

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 835**

51 Int. Cl.:

C07D 233/20 (2006.01)

C07D 235/04 (2006.01)

C07D 235/20 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2008 E 08736068 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2144882**

54 Título: **Complejos metálicos de tris(heterociclilo) como catalizadores de blanqueo**

30 Prioridad:

12.04.2007 DE 102007017657

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

09.05.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

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 2 402 835 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 tris(heterociclilo) como catalizadores de blanqueo

5 La presente invención se refiere a complejos metálicos de tris(heterociclilo) y a su empleo como catalizadores de blanqueo.

10 Para blanquear efectivamente con peróxido de hidrógeno hay que convertir éste en una especie de blanqueo más activa. Un modo de generar peroxicompuestos activados consiste en usar precursores de perácidos, los llamados activadores de blanqueo, como p.ej. la TAED, que se transforman en la especie activa por perhidrólisis.

Otra forma de producir especies activadas consiste en la perhidrólisis catalizada por enzimas de ésteres de ácidos carboxílicos o de compuestos de nitrilo, utilizando perhidrolasas.

15 Por último también es conocido el uso de catalizadores de blanqueo para generar especies activadas, entendiendo como catalizador de blanqueo una sustancia capaz de mejorar el rendimiento del peróxido de hidrógeno en un tejido blanqueable, sin intervenir estequiométricamente en la reacción.

20 En comparación con otros métodos de activación del blanqueo, el empleo de catalizadores tiene la ventaja de que permite usar cantidades del compuesto inferiores a la estequiométrica, ahorrando espacio y peso en la formulación del producto blanqueador. Además la reducción de peso, especialmente en aplicaciones de lavado y limpieza, tiene la ventaja adicional de verter menos sustancias al medio ambiente, lo cual es muy beneficioso desde el punto de vista ecológico. Asimismo permite ahorrar costes de transporte y embalaje.

25 También debe tenerse en cuenta que al usar activadores de blanqueo tales como nitrilos o TAED en presencia de agua se puede producir una hidrólisis prematura, mientras que este problema puede evitarse en gran medida con el empleo de catalizadores de blanqueo. Además la activación no catalítica del blanqueo a partir de perácidos da lugar a la formación de ácidos y al consiguiente desplazamiento del pH, que puede perjudicar el rendimiento del blanqueo. Asimismo, el rendimiento de la mayoría de los activadores de blanqueo suele ser insuficiente a temperaturas bajas.

30 Por los motivos arriba citados el uso de catalizadores de blanqueo tiene especial interés frente a las demás técnicas de activación del blanqueo y por tanto se necesitan fundamentalmente nuevos catalizadores de blanqueo.

35 Como catalizadores de blanqueo se han descrito concretamente complejos metálicos con ligandos orgánicos tales como salenos, saldiminas, tris(salicilidenaminoetil)aminas, poliazaalcanos monocíclicos, poliazaalcanos policíclicos con puentes cruzados, terpiridinas y tetra-amido. Un inconveniente de los complejos metálicos descritos es que su rendimiento de blanqueo no es suficiente, sobre todo a baja temperatura, o en caso de serlo producen un deterioro no deseado de los colores y probablemente también dañan las fibras textiles.

40 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los complejos formados por ligandos de tris(heterociclilo) y metales de transición forman unos catalizadores efectivos de blanqueo que actúan en la colada de manera más suave que los catalizadores de blanqueo corrientes hoy en día.

45 Algunos de los ligandos de tris(heterociclilo) y de los complejos metal-ligando empleados en la presente invención ya son conocidos del estado técnico. Así Brown y otros (J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6953-6959) y Kimblin y otros (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 1813-1815) describen tris(imidazolil)fosfinas y -carbinoles, y también su uso, sobre todo en complejos de cinc(II), como modelo del centro activo del enzima anhidrasa carbónica. Rütther y otros (J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 4684-4693) describen complejos de cromo(III) y vanadio(III) con tris(imidazolil)fosfinas y -alcanos, así como su uso para catalizar la reacción de los etilenos a 1-alquenos o polímeros. Brown y otros (Inorganica Chimica Acta 108 (1985) 201-207) describen complejos de Co(II) y Schiller y otros (Inorg. Chem. 44 (2005) 6482-6492) complejos de Cu(II) con tris(imidazolil)fosfinas, así como su uso para catalizar la hidrólisis de ésteres fosfóricos. Allen y otros (Inorg. Chem. 36 (1997) 1732-1734) describen complejos de cobre(II) y Vankai y otros (Inorg. Chem. 31 (1992) 343-345) complejos de hierro(II)/(III) con tris(imidazolil)fosfinas, así como su empleo para hidroxilar alcanos. Sorrell y otros (Inorg. Chem. 34 (1995) 952-960) describen complejos de cobre(I) con tris(imidazolil)fosfinas y su uso como modelo del centro activo de los enzimas que contienen cobre. Wu y otros (Inorg. Chem. 29 (1990) 5174-5183) describen complejos de hierro(III) y manganeso(III) con tris(imidazolil)fosfinas. Kurtz (Chem. Rev. 90 (1990) 585-606) describe complejos de hierro con tris(imidazolil)fosfinas y sus características estructurales. Enders y otros (Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 1501-1506) describen complejos de litio, cobre, plata y escandio con tris(imidazolil)fosfinas.

60 Byers y otros (J. Organometallic Chemistry 385 (1990) 417-427; J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988) 639-641) describen metano trisustituido con heterociclos, así como complejos de Pd(II) con estos ligandos. Sorrell y otros (J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 4255-4260) describen un complejo de Cu(I) y metoximetano trisustituido con derivados de imidazol, como modelo de la hemocianina.

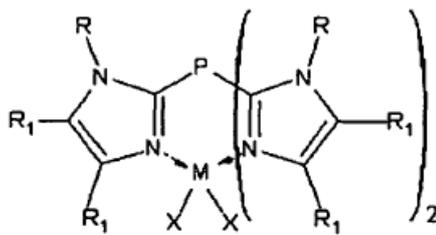
65 Keene y otros (Inorganica Chimica Acta 187 (1991) 217-220; Inorg. Chem. 27 (1988) 2040-2045) describen átomos

centrales trisustituidos con piridina, así como complejos de Ru(II) con estos ligandos. Kuo y otros (J. Organometallic Chemistry 588 (1999) 260-267) describen complejos de tris(2-piridil)fosfinas y metales de transición del grupo sexto del sistema periódico, así como su estudio estructural. Anderson y otros (J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2000) 3505-3512) describen metano y óxido de fosfina trisustituidos con heterociclos, así como complejos de hierro con estos ligandos. Adam y otros (J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) 519-530) describen complejos de cobalto con tris(2-piridil)metano y tris(2-piridil)fosfina. Astley y otros (J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996) 1845-1851) describen átomos centrales trisustituidos con piridina, así como complejos de níquel y cinc con estos ligandos. Kurtev y otros (J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1980) 55-57) describen complejos de Ru(II) y Rh(I) con tris(2-piridil)fosfina, así como el empleo de los complejos de rodio para reacciones de hidroformilación. Astley y otros (J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1995) 3809-3818) describen complejos de cobre y cinc con tris(2-piridil)fosfinas.

La patente WO 2004/104052 revela átomos centrales trisustituidos con heterociclos, así como complejos metálicos de estos ligandos con metales de los grupos 3, 4, 5 o 6 del sistema periódico y el uso de estos complejos metálicos como catalizadores de polimerización.

El uso de complejos metálicos de tris(heterociclilo) como catalizadores de blanqueo ya se revela por ejemplo en las patentes DE10163331, DE19713851 y JP08300624. Sin embargo en estos casos los heterociclos no van unidos directamente al átomo central del ligando, sino mediante un puente de alquileo. Por el contrario, en la presente invención se ha demostrado que resulta especialmente ventajosa la unión directa de los heterociclos al átomo central del ligando, sin puentes intermedios.

Por consiguiente un primer objeto de la presente invención son productos de limpieza y detergentes que contienen complejos metálicos de la fórmula general



donde M representa Mn, Fe o Co, R CH₃ y R₁ H o CH₃ o bien ambos radicales R₁ unidos al mismo heterociclo se unen entre sí formando un anillo bencénico y X representa BF₄⁻ o acetato.

Por regla general el complejo metal-ligando se puede preparar de manera sencilla, mezclando en medio acuoso una sal del metal correspondiente con el respectivo ligando. Ajustando un potencial redox adecuado puede favorecerse la aparición del grado de oxidación deseado.

Otro objeto de la presente invención es el uso de productos de limpieza y detergentes según la presente invención para el lavado de tejidos y superficies duras.

También son objeto de la presente invención los complejos metal-ligando anteriormente citados según la presente invención, como tales. En lo sucesivo los complejos metal-ligando de la presente invención se mencionan como "catalizadores de blanqueo según la presente invención."

Otro objeto de la presente invención es el uso de complejos metal-ligando de la presente invención, sobre todo como producto auxiliar para la limpieza de tejidos y superficies duras.

Otro objeto de la presente invención es el uso de complejos metal-ligando de la presente invención para blanquear celulosa y/o algodón crudo.

Los artículos de limpieza y detergentes según la presente invención pueden ser de cualquier tipo imaginable, tanto en forma de concentrados como de productos no diluidos para uso comercial, en el lavado o limpieza a máquina o a mano. Entre ellos cabe citar, por ejemplo, los detergentes para tejidos, alfombras o fibras naturales, para las cuales se emplea según la presente invención la denominación detergente. También hay que mencionar, por ejemplo, los detergentes lavavajillas para máquina o para el lavado manual o los detergentes para superficies duras como metal, vidrio, porcelana, cerámica, azulejos, piedra, superficies lacadas, plásticos, madera o cuero; para ellos se usa según la presente invención la denominación productos de limpieza. En sentido más amplio la presente invención incluye también como detergentes y productos de limpieza los desinfectantes y esterilizantes.

Las formas de ejecución de la presente invención comprenden todos los modos de suministro de los productos de limpieza o detergentes, conforme a la presente invención, que son convenientes y/o están establecidos en el estado técnico. Entre ellos cabe citar, por ejemplo, productos sólidos, en polvo, líquidos, en forma de gel o pastosos, dado

el caso formados por varias fases, comprimidos o no comprimidos. Además hay que mencionar, por ejemplo, los productos extruidos, los granulados, las pastillas o las bolsas, tanto en envases grandes como en porciones.

5 En una forma de ejecución preferida los productos de limpieza y detergentes según la presente invención contienen los catalizadores de blanqueo arriba descritos en una proporción de hasta el 5% en peso, concretamente del 0,001% en peso hasta el 1% en peso y con especial preferencia 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 producto de limpieza o detergente.

10 Junto a los catalizadores de blanqueo de la presente invención, los productos según la presente invención pueden contener adicionalmente otros catalizadores de blanqueo. Estas sustancias pueden ser en general cualquier sal o complejo de metal de transición que tenga un efecto reforzante del blanqueo. Como metales de transición hay que considerar especialmente para este caso Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V o Cu en diferentes grados de oxidación. Como posibles ligandos complejantes hay que tener en cuenta, tal como está descrito en la literatura, las guanidinas, los aminofenoles, los óxidos de amina, los salenos, las saldiminas, las lactamas, los poliazaalcanos monocíclicos y los poliazaalcanos policíclicos con puentes cruzados, las terpiridinas, los dendrímeros, los ligandos de tetra-amido, las bis- y tetrakis(piridilmetil)alquilaminas, las aminas secundarias y los polioximetalatos.

20 En una forma de ejecución preferida se usa como catalizador adicional de blanqueo un complejo de manganeso en grado de oxidación II, III, IV o V que lleva preferiblemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. En este caso se emplean preferentemente ligandos que poseen función donante de nitrógeno. Para los productos de la presente invención se prefiere especialmente el uso adicional de un catalizador de blanqueo que contenga como ligandos macromoleculares 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-triazaciclononano (Me/TACN). Como ejemplos adecuados de complejos de manganeso cabe citar por ejemplo: $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $(\text{Mn}^{\text{III}})_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.

30 En caso de utilizarlo, el catalizador adicional de blanqueo también entra en los productos de la presente invención en una proporción de hasta el 5% en peso, concretamente del 0,0025% en peso hasta el 1% en peso y con especial preferencia del 0,01% en peso hasta el 0,25% en peso, respecto al peso total del producto de limpieza o detergente.

35 Asimismo los productos de limpieza o detergentes según la presente invención contienen preferiblemente agentes blanqueadores que constituyen y/o aportan el sustrato preferente para los catalizadores de blanqueo de la presente invención. En este sentido, como agente blanqueador debe entenderse por un lado el propio peróxido de hidrógeno y por otro cualquier compuesto que aporte peróxido de hidrógeno en medio acuoso. Como compuestos que sirven de agentes blanqueadores aportando H_2O_2 al agua tienen especial importancia el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. También se pueden usar otros agentes blanqueadores como, por ejemplo, peroxopirofosfatos, citratoperhidratos y sales de perácidos o perácidos generadores de H_2O_2 , por ejemplo persulfatos o ácido persulfúrico. Asimismo se puede emplear el peroxohidrato de urea percarbamida, el cual puede representarse por la fórmula $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$. Concretamente, en los productos de limpieza de superficies duras, por ejemplo en los detergentes para máquinas lavavajillas, también pueden usarse, si se desea, agentes del grupo de los blanqueadores orgánicos, aunque en principio su empleo es para los productos de lavado de tejidos. Como blanqueadores orgánicos son típicos los peróxidos de diacilo, como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. 45 Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, de los cuales pueden mencionarse como ejemplos concretos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Son ejemplos preferidos (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, como los ácidos alquilperoxibenzoicos y también el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como los ácidos peroxiláurico, peroxiesteárico, ϵ -ftalimidoperoxicaaproico (ácido ftalimidoperoxihexanoico, PAP), o-carboxibenzamidoperoxicaaproico, N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como 1,12-diperoxicarboxílico, 1,9-diperoxiazelaico, diperoxisebácico, diperoxibrasílico, diperoxiftálicos, 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloil-bis(6-aminocaproico).

55 Como agentes blanqueadores también pueden emplearse sustancias que liberan cloro o bromo. Como sustancias liberadoras de cloro o bromo entran en consideración, por ejemplo, las N-bromo- y N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo los ácidos tricloroisocianúrico, tribromoisocianúrico, dibromoisocianúrico y/o dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como potasio y sodio. Igualmente sirven compuestos de hidantoína como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

60 En una forma de ejecución especial de la presente invención se renuncia al uso de sustancias suministradoras de peróxido de hidrógeno y en su lugar se emplea oxígeno como agente blanqueador, que puede ser oxígeno del aire o procedente de un agente que lo libere.

65 Según la presente invención se prefieren los productos de limpieza o detergentes, especialmente los detergentes de máquinas lavavajillas, que contienen hasta 45% en peso, en concreto 1 hasta 35% en peso, con preferencia 2,5 hasta 30% en peso, con especial preferencia 3,5 hasta 20% en peso y sobre todo 5 hasta 15% en peso de agente

blanqueador, preferentemente percarbonato sódico.

El contenido de oxígeno activo de los productos de limpieza o detergentes, especialmente de los detergentes de máquinas lavavajillas, está comprendido entre 0,4 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 8% en peso y sobre todo entre 0,6 y 5% en peso, respecto al peso total del producto. Los productos especialmente preferidos tienen un contenido de oxígeno activo superior al 0,3% en peso, con preferencia superior al 0,7% en peso, con especial preferencia superior al 0,8% en peso y sobre todo superior al 1% en peso.

Como alternativa a los blanqueadores o junto con ellos también pueden emplearse enzimas capaces de aportar in situ peróxido de hidrógeno generado a partir de otras sustancias. Se trata de óxidorreductasas que pueden transferir electrones, en general de un sustrato orgánico como la glucosa, a oxígeno como aceptor de electrones y por tanto formar in situ el peróxido de hidrógeno deseado. La óxidorreductasa se puede usar junto con el correspondiente sustrato orgánico. Como la suciedad por eliminar ya puede contener el sustrato requerido, las óxidorreductasas también se pueden usar sin la adición del sustrato correspondiente.

La óxidorreductasa generadora de peróxido de hidrógeno es preferiblemente una óxidorreductasa que lo produce empleando oxígeno como aceptor de electrones. Aquí entran en consideración, sobre todo, óxidorreductasas de las clases EC 1.1.3 (CH-OH como dador de electrones), E.C. 1.2.3 (aldehído o grupo oxo como dador de electrones), E.C. 1.4.3 (CH-NH₂ como dador), E.C. 1.7.3 (grupo que contiene N, como dador) y E.C. 1.8.3 (grupo que contiene S, como dador), prefiriéndose los enzimas de la clase E.C. 1.1.3.

Los enzimas preferidos se escogen especialmente del grupo formado por 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), colina-oxidasa (EC 1.1.3.17, véase concretamente la patente WO 04/58955), oxidasas para alcoholes de cadena larga (EC 1.1.3.20), glicerol-3-fosfato-oxidasa (EC 1.1.3.21), celobiosa-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), arilaldehído-oxidasa (EC 1.2.3.9), retinal-oxidasa (EC 1.2.3.11), L-aminoácido-oxidasa (EC 1.4.3.2), amina-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), tiol-oxidasa (EC 1.8.3.2), glutatión-oxidasa (EC 1.8.3.3), sorbitol-oxidasa y también enzimas como los descritos, por ejemplo, en la patente DE102005053529.

Para el caso de las óxidorreductasas productoras de peróxido de hidrógeno, en una forma de ejecución preferida se trata de una que utiliza un azúcar como donante de electrones. La óxidorreductasa productora de peróxido de hidrógeno y oxidante de azúcar se escoge preferiblemente del grupo formado por glucosa-oxidasa (EC 1.1.3.4), hexosa-oxidasa (EC 1.1.3.5), galactosa-oxidasa (EC 1.1.3.9) y piranosa-oxidasa (EC 1.1.3.10). Según la presente invención se prefiere especialmente la glucosa-oxidasa (EC 1.1.3.4).

Al emplear una óxidorreductasa productora de peróxido de hidrógeno se adicionan ventajosamente compuestos orgánicos, con especial preferencia aromáticos, que interactúan con los enzimas para reforzar la actividad de las respectivas óxidorreductasas (potenciadores) o para asegurar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy diferentes entre los enzimas oxidantes y la suciedad (mediadores).

La cantidad de óxidorreductasa productora de peróxido de hidrógeno, cuando se utiliza en los productos de limpieza y detergentes según la presente invención, corresponde a una actividad enzimática del producto total, referida a la óxidorreductasa, de 30 U/g hasta 20.000 U/g, sobre todo de 60 U/g hasta 15.000 U/g. La unidad 1 U (una unidad) corresponde en este caso a la actividad de aquella cantidad de enzima que convierte 1 μmol de su sustrato a pH 7 y a 25°C en un minuto.

Generalmente el sustrato que es necesario emplear cuando se usa dicha óxidorreductasa productora de peróxido de hidrógeno se deduce enseguida de la denominación de la respectiva óxidorreductasa.

Los productos de la presente invención también pueden contener, si es necesario, activadores de blanqueo como material blanqueador auxiliar. En cuanto a los activadores de blanqueo preferiblemente utilizables en la presente invención y sus dosis preferidas, se remite al documento de solicitud de patente WO2008/125589.

Además de un catalizador de blanqueo según la presente invención y de los agentes antes mencionados y de otros productos auxiliares de blanqueo opcionales, un producto de limpieza o detergente según la presente invención contiene, dado el caso, otros ingredientes como enzimas adicionales, estabilizadores de enzimas, tensioactivos, en concreto de tipo no iónico, aniónico, catiónico y/o anfótero, estructuradores (adyuvantes, coadyuvantes), polímeros, disolventes (utilizables en las composiciones de productos de limpieza o detergentes en forma líquida o de gel), espesantes, secuestrantes, electrolitos, acidulantes, abrillantadores ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de corrosión vítrea, inhibidores de corrosión, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de formación de espuma, agentes auxiliares de desintegración, sustancias abrasivas, colorantes, perfumes, sustancias activas microbianas,

absorbentes de UV, agentes antiarrugas, antiestáticos, sustancias activas conocidas como agentes antimanchas o repelentes de manchas, agentes expansores y, dado el caso, otros ingredientes usuales.

En cuanto a los otros enzimas, estabilizadores de enzimas, tensioactivos, estructuradores, polímeros, disolventes, espesantes, secuestrantes, electrolitos, acidulantes, abrillantadores ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de corrosión vítrea, inhibidores de corrosión, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de formación de espuma, agentes auxiliares de desintegración, sustancias abrasivas, colorantes, perfumes, sustancias activas microbianas, absorbentes de UV, agentes antiarrugas, antiestáticos, sustancias activas repelentes de las manchas y agentes expansores utilizables preferiblemente según la presente invención se remite al documento de solicitud de patente WO2008/125589.

Como granulados catalíticos de blanqueo han dado especialmente buen resultado aquellos que contienen

- a) 0,1 hasta 30% en peso de un catalizador de blanqueo conforme a la presente invención y, dado el caso, un catalizador de blanqueo adicional,
- b) 10 hasta 99% en peso de un material soporte, así como
- c) 0,1 hasta 5% en peso de un ligante del grupo de los polímeros orgánicos.

El catalizador de blanqueo adicional utilizable opcionalmente según a) se escoge preferiblemente entre los demás catalizadores de blanqueo ya citados anteriormente.

Como material soporte b) son adecuadas en principio todas las sustancias o mezclas de sustancias utilizables en los productos de limpieza y detergentes, que sean compatibles con los demás ingredientes de dichos productos, sobre todo los estructuradores ya mencionados anteriormente, en particular los carbonatos, incluyendo los bicarbonatos, los sulfatos, los cloruros, los silicatos y los fosfatos. En este caso como material soporte sirven especialmente los carbonatos de metales alcalinos, los bicarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los silicatos alcalinos, los metasilicatos de metales alcalinos, los fosfatos alcalinos y mezclas de estas sustancias, prefiriéndose según la presente invención los carbonatos alcalinos, concretamente carbonato sódico, bicarbonato sódico o sesquicarbonato sódico, y/o los fosfatos alcalinos. En una forma de ejecución particularmente preferida, como material soporte se usa el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) o la correspondiente sal de potasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico).

La proporción ponderal de material soporte b) en el peso total de los granulados catalíticos de blanqueo puede variar dentro de los límites indicados al comienzo. Por lo que respecta a la procesabilidad y al rendimiento de blanqueo real tras la composición con otros ingredientes activos de lavado y de limpieza, han dado un resultado ventajoso los porcentajes superiores al 20% en peso, preferiblemente superiores al 40% en peso y sobre todo superiores al 60% en peso. Por consiguiente en el marco de la presente invención se prefieren los granulados catalíticos de blanqueo cuyo porcentaje en peso de material soporte b) respecto al peso total de granulado está comprendido entre el 20 y el 99% en peso, preferiblemente entre el 40 y el 95% en peso y sobre todo entre el 60 y el 90% en peso.

Como tercer ingrediente los granulados catalíticos de blanqueo de la presente invención contienen un ligante c) del grupo de los polímeros orgánicos. Los polímeros pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera. Se pueden usar polímeros naturales y polímeros modificados de origen natural, así como polímeros sintéticos.

Al grupo de polímeros no iónicos usados con especial preferencia como ligante c) pertenecen los polivinilalcoholes, polivinilalcoholes acetalizados, polivinilpirrolidonas y polialquilenglicoles, sobre todo poli(óxido de etileno). Los polivinilalcoholes y polivinilalcoholes acetalizados tienen un peso molecular comprendido en el intervalo de 10.000 hasta $100.000 \text{ g mol}^{-1}$, preferiblemente de 11.000 hasta $90.000 \text{ g mol}^{-1}$, sobre todo de 12.000 bis $80.000 \text{ g mol}^{-1}$ y con especial preferencia de 13.000 hasta $70.000 \text{ g mol}^{-1}$. El poli(óxido de etileno) tiene masas moleculares comprendidas en el intervalo de 200 hasta $5.000.000 \text{ g/mol}$, que corresponden a grados de polimerización n de aproximadamente 5 hasta >100.000 .

Al grupo de polímeros aniónicos empleados con especial preferencia como ligante c) pertenecen especialmente los policarboxilatos homopoliméricos o copoliméricos, los poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico), particularmente aquellos ya mencionados con anterioridad como sustancias orgánicas estructuradoras utilizables para los productos de limpieza y detergentes, así como los polímeros provistos de grupos de ácido sulfónico, sobre todo los ya citados anteriormente como ablandadores.

En cuanto al grupo de los polímeros catiónicos y anfóteros empleados con especial preferencia como ligante c) se remite a los polímeros ya citados anteriormente como sustancias activas de lavado y limpieza.

En los granulados catalíticos de blanqueo preferidos de la presente invención el porcentaje en peso de ligante c) respecto al peso total del granulado está comprendido entre 0,2 y 4,5% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 4,0% en peso y sobre todo entre 1,0 y 4,0% en peso.

Los granulados catalíticos de blanqueo tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 1,0 mm, con especial preferencia entre 0,2 y 0,8 mm y sobre todo entre 0,3 y 0,7 mm, de modo que el porcentaje

5 en peso de partículas de tamaño inferior a 0,1 mm es preferiblemente de al menos un 4% en peso, con especial preferencia de al menos un 6% en peso y sobre todo de al menos un 8% en peso, pero también preferiblemente de un 80% en peso como máximo, con especial preferencia de un 60% en peso como máximo y sobre todo de un 40% en peso como máximo y el porcentaje en peso de partículas con un tamaño entre 0,2 y 0,8 mm está comprendido preferiblemente entre 30 y 70% en peso, con especial preferencia entre 45 y 65% en peso y sobre todo entre 40 y 60% en peso.

10 Además del catalizador de blanqueo también pueden formularse enzimas u otros ingredientes, sobre todo sensitivos, del modo anteriormente descrito.

15 Un objeto propio de la presente invención son los procesos de limpieza de tejidos o superficies duras en los que se usa un catalizador de blanqueo según la presente invención en al menos una de las etapas de proceso.

20 Aquí se incluyen tanto procesos manuales como efectuados a máquina. Son formas de ejecución, por ejemplo, el lavado a mano, la eliminación manual de manchas de tejidos o superficies duras o el uso en un proceso a máquina, prefiriéndose los procesos a máquina, sobre todo para limpieza de tejidos, debido a la posibilidad de regularlos con precisión, por ejemplo en lo tocante a cantidades empleadas y tiempos de acción. Para estas aplicaciones también son preferentemente válidos los intervalos de concentración arriba citados.

25 La limpieza de los productos textiles tiene lugar preferentemente a temperaturas de 20 – 95°C; en una forma de ejecución preferida a temperaturas de 20 – 60°C, sobre todo a temperaturas de 20 – 40°C, y preferiblemente a un pH de 5-12, sobre todo de 8-11.

30 Los procesos de limpieza de productos textiles se caracterizan generalmente por la incorporación al género lavado de diversas sustancias detergentes en varias etapas del proceso y por su enjuague tras el tiempo de acción, o por otro tipo de tratamiento del género lavado con un detergente o una disolución del mismo. Lo mismo vale para la limpieza de todos los demás materiales no textiles, los cuales se agrupan bajo el término "superficies duras". Todos los procesos de lavado o limpieza imaginables pueden enriquecerse con un catalizador de blanqueo de la presente invención en al menos una de las etapas del proceso y entonces constituyen formas de ejecución de la presente invención.

35 En una forma de ejecución preferida de esta aplicación los catalizadores de blanqueo de la presente invención se preparan según una de las recetas arriba indicadas para los productos de la presente invención, preferiblemente productos de limpieza y detergentes.

40 Otro objeto de la presente invención es asimismo un artículo que contiene una composición según la presente invención o un producto de limpieza o detergente según la presente invención, especialmente un limpiador para superficies duras según la presente invención y un rociador. El artículo puede ser un envase de una o más cámaras, sobre todo un envase de cámaras. En este caso el rociador es preferentemente un pulverizador accionado a mano, seleccionado sobre todo del grupo constituido por aerosoles (envase con gas comprimido; también conocido entre otras denominaciones como bote de espray), rociadores autopresurizados y rociadores con disparador, sobre todo rociadores con bomba y rociadores con disparador que tienen un depósito de polietileno o de polietilentereftalato transparente. Los rociadores se describen detalladamente en la patente WO 96/04940 (Procter & Gamble) y en las patentes US de rociadores ahí citadas, la cuales a este respecto se toman en su totalidad como referencia y cuyo contenido se incorpora en la presente invención. Los rociadores con disparador y los rociadores con bomba tienen frente a los recipientes de gas comprimido la ventaja de que no es necesario emplear ningún propelente. Mediante capuchones o boquillas colocadas sobre el rociador, que admitan el paso de partículas (las llamadas "válvulas de boquilla"), el enzima que puede llevar esta forma de ejecución también puede añadirse opcionalmente al producto, inmovilizado sobre partículas, y dosificarse como espuma limpiadora.

50 Los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos según la presente invención contienen

- 5 hasta 70% en peso, preferiblemente 10 hasta 60% en peso y sobre todo 20 hasta 50% en peso de perfume(s), excepto polímeros detergentes y limpiadores;
- 55 – 2 hasta 28% en peso, preferiblemente 4 hasta 20% en peso y sobre todo 6 hasta 15% en peso de polímeros detergentes y limpiadores;
- 0,5 hasta 10% en peso, preferiblemente 1 hasta 8% en peso y sobre todo 2 hasta 6% en peso de tensioactivo(s), preferiblemente no iónico(s) y/o anfótero(s);
- 0,5 hasta 8% en peso, preferiblemente 1 hasta 7% en peso y sobre todo 2 hasta 6% en peso de enzima(s);
- 60 – 2 hasta 20% en peso, preferiblemente 4 hasta 15% en peso y sobre todo 6 hasta 12% en peso de agentes de blanqueo;
- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y sobre todo 0,05 hasta 3% en peso de catalizadores de blanqueo según la presente invención; y dado el caso
- 65 – 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y sobre todo 0,05 hasta 3% en peso de otros catalizadores de blanqueo.

Los detergentes para máquinas lavavajillas muy especialmente preferidos contienen

- 5 hasta 70% en peso, preferiblemente 10 hasta 60% en peso y sobre todo 20 hasta 50% en peso de fosfatos;
- 2 hasta 28% en peso, preferiblemente 4 hasta 20% en peso y sobre todo 6 hasta 15% en peso de polímeros detergentes y limpiadores;
- 0,5 hasta 10% en peso, preferiblemente 1 hasta 8% en peso y sobre todo 2 hasta 6% en peso de tensioactivo(s), no iónico(s);
- 0,5 hasta 8% en peso, preferiblemente 1, hasta 7% en peso y sobre todo 2 hasta 6% en peso de enzima(s) escogidos entre amilasas, proteasas y amadoriasas;
- 2 hasta 20% en peso, preferiblemente 4 hasta 15% en peso y sobre todo 6 hasta 12% en peso de percarbonato;
- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y sobre todo 0,05 hasta 3% en peso de catalizadores de blanqueo según la presente invención; y dado el caso
- 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso y sobre todo 0,05 hasta 3% en peso de otros catalizadores de blanqueo.

Los detergentes de la presente invención para máquinas lavavajillas pueden elaborarse de diversa manera. Los productos de la presente invención pueden suministrarse en forma sólida o líquida y también como combinación de ambas.

Como formas de suministro sólidas son especialmente adecuados los polvos, granulados, los productos extruidos o compactados, sobre todo las tabletas. Las formas de suministro líquidas basadas en agua y/o disolventes orgánicos pueden estar espesadas en forma de geles.

Los productos de la presente invención se pueden elaborar en forma monofásica o multifásica. En particular se prefieren los detergentes para máquinas lavavajillas de una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente los detergentes para máquinas lavavajillas caracterizados por una dosis unitaria prefabricada que consta de dos o más fases.

Las fases individuales de los productos multifásicos pueden presentar un grado de agregación igual o distinto. Se prefieren especialmente los detergentes para máquinas lavavajillas que tienen al menos dos fases sólidas distintas y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida y al menos una fase líquida.

Los detergentes de la presente invención para máquinas lavavajillas se preelaboran preferiblemente en forma de dosis unitarias que contienen preferentemente la cantidad de sustancias activas de limpieza o detergentes necesaria para un lavado. Las dosis unitarias preferidas tienen un peso comprendido entre 12 y 30 g, preferiblemente entre 14 y 26 g, y sobre todo entre 16 y 22 g.

El volumen de dichas dosis unitarias y su forma espacial se eligen con especial preferencia, para asegurar que las unidades preelaboradas se puedan introducir a través de la cámara de dosificación de una máquina lavavajillas. Por tanto el volumen de la dosis unitaria está comprendido preferiblemente entre 10 y 35 ml, con especial preferencia entre 12 y 30 ml, y sobre todo entre 15 y 25 ml.

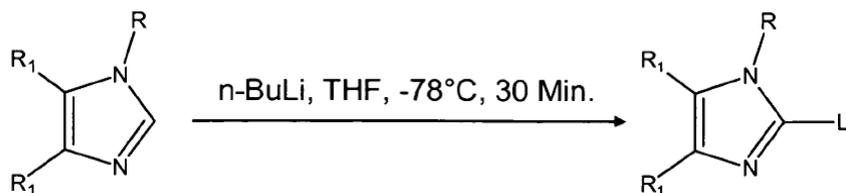
Los detergentes de la presente invención para máquinas lavavajillas, sobre todo las dosis unitarias preelaboradas, poseen una envoltura soluble en agua.

Los siguientes ejemplos ilustran más detalladamente la presente invención, sin limitarla.

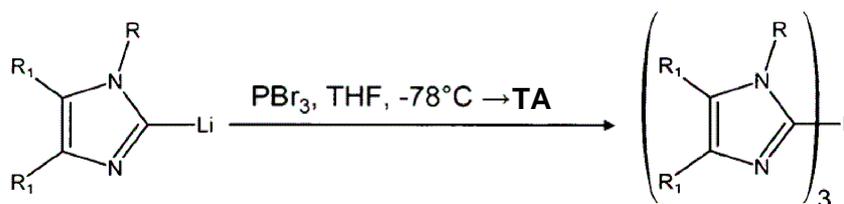
Ejemplos prácticos

Ejemplo 1: preparación de los ligandos *timp* empleados:

Generalidades:



55



R = Me, R₁ = H (*timp*) 77%

R = Me, R₁ = Me (*ttmimp*) 73%

5 R = Me, R₁ = -(CH)₄- (*tbimp*) 27%

La preparación se efectúa partiendo de los respectivos N-metilimidazoles, tanto para el 1-metilimidazol como para el 1,4,5-trimetilimidazol y el 1-metilbenzimidazol.

10 El correspondiente imidazol se hace reaccionar primero con n-BuLi a -78°C en THF o en dietiléter, desprotonando/litiando en la posición más ácida – el átomo de carbono C2. La reacción es rápida y termina al cabo de 30 minutos aproximadamente.

Luego el imidazol litiado resultante se enfría a temperaturas profundas (-78°C hasta -40°C) con 0,33 eq. de PCl₃ y se obtiene la tris-(imidazol-2-il)fosfina deseada.

15 Tanto el uso de PBr₃ en vez de PCl₃ como una realización inversa de la reacción (adición del imidazol litiado a una solución preenfriada de PBr₃ en THF) aumentan claramente el rendimiento.

El empleo de THF como disolvente tiene la ventaja de que la carga salina (LiBr) permanece en solución, mientras que la tris-(imidazol-2-il)fosfina formada se disuelve generalmente muy mal en THF y por tanto se puede separar por filtración. Después de eliminar el disolvente y redissolver el residuo en etanol y/o lavar con una mezcla etanol/acetona (~1:10) se obtienen los productos muy puros, con rendimientos moderados a buenos. En la mayor medida posible se recomienda trabajar bajo atmósfera de gas protector, incluso durante el proceso de purificación, pues los productos se transforman lentamente en los respectivos óxidos de fosfina por la acción del oxígeno del aire.

Tris-(1-metilimidazol-2-il)fosfina (*timp*):

25 Se disuelven 4,2 g (51 mmoles) de 1-metilimidazol en 150 ml de THF y se enfría a -78°C. A continuación se añaden sin interrupción 32 ml de n-BuLi (solución 1,6 M en hexano, 51 mmoles). La solución amarilla resultante se agita durante 30 minutos y después se añade lentamente gota a gota (durante unos 30 minutos) a una solución de 4,6 g (17 mmoles) de PBr₃ en 100 ml de THF previamente enfriada a -78°C. Se observa enseguida la formación de un sólido casi incoloro. La suspensión resultante se calienta lentamente hasta temperatura ambiente (durante la noche), el sólido se separa por filtración y se lava con una mezcla etanol/acetona (~1:10) en el baño de ultrasonidos.

El producto se obtiene en forma de polvo incoloro.

Rendimiento: 4,67 g (77% del teórico, respecto a PBr₃)

RMN-H¹ (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3,50 (s, 9H), 7,03 (s, 3H), 7,41 (s, 3H) ppm.

35 RMN-C¹³ (75,5 MHz, DMSO-d₆): δ = 33,8, 125,7, 129,7 (d, 8,67 Hz), 140,0 (d, 12,14 Hz) ppm.

RMN-P³¹ (81 MHz): δ = -60 ppm.

Tris-(1,4,5-trimetilimidazol-2-il)fosfina (*ttmimp*):

40 Se disuelven 4,49 g (40 mmoles) de 1,4,5-trimetilimidazol en 150 ml de THF y se enfría a -78°C. A continuación se añaden sin interrupción 25 ml de n-BuLi (solución 1,6 M en hexano, 40 mmoles). La solución amarilla resultante se agita durante 30 minutos y después se añade lentamente gota a gota (durante unos 30 minutos) a una solución de 3,5 g (13 mmoles) de PBr₃ en 100 ml de THF previamente enfriada a -78°C. Se observa enseguida la formación de un sólido casi incoloro. La suspensión resultante se calienta lentamente hasta temperatura ambiente (durante la noche), el sólido se separa por filtración y se lava con una mezcla etanol/acetona (~1:10) en el baño de ultrasonidos.

El producto se obtiene en forma de polvo incoloro.

Rendimiento: 3,40 g (73% del teórico, respecto a PBr₃)

RMN-H¹ (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,02 (s, 9H), 2,06 (s, 9H), 3,39 (s, 9H) ppm.

RMN-C¹³ (75,5 MHz, DMSO-d₆): δ = 8,6, 12,7, 31,7, 127,2, 134,5 (d, 8,09 Hz), 137,3 (d, 15,61 Hz) ppm.

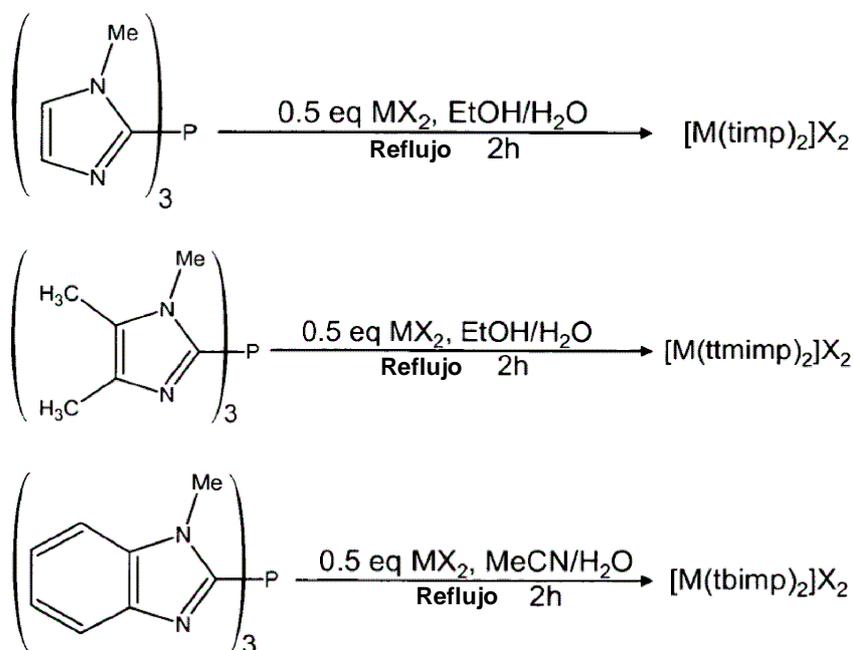
50 RMN-P³¹ (81 MHz): δ = -112 ppm.

Tris-(1-metilbenzimidazol-2-il)fosfina (*tbimp*):

55 Se disuelven 6,6 g (50 mmoles) de 1-metilimidazol en 150 ml de THF y se enfría a -78°C. A continuación se añaden sin interrupción 32 ml de n-BuLi (solución 1,6 M en hexano, 51 mmoles). La solución amarilla resultante se agita durante 30 minutos y después se añade lentamente gota a gota (durante unos 30 minutos) a una solución de 4,5 g (16 mmoles) de PBr₃ en 100 ml de THF previamente enfriada a -78°C. Se observa enseguida la formación de un sólido casi incoloro. La suspensión resultante se calienta lentamente hasta temperatura ambiente (durante la noche), el sólido se separa por filtración y se lava con una mezcla etanol/acetona (~1:10) en el baño de ultrasonidos.

El producto se obtiene en forma de sólido coposo incoloro.
 Rendimiento: 1,83 g (27% del teórico, respecto a PBr₃)
 RMN-P³¹ (81 MHz): δ = -47 ppm.

5 Ejemplo 2: preparación del complejo *timp* empleado: Mn(*timp*)₂(X)₂



M = Mn, Fe, Co
 X = BF₄⁻, OAc⁻

10 Los complejos se preparan por reacción de la correspondiente tris--(imidazol-2-il)fosfina con 0,5 eq. de una sal de Mn(II), preferiblemente con un anión de coordinación débil (BF₄⁻, OAc⁻). Si p.ej. se usa MnCl₂, el correspondiente complejo con el anión tetracloromanganato se obtiene solo con un 50% de rendimiento.

15 [Mn(*timp*)₂](X)₂ y [Mn(*ttmimp*)₂](K)₂:

20 Se pesan 2 mmoles de *timp* o de *ttmimp* con 1 mmol de MnX₂, se mezclan con 30 ml de etanol o acetonitrilo y se calienta durante 2 horas a reflujo. A la suspensión resultante se le añade en caliente agua (-1 ml) hasta que el sólido se disuelve por completo. El complejo precipita cuantitativamente en forma de sólido cristalino transparente al enfriar poco a poco hasta la temperatura ambiente.

[Mn(*timp*)₂](BF₄)₂:

25 ESI-MS:
 m/z = 301,7 100% [Mn(*timp*)₂]²⁺
 690,0 18% [Mn(*timp*)₂BF₄]⁺

IR (KBr): 3420, 3112, 2917, 2849, 1631, 1518, 1467, 1412, 1369, 1336, 1287, 1139, 1062, 944, 775, 757, 693, 506, 492, 416, 405 cm⁻¹.

30 Estructura cristalina: SK_20

[Mn(*ttmimp*)₂](BF₄)₂:

35 ESI-MS:
 m/z = 386 73% [Mn(*ttmimp*)₂]²⁺
 858 100% [Mn(*ttmimp*)₂BF₄]⁺

IR (KBr): 3431, 2927, 1592, 1467, 1445, 1403, 1391, 1293, 1206, 1061, 787, 728, 585, 532, 466 cm⁻¹.

Estructura cristalina: JDK67

40 [Mn(*tbimp*)₂](X)₂:

Se pesan 2 mmoles de *tbimp* con 1 mmol de MnX₂, se mezclan con 30 ml de acetonitrilo y se calienta durante 2 horas a reflujo. A la suspensión resultante se le añade en caliente agua (-1 ml) hasta que el sólido se disuelve por

completo. El complejo precipita cuantitativamente en forma de sólido cristalino ligeramente amarillo al enfriar poco a poco hasta la temperatura ambiente.



5

ESI-MS:

$$m/z = 451,8 \quad 100\% \quad [\text{Mn}(\text{tbimp})_2]^+$$

$$990,0 \quad 25\% \quad [\text{Mn}(\text{tbimp})_2]\text{BF}_4^+$$

10

IR (KBr): 3428, 3055, 2951, 1611, 1589, 1448, 1409, 1374, 1328, 1283, 1244, 1158, 1054, 919, 812, 743, 690, 609, 582, 553, 537, 520, 414 cm^{-1} .

Estructura cristalina: JDK60

Ejemplo 3: preparación de tris(piridin-2-il)fosfina:

15

En un matraz redondo de 2 l, con dos bocas, llave y dos embudos dosificadores con compensación de gas se enfría previamente una solución de 86 ml de n-butil-litio (215 mmoles, 2,5 M en hexano) y 350 ml de dietiléter a -100°C y a continuación se añade gota a gota una solución de 34 g de 2-bromopiridina (215 mmoles) en 150 ml de dietiléter durante 30 minutos. La solución de color rojo oscuro resultante se agita seguidamente 3 h más a -100°C antes de añadirle lentamente (8 h, 10 mmoles/h) una solución de 9,76 g de PCl_3 (71 mmoles) en 150 ml de dietiléter. Una vez terminada la adición, la mezcla reactiva se calienta lentamente (por la noche) hasta TA. La suspensión resultante de un sólido incoloro en una solución de color marrón se extrae dos veces con 100 ml de H_2SO_4 2 M, las fases acuosas reunidas se neutralizan ($\text{pH} \approx 7,5$) con solución de NaOH (al 50% en agua), el sólido formado se separa y se lava con poco agua. Después de recristalizar dos veces a partir de etanol (-30°C) se obtiene el producto cristalino en forma de agujas incoloras.

20

25

Rendimiento: 8,59 g (45 %, respecto a PCl_3)

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,19$ (dt, 1H, $J = 6,2$ Hz, $J = 1,3$ Hz, $J = 1,1$ Hz), 7,37 (tdd, 1H, $J = 7,7$ Hz, $J = 4,2$ Hz, $J = 2,1$ Hz), 7,59 (tt, 1H, $J = 7,74$ Hz, $J = 2,0$ Hz), 8,63 (d, 1H, $J = 4,5$ Hz) ppm.

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 122,8$ (C3), 129,2 (C5), 135,8 (C4), 150,2 (C6), 161,6 (C2q) ppm.

RMN- ^{31}P (75 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,8$ ppm.

30



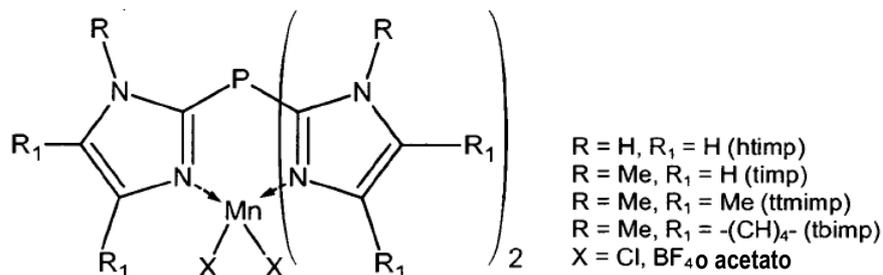
35

Se pesan 2 mmoles de tpy con 1 mmol de MnX_2 , se mezclan con 30 ml de etanol y se calienta a reflujo. A la suspensión resultante se le añade en caliente agua o acetonitrilo ($\sim 2-3$ ml) hasta que el sólido se disuelve por completo. El complejo precipita cuantitativamente en forma de sólido cristalino incoloro al enfriar poco a poco hasta la temperatura ambiente.

IR (KBr): 3635, 3553, 3066, 1624, 1582, 1460, 1426, 1282, 1237, 1167, 1049, 1008, 791, 767, 747, 711, 638, 508, 495, 430, 419 cm^{-1} .

40

Ejemplo 4: prueba de deterioro y rendimiento primario de lavado del complejo Mn-timp en el ensayo miniaturizado de lavado



45

En un ensayo miniaturizado de lavado se probó la fuerza primaria de lavado y la pérdida de resistencia al desgarro en húmedo. Se utilizó una receta líquida completa de detergente. Los valores de pH en la receta líquida se ajustaron con NaOH, de manera que para una dosificación 4,4 g/l y tras añadir los demás aditivos la formulación de lavado tuviera el pH correspondiente. Se añadió 4,4 g/l de detergente líquido, 0,35 g/l de H_2O_2 y 6,4 mg/l de Mn-timp a un agua de 16° dH. Las cavidades del recipiente del ensayo se llenaron respectivamente con 10 ml de agua de lavado.

50

Para la prueba de rendimiento primario de lavado se fijó en el recipiente del ensayo un sustrato de algodón con la correspondiente suciedad y el recipiente se hizo girar 1 h en el microondas a la temperatura establecida, para que en las cavidades el líquido estuviera permanentemente en contacto con el algodón. El sustrato tratado se enjuagó en agua tibia corriente y a continuación se secó y se sometió a una medición de color.

55

Para la pérdida de resistencia al desgarro en húmedo se introdujo en cada cavidad del recipiente del ensayo una tira de algodón de anchura definida (número de hilos) y el recipiente se hizo girar durante 1 h a 60°C en el microondas. Este tratamiento se repitió 20 veces. Las tiras se secaron y se sumergieron en una solución humectante antes de

desgarrarlas a velocidad constante mediante una máquina de ensayos de tracción. La fuerza de rotura del algodón tratado se comparó con la fuerza de rotura del algodón no tratado y se calculó la pérdida de resistencia al desgarro en húmedo en %. La fuerza primaria de lavado y la pérdida de resistencia al desgarro en húmedo se determinaron 5 veces. A continuación se representan los resultados para el complejo Mn-timp.

5

Tabla 1: resultados del ensayo de Mn-timp

pH	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC1, T= 30°C	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC3, T= 30°C	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC1, T= 60°C	Pérdida de resistencia al desgarro en húmedo [%]
7	49,2	49,2	49,3	9
8	50,0	50,1	51,9	3
9	50,1	50,4	52,4	4
10	50,7	51,5	54,3	6
11	52,6	55,1	59,0	8

A continuación se representan los resultados para el catalizador de blanqueo Mn-TACN con fines comparativos.

10

Tabla 2: resultados del ensayo de Mn-TACN

pH	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC1, T= 30°C	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC3, T= 30°C	Fuerza primaria de lavado [valor Y] BC1, T= 60°C	Pérdida de resistencia al desgarro 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 puede apreciar que la fuerza primaria de lavado del complejo Mn-timp a 30°C para los distintos valores de pH probados es menor que la del complejo Mn-TACN, aunque de todas formas presenta un valor aceptable. La gran ventaja frente al Mn-TACN es que al usar Mn-timp la pérdida de resistencia al desgarro en húmedo es claramente inferior a la resultante del uso de Mn-TACN, de modo que globalmente el cociente entre fuerza de lavado y deterioro es mucho mejor con Mn-timp que con Mn-TACN.

15

20 Ejemplo 5: pruebas en un dispositivo de lavado modelo

La prueba de lavado se realiza en un aparato multiagitador atemperable.

Como recipientes de ensayo se usan vasos de precipitados de 1 l en los cuales hay un dispositivo de agitación mecánica del baño de lavado. El agitador mecánico está diseñado de manera que, por una parte, todos los vasos de precipitados se agitan a la misma velocidad y, por otra, el sentido de agitación cambia periódicamente.

25

Las cámaras de lavado se llenan con unos 16 g de carga y unos 6 g de tejido sucio (los trozos de tejido se cortan en forma de cuadrados de unos 6 cm de lado y son de algodón). Todos los tejidos de ensayo son productos fabricados por la firma CFT B.V. (Holanda).

30

Los tejidos ensuciados incluyen los siguientes substratos de ensayo relevantes para el blanqueo:

35

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

40

De estos 5 tejidos de ensayo se toma una serie de 8 trozos de tejido sucio para las pruebas lo cual significa que en el ensayo hay tres tipos de suciedad repetidos.

Para evaluar el rendimiento de lavado, se determina el valor triestímulo Y (grado de luminancia) de los tejidos blanqueados y se compara con las muestras de referencia. El valor triestímulo Y se calcula a partir de la medición del valor L mediante la siguiente relación matemática:

45

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

El valor L se mide con un espectrofotómetro Minolta CM-508d. Para determinar la actividad blanqueadora se toman

básicamente dos condiciones de ensayo de lavado. Por una parte un ensayo de lavado con una receta completa de detergente sin TAED (prueba de lavado con detergente completo sin TAED) y por otra parte un ensayo de lavado simplificado, solamente con peróxido de hidrógeno y tensioactivos (ensayo de H₂O₂). En el ensayo de lavado con detergente completo sin TAED se usan los siguientes parámetros:

- 5 Volumen de la solución de detergente: 750 ml
 Cantidad de detergente con TAED: 100 g detergente por 16 l de baño de lavado, por tanto 4,69 g por 750 ml)
 Cantidad de detergente sin TAED: 4,55 g por 750 ml)
 Catalizador metálico: 0,0086 mmoles por átomo de metal de transición
 10 Temperatura: 30°C
 Tiempo de lavado: 60 min.
 Volumen de enjuague: 500 ml
 Tiempo de enjuague: 15 min.
 15 Calidad del agua: agua desmineralizada endurecida sintéticamente 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 pH 10,5 (solución tampón de carbonato)

20 En la tabla siguiente se indican los resultados de lavado para los distintos complejos de metal de transición en el detergente completo sin TAED. Como comparación se indica el valor para el detergente completo sin TAED y sin complejo de metal de transición ("sin catalizador"), así como el valor para el detergente completo con TAED.

Tabla 3: ensayos de lavado con detergente completo sin TAED

Mn-timp	76
Co-timp	76
Fe-timp	71
Mn-ttmimp	73
Co-ttmimp	72
Fe-ttmimp	70
Mn-tbimp	73
Mn-htimp	74
Mn-tpyp	74
Sin catalizador	71,7
TAED	75,8

25 En el ensayo de lavado simplificado (ensayo de H₂O₂) se usan los siguientes parámetros:

- Volumen de la solución de detergente: 750 ml
 Cantidad de H₂O₂: 10 mmoles por l
 30 Tensioactivo: LAS = 0,58 g; LT07 = 0,12 g
 Catalizador metálico: 0,0086 mmoles por átomo de metal de transición
 Temperatura: 30°C
 Tiempo de lavado: 60 min.
 35 Calidad del agua: agua desmineralizada
 Valor pH 10,5 (solución tampón de carbonato)

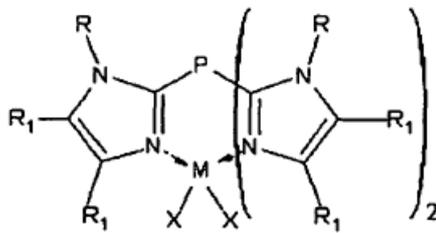
En la tabla siguiente se indican los resultados de lavado para los distintos complejos de metal de transición según el ensayo de lavado simplificado (ensayo de H₂O₂).

40 Tabla 4: ensayo de lavado simplificado (ensayo de H₂O₂)

Mn-timp	76
Co-timp	76
Fe-timp	70
Mn-ttmimp	75
Co-ttmimp	76
Fe-ttmimp	76
Mn-tbimp	75
Mn-htimp	75
Mn-tpyp	76

REIVINDICACIONES

1. Producto de limpieza o detergente que contiene complejos ligando-metal de la fórmula general



donde M representa Mn, Fe o Co,

R representa CH₃ y

R₁ representa H o CH₃ o bien ambos radicales R₁ unidos al mismo heterociclo se unen entre sí formando un anillo bencénico y

X representa BF₄⁻ o acetato.

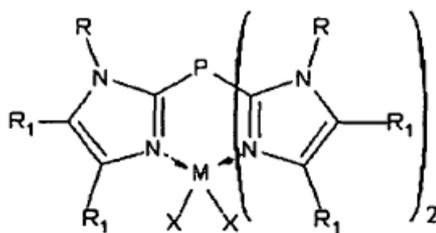
2. Producto de limpieza o detergente según la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene al menos un tensioactivo.

3. Producto de limpieza o detergente según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene al menos un agente blanqueador.

4. Uso de productos de limpieza o detergentes según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la limpieza de tejidos.

5. Uso de productos de limpieza o detergentes según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la limpieza de superficies duras.

6. Uso de complejos ligando-metal de la fórmula general



donde M representa Mn, Fe o Co,

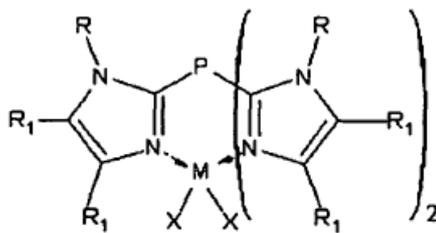
R representa CH₃ y

R₁ representa H o CH₃ o bien ambos radicales R₁ unidos al mismo heterociclo se unen entre sí formando un anillo bencénico y

X representa BF₄⁻ o acetato,

para la limpieza de tejidos o superficies duras.

7. Uso de complejos ligando-metal de la fórmula general



donde M representa Mn, Fe o Co,

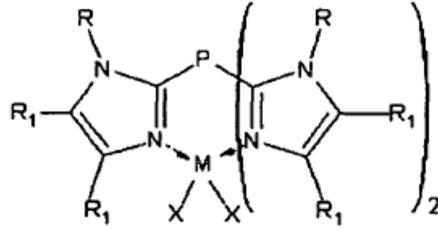
R representa CH₃ y

R₁ representa H o CH₃ o bien ambos radicales R₁ unidos al mismo heterociclo se unen entre sí formando un anillo bencénico y

X representa BF_4^- o acetato,
para blanquear celulosa y/o algodón crudo.

8. Complejos metal-ligando de la fórmula general

5



donde M representa Mn, Fe o Co,
R representa CH_3 y

10 R_1 representa H o CH_3 o bien ambos radicales R_1 unidos al mismo heterociclo se unen entre sí formando un anillo bencénico y

X representa BF_4^- o acetato.