ellas en la solicitud de patente WO2008/135337.

Los granulados de catalizador de blanqueo especialmente preferidos son aquellos que contienen

- a) 0,1 hasta 30% en peso de un catalizador de blanqueo conforme a la invención así como otros catalizadores de blanqueo que se necesiten
- b) 10 hasta 99% en peso de un material soporte, así como
- c) 0,1 hasta 5% en peso de un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos.

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

Como material soporte b) son básicamente apropiados todos los detergentes que se emplean con las sustancias compatibles con el resto de ingredientes, en particular las sustancias estructurales anteriormente mencionadas, sobre todo los carbonatos, lo que incluye bicarbonatos, sulfatos, cloruros, silicatos y fosfatos. Como material soporte son apropiados los carbonatos de metales alcalinos, los bicarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos, fosfatos alcalinos y mezclas de estas sustancias, donde en el sentido de la presente invención se prefieren los carbonatos alcalinos, en particular el carbonato sódico, bicarbonato sódico o bien sesquicarbonato sódico y/o los fosfatos alcalinos. En una configuración especialmente preferida se emplea como material soporte el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico).

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

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

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

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

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

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

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

en peso de las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm se sitúa preferiblemente entre el 30 y el 70% en peso, en particular entre el 45 y el 65% en peso y preferiblemente entre el 40 y el 60% en peso.

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

Un objetivo de la invención son los procedimientos para la limpieza de tejidos o superficies duras, en los cuales al menos se emplea un catalizador de blanqueo conforme a la invención en una de las etapas del proceso.

10 Se trata tanto de procedimientos manuales como mecánicos. Las configuraciones equivalen, por ejemplo, a lavados manuales, a la eliminación manual de manchas de tejidos o de superficies duras o bien a la utilización junto con un procedimiento mecánico, de manera que se prefieren los procedimientos mecánicos, en particular para la limpieza de tejidos, debido a un manejo más preciso en lo que se refiere a las cantidades empleadas y a los tiempos de actuación. De acuerdo con todo esto se prefieren los márgenes de concentraciones anteriormente mencionados.

15 La limpieza de tejidos se realiza preferiblemente a temperaturas de 20 a 95°C, en una configuración preferida a temperaturas de 20 a 60°C, en particular a temperaturas de 20 a 40°C, así como preferiblemente a un valor de pH de 5.12, en particular de 8-11.

20 El método para limpiar tejidos se caracteriza porque en general se incorporan las distintas sustancias activas en la limpieza durante las etapas del proceso y transcurrido un periodo de tiempo se eliminan, o bien porque se trata la mezcla que se va a lavar de una forma determinada con un detergente o con una solución de este medio. Lo mismo sirve para el método de lavado de todos los otros materiales como los tejidos, que se reúnen bajo el concepto de "superficies duras". Todos los métodos de lavado o limpieza imaginables pueden enriquecerse con un catalizador de blanqueo conforme a la invención en al menos una de las etapas de trabajo, y equivalen por tanto a las configuraciones de la presente invención.

25 En una configuración preferida de esta aplicación se disponen los catalizadores de blanqueo conforme a la invención conforme a una de las fórmulas anteriormente mencionadas para los medios conforme a la invención, preferiblemente medios de lavado o de limpieza.

30 Otro objetivo de la presente invención es también un producto que contiene una composición conforme a la invención o bien un medio de lavado o limpieza conforme a la invención, en particular un limpiador conforme a la invención de superficies duras, y un dosificador o dispensador. En el caso del producto puede tratarse de un recipiente de un solo compartimento o de varios compartimentos, en particular de dos compartimentos. Se prefiere el dosificador de accionamiento manual, perteneciente al grupo de pulverizadores (recipiente de gas comprimido; conocido también como pulverizador), pulverizadores que crean su propia presión, pulverizador de bombeo y pulverizador de émbolo, en particular el pulverizador de bombeo y el pulverizador de émbolo con un envase de polietileno transparente o bien de tereftalato de polietileno. Los pulverizadores se describen con detalle en la WO 96/04940 (Procter & Gamble) y en las patentes americanas citadas, a las cuales se hace aquí también referencia. Los pulverizadores de émbolo y los frascos lavados o difusores de bombeo tienen la ventaja frente a los recipientes de gas comprimido, de que no se debe emplear ningún medio propulsor. Mediante los accesorios adecuados para partículas y las boquillas, etc.. (llamados "boquilla-válvulas") que se colocan en el pulverizador se puede dosificar el enzima que se encuentra en esta configuración de forma opcional, incluso en una forma inmovilizada de partículas, es decir como espuma de limpieza.

35 De acuerdo con la invención los detergentes de lavavajillas preferidos comprenden
 - 5 hasta 70% en peso, preferiblemente 10 hasta 60% en peso y en particular 20 hasta 50% de sustancias estructurales, a excepción de polímeros activos en el lavado y la limpieza;
 50 - 2 hasta 28%, preferiblemente 4 hasta 20% en peso, y en particular 6 hasta 15% en peso de polímeros activos en el lavado y limpieza;
 - 0,5 hasta 10% en peso, preferiblemente 1 hasta 8% en peso y en particular 2 hasta 6% en peso de tensoactivos, preferiblemente de tensoactivos no iónicos y/o anfóteros;
 - 0,5 hasta 8% en peso, preferiblemente 1 hasta 7% en peso y en particular 2 hasta 6% en peso de enzimas;
 55 - 2 hasta 20% en peso, preferiblemente 4 hasta 15% en peso y en particular 6 hasta 12% en peso de medios blanqueantes;
 - 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de catalizadores de blanqueo conforme a la invención; así como si fuera preciso
 - 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de otros catalizadores de blanqueo.

60 Los detergentes para lavavajillas especialmente preferidos comprenden
 - 5 hasta 70% en peso, preferiblemente 10 hasta 60% en peso y en particular 20 hasta 50% de fosfatos;
 - 2 hasta 28%, preferiblemente 4 hasta 20% en peso, y en particular 6 hasta 15% en peso de polímeros activos en el

lavado y limpieza;

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

5 - 0,5 hasta 8% en peso, preferiblemente 1 hasta 7% en peso y en particular 2 hasta 6% en peso de enzimas seleccionadas entre las amilasas, proteasas y amadoriasas;

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

- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de catalizadores de blanqueo conforme a la invención; así como si fuera preciso

10 - 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y en particular 0,05 hasta 3% en peso de otros catalizadores de blanqueo.

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

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

20 Los medios conforme a la invención se pueden presentar en forma de productos de una fase o de varias fases. Se prefieren en particular los detergentes para lavavajillas con una, dos, tres o cuatro fases. Los detergentes para lavavajillas se caracterizan por que se presentan en forma de una unidad o dosis ya preparada con dos o varias fases.

25 Cada una de las fases del medio multifásico puede presentar iguales o distintos estados de agregados. Se prefieren los detergentes para lavavajillas que al menos presentan dos fases distintas y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida.

30 Los detergentes para lavavajillas conforme a la invención se presentan preferiblemente en forma de unidades de dosificación. Estas unidades constan preferiblemente de la cantidad necesaria de sustancias activas en el lavado o limpieza para un proceso de limpieza. Las unidades dosificadoras tienen un peso entre 12 y 30 g, preferiblemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22g.

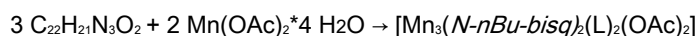
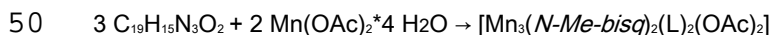
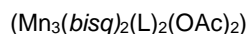
35 El volumen de las unidades dosificadoras mencionadas así como su forma espacial se ha elegido con especial preferencia de manera que se garantiza una capacidad de dispensado de dichas unidades a través del compartimento de dispensado de un lavavajillas. El volumen de la unidad dosificadora se sitúa entre 10 y 35 ml, preferiblemente entre 12 y 30 ml y en particular entre 15 y 25 ml.

40 Los detergentes para lavavajillas conforme a la invención, en particular las unidades dosificadoras preparadas presentan un envoltorio soluble en agua.

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

Configuraciones ejemplo

45 Ejemplo 1: Presentación de los complejos *bisq* empleados:



La presentación de los complejos se realiza por la reacción del correspondiente ligando *bisq* con 1,5 equivalentes de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en metanol.

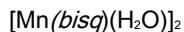
55 Para ello se pesan 3 mmol de ligando (Fluka), se mezclan con 30 ml de metanol o etanol y se calientan bajo reflujo. A continuación se realiza la adición de 1 mmol de $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ como sustancia sólida o solución metanólica, de manera que casi inmediatamente se forma una suspensión de una sustancia sólida naranja en la solución amarillenta. El complejo se puede retirar o separar como una sustancia sólida cristalina de color naranja tras el enfriamiento a temperatura ambiente.

60 $[\text{Mn}_3(\text{N-nBu-bisq})_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2]$:

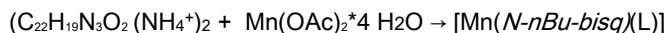
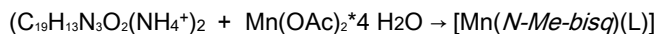
IR (KBr): 3039, 2964, 2799, 1616, 1589, 1559, 1497, 1469, 1441, 1386, 1373, 1332, 1288, 1214, 1132, 1288, 1214,

1132, 1100, 1046, 858, 824, 794, 744, 661, 592, 540, 514, 430 cm⁻¹.

Compárese con la estructura cristalina: JDK51



5

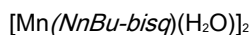


10

La presentación de los complejos se produce por reacción de los correspondientes ligandos *bisq* con 1 equivalente de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en un medio amoniacal alcalino.

15

Para ello se pesa 1 mmol de ligando (Fluka), se mezcla con 30 ml de metanol así como 10 gotas de amoníaco concentrado y se calientan bajo reflujo. A continuación se realiza la adición de 1 mmol de Mn(OAc)₂ como solución acuosa. El complejo se puede retirar o separar como una sustancia sólida cristalina de color naranja tras el enfriamiento a temperatura ambiente.

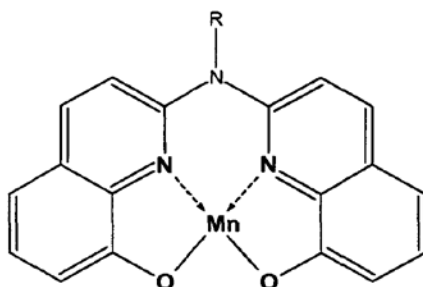


20

IR (KBr): 2928, 2858, 1640, 1613, 1586, 1555, 1495, 1443, 1383, 1333, 1301, 1199, 1154, 1130, 1097, 1025, 997, 965, 860, 816, 787, 749, 733, 706, 664, 645, 590, 560, 512 cm⁻¹.

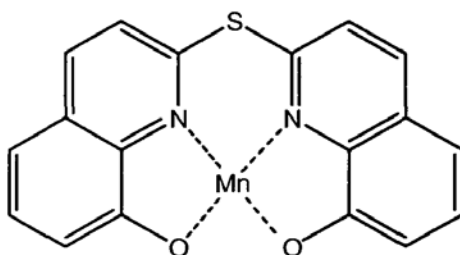
Ejemplo 2: Prueba o test de alteración y de la potencia de lavado básica en una prueba de lavado miniaturizada del complejo Mn-N-n-Bu-bisq

25



Complejos Mn-bisq con R = hidrógeno(*bisq*), n-butil(*N-n-Bu-bisq*) o bien R = metilo(*N-n-Me-bisq*)

30



Complejo Mn-S-bisq

35

El poder de lavado básico y la pérdida de la fuerza de desgarre en húmedo se han analizado en un test de lavado en miniatura. Se ha trabajado con una fórmula de detergente líquido completa. Los valores del pH se ajustaban en la fórmula líquida por medio del NaOH, de manera que para una dosis de 4,4 g/l y tras la adición de los aditivos pertinentes se obtenía el valor del pH correspondiente en la fórmula de lavado. En agua con 16°dH se añadían 4,4 g/l de detergente líquido, 0,35 g/l de H₂O₂ y 3,6 mg/l de Mn-N-n-Bu-bisq. Las cavidades de MLA se rellenaban con 10 ml de lejía.

40

Para la potencia del lavado básico se estiraba un sustrato de algodón con la correspondiente suciedad en un soporte o recipiente para muestras y se hacía girar el recipiente durante 1h a la temperatura indicada en el micro-ondas, de manera que el líquido se encontraba siempre en contacto con el algodón. El sustrato tratado se lavaba bajo una corriente de agua calentada y a continuación se secaba y se medía el color.

Para la pérdida de fuerza de desgarre en húmedo se colocaba en cada cavidad del recipiente de muestra una tira de algodón con una anchura definida (número de fibras) y se hacía girar el recipiente durante 1h a 60°C en el micro-ondas. Este tratamiento se repetía 20 veces. Las tiras se secaban y se sumergían en una solución humectante antes de ser desgarradas por medio de una máquina de pruebas de tracción con una velocidad de trabajo constante. La fuerza de desgarre del algodón tratado se comparaba con la fuerza de desgarre del algodón no tratado y se calculaba la pérdida de fuerza de desgarre en húmedo en %.

Se efectuaban 5 determinaciones para la fuerza de lavado básica y la pérdida de la fuerza de desgarre

Tabla 1: Resultados del ensayo para Mn-M-nBu-bisq

pH	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Pérdida de la fuerza de desgarre en húmedo (%)
7	48,1	47	49,2	7
8	47,9	46,9	50,8	5
9	48,9	46,8	52	5
10	49,6	48,1	54,9	5
11	51,4	50,2	58,6	10

Para comparar se presentan a continuación los resultados para el catalizador de blanqueo Mn-TACN.

Tabla 2: Resultados del ensayo para Mn-TACN

pH	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Fuerza de lavado básica (valor Y)BC1, T=30°C	Pérdida de la fuerza de desgarre en húmedo (%)
7	50,4	48,4	n.d.	20
8	52,0	51,3	n.d.	31
9	53,8	54,4	n.d.	33
10	57,0	56,2	n.d.	57
11	60,3	58,5	n.d.	83

Se observa que la fuerza de lavado básica del complejo de Mn-N-nBu-bisq a 30°C para los distintos valores de pH analizados es ciertamente más débil que la del Mn-TACN, pero presenta un valor aceptable. La gran ventaja frente al Mn-TACN es que la pérdida de la fuerza de desgarre en húmedo al utilizar Mn-timp es claramente menor que al utilizar Mn-TACN, de manera que en conjunto el cociente entre la fuerza de lavado y el deterioro para Mn-timp es claramente mejor que para Mn-TACN.

Ejemplo 3: Prueba de lavado en una instalación de lavado modelo

La prueba de lavado se realiza en un aparato de agitación que puede alcanzar distintas temperaturas.

Como recipientes de prueba se utilizan 11 vasos de precipitados, en los cuales existe un dispositivo para la agitación mecánica del baño de lavado. La mecánica de agitación se establece de manera que por un lado todos los vasos de precipitados se agitan a la misma velocidad y por otro lado la dirección de agitación varía periódicamente. La carga de los compartimentos de lavado se efectúa con aproximadamente 16 g de ropa y aproximadamente 6 g de tejido sucio (las piezas tienen forma cuadrada de unos 6 cm y son de algodón). Como tejido de prueba se utilizan los fabricados por la empresa CFT B.V (Países Bajos).

En el caso de la suciedad del tejido se trata de los siguientes sustratos de prueba relevantes para el blanqueo:

- CS-103 vino tinto
- CS-3 vino tinto envejecido
- BC-1 té
- BC-3 té
- CS-15 zumo de arándanos

De estos 5 tejidos de prueba se reúne un grupo de ocho piezas de tejido sucias. Lo que significa que hay tres suciedades que se analizan por duplicado.

Para averiguar la potencia de blanqueo se calcula el valor Tristimulus Y (valor de luminosidad o brillo) del tejido blanqueado y se compara con la muestra de referencia. El valor Y se calcula a partir del valor L medido según la fórmula matemática siguiente:

$$L = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

La medición de los valores L se realiza con un espectrofotómetro Minolta CM-508d. Básicamente se emplean dos escenarios de prueba para las pruebas de lavado con el fin de averiguar la actividad de blanqueo. Por un lado la prueba o test de lavado con una fórmula de detergente completa sin TAED (test de lavado con detergente completo sin TAED) y por otro lado una prueba de lavado simple, que únicamente contiene peróxido de hidrógeno y tensoactivos (prueba -H₂O₂). Se utilizarán los parámetros siguientes en la prueba de lavado con detergente completo sin TAED:

Volumen de la solución de detergente: 750 ml
 Cantidad de detergente con TAED: (100g VWM por 16 l de baño, por lo tanto 4,69 g por 750 ml)
 Cantidad de detergente sin TAED: 4,55 g por 750 ml
 Catalizador metálico: 0,0086 mmol por átomo de metal de transición

Temperatura: 30°C
 Tiempo de lavado: 60 min
 Volumen de lavado: 500 ml
 Tiempo de enjuagado: 15 min
 Calidad del agua: Agua VE artificialmente endurecida con CaCl₂ x 2 H₂O (8,73 g por 25 l) y MgCl₂ x 6 H₂O (2,42 g por 25 l) = 16° dH
 valor del pH 10,5 (solución tampón de carbonato)

Los resultados del lavado para los distintos complejos de metales de transición en detergente completo sin TAED se muestran en la tabla siguiente. Como valores de comparación se indican el valor para el detergente completo sin TAED y sin complejos de metales de transición ("sin catalizador) así como el valor para el detergente completo con TAED.

Tabla 3: Prueba de lavado con detergente completo sin TAED

Mn-N-n-Bu-bisq	76
Mn-N-Me-bisq	73
Sin catalizador	71,7
TAED	75,8

Se utilizan los parámetros de prueba siguientes en una prueba de lavado simplificada (prueba H₂O₂):

Volumen de la solución de detergente: 750 ml
 Cantidad de H₂O₂: 10 mmol por l
 Tensoactivo: LAS = 0,58 g; LT07 = 0,12 g
 Catalizador metálico: 0,0086 mmol por átomo de metal de transición

Temperatura: 30°C
 Tiempo de lavado: 60 min
 Calidad del agua: Agua VE
 Valor del pH 10,5 (solución tampón de carbonato)

Los resultados del lavado para los distintos complejos de metales de transición según la prueba de lavado simplificada (prueba H₂O₂):

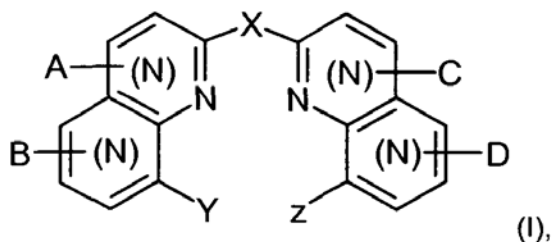
Tabla 4: Prueba de lavado simplificada (prueba H₂O₂):

Mn-N-n-Bu-bisq	n.d.
Mn-N-Me-bisq	75
Sin catalizador	75
TAED	75

REIVINDICACIONES

1. Medio de lavado o detergente que contiene ligandos y/o complejos metal-ligando de ligandos de fórmula general (I)

5



donde

X equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 , $PR^1R^{2(+)}$, $P(O)R^1$, O, S, BR^1 , $BR^1R^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 ,

Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 ,

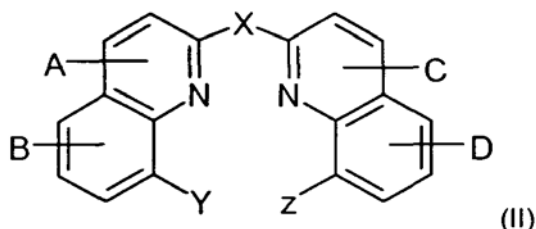
10 A, B, C, D, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, trifluorometilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alquenoilo, alquinilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi, alquilsulfanilo, alquilsulfonilo, alcanoilo, alcanoiloxi, alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo, hidroxilo, amino, arilo, arilalquilo, ariloxi, arilsulfanilo, arilsulfonilo, arilsulfonilo, arilcarbonilo, arilcarboniloxi, ariloxycarbonilo, arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroalquilo, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxycarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxisulfonilo, alcoxycarbonilo, amonio, hidroxycarbonilo, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfeno, amidofosfeno, formilo, tioformilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ y $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con n=1 hasta 20.

15 R^5 y R^6 independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno o alquilo, donde todos los radicales de la molécula así obtenida, pueden ser sustituidos una o varias veces, de manera que (N) equivale a que opcionalmente pueden ser sustituidos uno o dos grupos CH del radical arilo correspondiente por N.

20

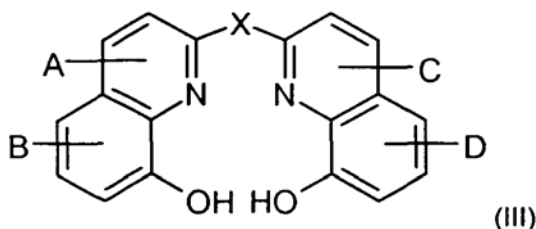
2. Medio de lavado o limpieza conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por, que se trata de ligandos de la fórmula general (II)

25



3. Medio de lavado o limpieza conforme a la reivindicación 2, que se caracteriza por, que se trata de ligandos de la fórmula general (III)

30



35

4. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza por, que R^1 y R^2 equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alquenoilo, alquinilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcanoilo, alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo, arilo, arilalquilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxycarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, trifluorometilo, formilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ o $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con n=1 hasta 20, de manera que todos los radicales de la molécula así obtenida pueden ser sustituidos independientemente uno de otro, una o varias veces.

40

5. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **que se caracteriza por, que X** equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 o $PR^1R^{2(+)}$.

5 6. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1, 2, 4, y 5, **que se caracteriza por, que Y y Z** equivalen a OH.

7. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **que se caracteriza por, que** X equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 o $PR^1R^{2(+)}$,

Y y Z equivalen a OH,

10 R^1 y R^2 independientemente uno de otro, equivalen a hidrógeno, C_{1-6} -alquilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ o bien $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con $n=1$ hasta 20

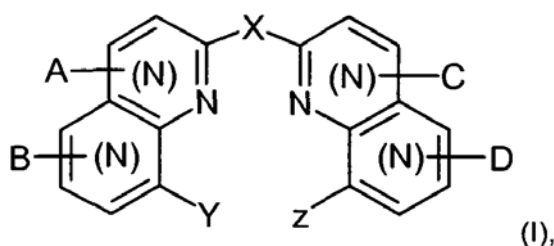
15 A, B, C y D independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno, alquilo, amonio, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfona, amidofosfona, hidroxilo, alcoxi, o amino, donde todos los radicales de la molécula así obtenida pueden ser sustituidos una o varias veces.

8. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **que se caracteriza por** que al menos uno de los radicales A, B, C, D y X comprende un grupo elegido entre el amonio, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfona, amidofosfona, hidroxilo, alcoxi, amino y polioxitileno.

9. Medio de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **que se caracteriza por**, que el metal del complejo metal-ligando se elige entre Ag, Al, Ce, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Re, Ti, V y Zn en cualquier estado de oxidación.

10. Utilización de medios de lavado o limpieza conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, para la limpieza de tejidos o superficies duras.

11. Utilización de ligandos y complejos ligando-metal de ligandos de la fórmula general (I)



donde

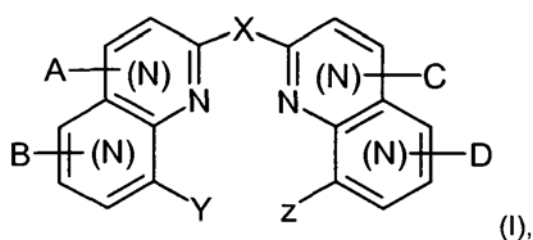
35 X equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 , $PR^1R^{2(+)}$, $P(O)R^1$, O, S, BR^1 , $BR^1R^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 ,

Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 ,

40 A, B, C, D, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, trifluorometilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi, alquilsulfanilo, alquilsulfino, alquilsulfonilo, alcanoilo, alcanoiloxi, alcoxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo, hidroxilo, amino, arilo, arilalquilo, ariloxi, arilsulfanilo, arilsulfino, arilsulfonilo, arilcarbonilo, arilcarboniloxi, ariloxicarbonilo, arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroalquilo, heteroariloxi, heteroarilamino, heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxisulfonilo, alcoxicarbinol, amonio, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato, fosfona, amidofosfona, formilo, tioformilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ y $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con $n=1$ hasta 20.

45 R^5 y R^6 independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno o alquilo, donde todos los radicales de la molécula así obtenida, pueden ser sustituidos una o varias veces si fuera preciso para la limpieza de tejidos o de superficies duras.

50 12. Utilización de ligandos y complejos ligando-metal de ligandos de la fórmula general (I)



donde

- 5 X equivale a NR^1 , $NR^1R^{2(+)}$, PR^1 , $PR^1R^{2(+)}$, $P(O)R^1$, O, S, BR^1 , $BR^1R^{2(-)}$, CR^3R^4 o bien SiR^3R^4 ,
 Y y Z independientemente uno de otro, equivalen a OH, SH, NH_2 , NHR^5 o bien NR^5R^6 ,
 A,B,C,D, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 equivalen independientemente uno de otro a los grupos hidrógeno, alquilo, trifluorometilo,
 10 cicloalquilo, cicloalquilalquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alcoxi, alquilsulfanilo,
 alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcanilo, alcaniloxi, alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilsulfanilcarbonilo,
 hidroxilo, amino, arilo, arilalquilo, ariloxi, arilsulfanilo, arilsulfinilo, arilsulfonilo, arilcarbonilo, arilcarboniloxi,
 ariloxycarbonilo, arilaminocarbonilo, arilsulfanilcarbonilo, heteroarilo, heteroalquilo, heteroariloxi, heteroarilamino,
 heteroarilsulfanilo, heteroarilsulfonilo, heteroarilsulfoxidilo, heteroarilcarbonilo, heteroarilcarboniloxi,
 heteroariloxycarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroarilsulfanilcarbonilo, alcoxisulfonilo, alcoxycarbinol, amonio,
 15 hidroxycarbonilo, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, amidocarbonilo, halógeno, nitro, sulfato, sulfo, amidosulfo, fosfato,
 fosfona, amidofosfona, formilo, tioformilo, $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ y $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ con n=1 hasta 20.
 R^5 y R^6 independientemente uno de otro, equivalen a los grupos hidrógeno o alquilo, donde todos los radicales de la
 molécula así obtenida, pueden ser sustituidos una o varias veces si fuera preciso para el blanqueo de la celulosa y/o
 del algodón en bruto.