(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 524 734**

(51) Int. CI.:

C07D 295/15 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
C11D 11/02 (2006.01)
D06L 3/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2011 E 11791590 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2651907**

(54) Título: **Catalizadores de blanqueo**

(30) Prioridad:

13.12.2010 US 422251 P
13.12.2010 EP 10194758

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen , DE y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

(72) Inventor/es:

ROHWER, HAUKE;
WAGNER, BARBARA;
WENDEBORN, FRÉDÉRIQUE y
MISTELI, KATHARINA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Catalizadores de blanqueo

La presente invención se refiere al uso de compuestos acilhidrazona específicos, como catalizadores de oxidación y a un procedimiento para eliminar manchas y suciedad en textiles y superficies duras. Los compuestos están sustituidos con un grupo amonio cíclico específico adyacente al grupo acilo. Otros aspectos de la invención son composiciones o formulaciones que comprenden tales compuestos.

Los catalizadores de complejos metálicos con ligandos hidrazida se han descrito generalmente como catalizadores de oxidación, por ejemplo, en el documento DE 196 39 603. No obstante, los compuestos descritos no son suficientemente activos.

En el documento WO 2009/124855 se describen compuestos de complejos metálicos con ligandos hidrazida, preferiblemente con grupos aceptores de electrones adyacentes al grupo acilo. Se describen también los respectivos ligandos acilhidrazona y su uso.

Los presentes compuestos se diferencian de los descritos en el documento WO 2009/124855 en que están sustituidos con un grupo amonio cíclico específico adyacente al grupo acilo. Este patrón de sustitución específico asegura una actividad de blanqueo significativamente mayor en comparación con ligandos o complejos del estado de la técnica.

Los presentes compuestos se usan especialmente para mejorar la acción del H_2O_2 o de los peróxidos, por ejemplo, en el tratamiento de materiales textiles, sin causar al mismo tiempo ningún daño apreciable a fibras y teñidos. Tampoco hay un daño apreciable en fibras y teñidos si estos compuestos se usan en combinación con una enzima o una mezcla de enzimas.

Los presentes compuestos se pueden usar también como catalizadores para la oxidación usando oxígeno molecular y/o aire, esto es, sin compuestos peróxido y/o sustancias formadoras de peróxido. El blanqueo del tejido puede ocurrir durante y/o tras el tratamiento de la fibra con la formulación que comprende los compuestos.

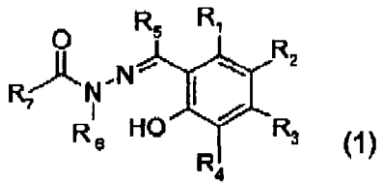
Los compuestos no causan ningún olor durante su uso y son significativamente más eficaces como catalizadores de blanqueo en comparación con las aminas terciarias de cadena abierta correspondientes.

Pueden estar presentes iones de metales, tales como aluminio, zinc, manganeso, titanio, hierro, cobalto, níquel o cobre, por ejemplo Al (III), Zn (II), Mn (II) - (III) - (IV) - (V), Cu (I) - (II) - (III), Fe (I) - (II) - (III) - (IV), Co (I) - (II) - (III), Ni (I) - (II) - (III), Ti (II) - (III) - (IV) o, por ejemplo, Mn (II) - (III) - (IV) - (V), Cu (I) - (II) - (III), Fe (I) - (II) - (III) - (IV) y Co (I)-(II) - (III) durante el proceso de tratamiento de los materiales textiles pero no son necesarios para el efecto de blanqueo mejorado. Los agentes de blanqueo que contienen peróxido se han usado mucho tiempo en procesos de lavado y limpieza. Tienen una acción excelente a una temperatura de licor de 90 °C y superiores, pero su rendimiento disminuye notablemente con temperaturas más bajas. Varios iones de metales de transición añadidos en forma de sales adecuadas, y compuestos de coordinación que contienen tales cationes son conocidos por activar el H_2O_2. De este modo es posible aumentar el efecto de blanqueo, que es insatisfactorio a temperaturas más bajas, del H_2O_2 o precursores que liberan el H_2O_2 y de otros compuestos peroxo.

El objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar catalizadores mejorados sin metales para procesos de oxidación que cumplan los requisitos anteriores y, especialmente, que mejoren la acción de los compuestos peróxido en los campos de aplicación más variados sin causar ningún daño apreciable.

Por tanto, un aspecto de la invención es una composición que comprende

a) el H_2O_2 o un precursor del H_2O_2; y un compuesto de fórmula (1) según se describe a continuación



(1)

en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alcoxi C_1-C_{29}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4;

hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

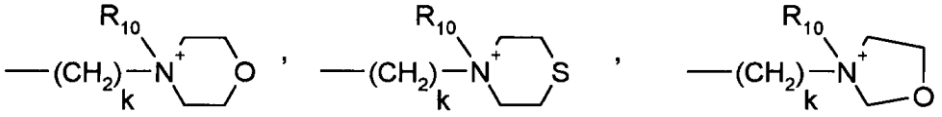
o **R1, R_2, R_3, R_4** son, independientemente entre sí, OR_{11}, $NR_{11}R_{12}$, NO_2 o halógeno; o

R_1 y **R_2**, **R_2** y **R_3** o **R_3** y **R_4** están unidos entre sí para formar 1, 2 ó 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden estar interrumpidos o no por uno o más -O-, -S- o -NR_{13}- y/o que pueden estar condensados adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1-C_6.

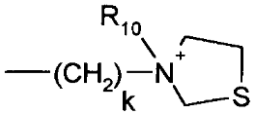
R_6 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_6 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16}, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

A^- es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R_{10} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16};

R_{11}, **R_{12}** independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo; o **R_{11}** y **R_{12}** junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 ó 6 miembros que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18}.

Cuando proceda, los derivados de acil hidrazona pueden estar en su configuración E- o Z-. Cuando R_6 es hidrógeno el compuesto de fórmula (1) puede estar en una de sus formas tautómeras o como una mezcla de sus diferentes formas tautómeras.

Los compuestos de fórmula (1) pueden ser también ligandos en complejos de metales, tales como Mn (II) - (III) - (IV) - (V), Cu (I) - (II) - (III), Fe (I) - (II) - (III) - (IV), Co (I) - (II) - (III). Estos complejos se pueden usar también en procesos de blanqueo y limpieza, en particular en el contexto de procesos de lavado. Complejos similares y su uso se han descrito en los documentos WO 91/224855 y WO 2009/124855.

El anión orgánico o inorgánico A^- puede ser un anión tal como $RCOO^-$, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, RSO_3^-, RSO_4^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, OCN^-, SCN^-, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br o HCO_3^-, siendo R hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Son ejemplos el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido succínico.

Para aniones con una carga mayor de -1 el balance de carga se establece mediante cationes adicionales, tales como H^+, Na^+, K^+, NH_4^+.

Por ejemplo A^- es $RCOO^-$, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, RSO_3^-, RSO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, Cl^-, Br y I^-, en los que R es alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado o fenilo. En general se prefieren alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, fenilo, naftilo, aralquilo, heteroaralquilo y cicloheteroalquilo no sustituido.

Los sustituyentes cíclicos son, preferiblemente, anillos de 5, 6 ó 7 miembros, prefiriéndose los anillos de 6 miembros.

Arilo es fenilo o naftilo en todos los casos en que proceda.

Los radicales alquilo C_1-C_{18} mencionados para los compuestos de fórmula (1) son, por ejemplo, radicales alquilo de cadena lineal o ramificada, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo o pentilo, hexilo, heptilo u octilo de cadena lineal o ramificada. Se da preferencia a radicales alquilo C_1-C_{12}, especialmente a radicales alquilo C_1-C_8 y, preferiblemente, a radicales alquilo C_1-C_4. Los radicales alquilo mencionados pueden estar sustituidos o no sustituidos con, por ejemplo, hidroxi, alcoxi C_1-C_4, sulfo o con sulfato, especialmente con hidroxi. Se prefieren los correspondientes radicales alquilo sin sustituir. Se da muy especial preferencia a metilo y etilo, especialmente metilo.

En los compuestos de fórmula (1) el halógeno es preferiblemente cloro, bromo o flúor, dando especial preferencia al cloro.

Ejemplos de radicales arilo que entran en consideración para los compuestos de fórmula (1) son fenilo o naftilo cada uno sustituido o no sustituido con alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, halógeno, ciano, nitro, carboxi, sulfo, hidroxi, amino, N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo, N-fenilamino, N-naftilamino, en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados, fenilo, fenoxi o con naftiloxi. Los sustituyentes preferidos son alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, fenilo e hidroxi.

Se da especial preferencia a los correspondientes radicales fenilo.

Cicloalquilo C_3-C_{12} se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados. Cicloalquilo C_3-C_{12} es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, mentilo, tujilo, bornilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo.

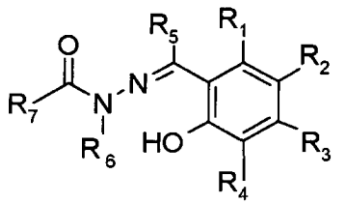
Alquenilo C_2-C_{18} es, por ejemplo, vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, o significa diferentes isómeros de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

Cicloalquenilo C_3-C_{12} se refiere a residuos hidrocarburo insaturados que contienen uno o múltiples dobles enlaces tales, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-*p*-menten-8-ilo, 4(10)-tujen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo o 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo.

Aralquilo C_7-C_9 es, por ejemplo, bencillo, β-fenil-etilo, α,α-dimetilbencilo. Heteroaralquilo C_5-C_{16} significa, por ejemplo, un resto alquilo C_1-C_8 que está sustituido con un grupo heteroarilo C_4-C_8, preferiblemente con un grupo heteroarilo C_5-C_6.

Heteroarilo C_5-C_6 es, por ejemplo, piridina o pirimidina.

En una realización específica el compuesto es un compuesto de fórmula (1)



(1)

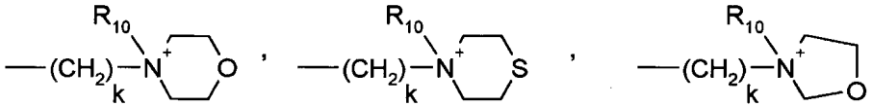
en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, halógeno, OR_{11} o $NR_{11}R_{12}$;

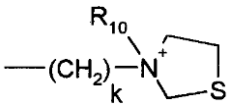
R_5 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_6 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

A^- es Cl^-, Br, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^-;

R_{10} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_{11}, R_{12} independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo;

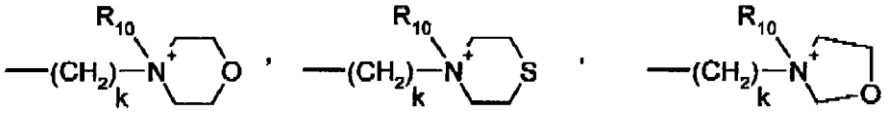
R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4.

Por ejemplo en los compuestos de fórmula (1) **R1, R_2, R_3, R_4** son, independientemente entre sí, hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

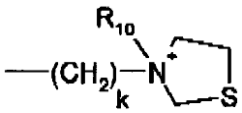
R_5 significa hidrógeno o metilo;

R_6 significa hidrógeno o metilo;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 2;

A es Cl^-, Br, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^-;

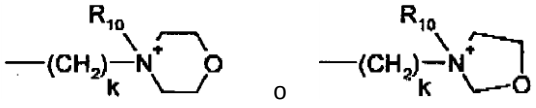
R_{10} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4.

Por ejemplo, en los compuestos de fórmula (1) **R1, R_2, R_3, R_4** son, independientemente entre sí, hidrógeno, OH, o metilo;

R_5 significa hidrógeno;

R_6 significa hidrógeno;

R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^-;

k es 1;

A^- es Cl^-, Br, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^--;

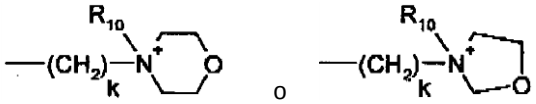
R_{10} significa metilo. Se prefiere un compuesto de fórmula (1) en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son hidrógeno;

R_5 significa hidrógeno;

R_6 significa hidrógeno;

R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^-;

k es 1;

A^- es Cl^- o Br,

R_{10} significa metilo.

Los compuestos se pueden preparar de acuerdo con procedimientos convencionales haciendo reaccionar un compuesto carbonilo, tal como un aldehído con una amina primaria para formar la correspondiente base de Schiff, en particular con una hidrazida y con un compuesto carbonilo en los que los sustituyentes son tal y como se definen anteriormente. Los compuestos se pueden preparar, por ejemplo, de un modo análogo a los descritos en el documento WO 2009/124855.

Los compuestos de fórmula (1) son útiles como catalizadores para reacciones de oxidación, para el blanqueo de manchas y suciedad en textiles o para la limpieza de superficies duras.

La cantidad de componente b), el compuesto de fórmula (1), en la composición puede variar del 0,00001 % en peso al 1 % en peso, preferiblemente del 0,0001 % en peso al 0,1 % en peso, basado en el peso de la composición total.

En muchos casos en la composición tal y como se describe anteriormente está presente un activador de blanqueo adicional. Los activadores de blanqueo adecuados se resumen a continuación.

La cantidad de activador de blanqueo en la composición puede variar del 0,1 % en peso al 12 % en peso, preferiblemente del 0,5 % en peso al 10 % en peso, basado en el peso de la composición total.

Puede ser ventajoso cuando la composición tal y como se describe anteriormente contiene opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales (secuestrantes) tales como el hidroxietildifosfonato (HEDP). Más generalmente, los agentes quelantes adecuados para su uso en la presente invención se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para usar en la presente invención son la serie comercial DEQUEST, y quelantes de Nalco, Inc.

Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietiletilendiaminotriacetatos, nitriloacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilentetraminohexacetatos, dietilentriaminopentacetatos, y etanoldiglicinas, sales de los mismos de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido, y mezclas de los mismos.

Los aminofosfonatos también son adecuados para su uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando se permiten al menos niveles bajos de fósforo total en las composiciones detergentes, e incluyen etilendiamino tetraquis (metilenfosfonatos).

Otros secuestrantes biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados del ácido asparagínico, tales como Baypure CX.

Preferiblemente, los aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Un quelante biodegradable altamente preferido para usar en la presente invención es etilendiamino disuccinato ("EDDS").

Se prefieren los siguientes agentes quelantes (secuestrantes): ácido Cítrico, ácido Oxálico, ácido metil-glicina-diacético (MGDA), ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP).

Si se usan, estos agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metales de transición estarán presentes por lo general en una cantidad de aproximadamente un 0,001 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso, basado en el peso de la composición total.

El componente a) de la composición puede ser el H_2O_2, un precursor del H_2O_2 o una sustancia formadora de peróxido. Se prefieren los precursores del H_2O_2, tales como los peróxidos o perácidos que se resumen a continuación.

Como precursores del H_2O_2 entran en consideración los peróxidos, es decir, cada compuesto que es capaz de producir peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la bibliografía y comercialmente disponibles que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo de 10 a 95 °C.

No obstante, se usan preferiblemente peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Se usan típicamente en una cantidad del 2-80 % p/p, preferiblemente del 4-30 % p/p, basado en el peso de la composición.

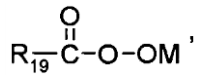
Típicamente el compuesto de fórmula (1) está presente en la composición en una cantidad del 0,05-15 % p/p, preferiblemente del 0,1 al 10 % p/p, basado en el peso de la composición total.

Ejemplos de peróxidos inorgánicos adecuados son perborato de sodio tetrahidrato o perborato de sodio monohidrato, percarbonato de sodio, compuestos peroxiácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, la cantidad del mismo estará normalmente dentro del intervalo de aproximadamente el 2-80 % p/p, preferiblemente del 4-30 % p/p, basado en el peso de la composición.

Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poli-peróxidos, peróxidos de urea, una combinación de una alcanol C_1-C_4 oxidasa y un alcanol C_1-C_4 (tal como metanol oxidasa y etanol según lo descrito en el documento WO 95/07972), alquilhidroxi peróxidos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

Los peróxidos pueden estar en una variedad de formas cristalinas y tener diferentes contenidos de agua, y se pueden usar también junto con otros compuestos orgánicos o inorgánicos a fin de mejorar su estabilidad de almacenamiento.

Como oxidantes se pueden usar también peroxoácidos. Un ejemplo de ellos son los monoperácidos orgánicos de fórmula

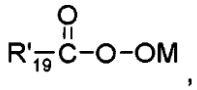


en la que

M significa hidrógeno o un catión,

R_{19} significa alquilo C_1-C_{18} no sustituido; alquilo C_1-C_{18} sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; -(alquilen C_1-C_6)-arilo, en los que el grupo alquileno y/o el grupo alquilo pueden estar sustituidos; y ftalimido-alquileno C_1-C_8, en el que el ftalimido y/o el grupo alquileno pueden estar sustituidos.

Los ácidos mono peroxi orgánicos preferidos y sus sales son aquellos de fórmula



en la que

M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

R'_{19} significa alquilo C_1-C_4 no sustituido; fenilo; -(alquilen C_1-C_2)-fenilo o ftalimido-alquileno C_1-C_8.

Se prefiere especialmente el CH_3COOOH y sus sales alcalinas.

Asimismo, se prefiere especialmente el ácido ε-ftalimido peroxi hexanoico y sus sales alcalinas.

También son adecuados los diperoxiácidos, por ejemplo, el ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA), el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxibrasílico, el ácido diperoxisebacico, el ácido diperoxiisoftálico, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico y el ácido 4,4'-sulfonil-bis-peroxibenzoico.

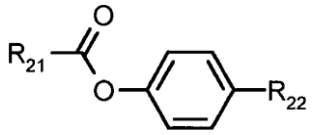
En algunos casos el uso de un activador de blanqueo adicional puede ser ventajoso.

El término “activador de blanqueo” se usa frecuentemente como sinónimo de precursor de blanqueador peroxiácido. Todos los compuestos peroxi mencionados anteriormente se pueden usar solos o junto con un precursor de blanqueador peroxiácido.

Tales precursores son los correspondientes carboxiácidos o los correspondientes carboxianhídridos o los correspondientes cloruros de carbonilo, o amidas, o ésteres, que pueden formar los peroxiácidos al efectuar una perhidrólisis. Tales reacciones son comúnmente conocidas.

Los precursores de blanqueadores peroxiácidos son conocidos y ampliamente descritos en la bibliografía, tal como en las patentes británicas GB 836988; GB 864.798; GB 907.356; GB 1.003.310 y GB 1.519.351; la patente alemana DE 3.337.921; el documento EP-A-0185522; el documento EP-A-0174132; el documento EPA-0120591; y las patentes de Estados Unidos US 1.246.339; US 3.332,882; US 4.128.494; US 4.412.934 y US 4.675.393.

Los activadores de blanqueo adecuados incluyen los activadores de blanqueo que llevan grupos O- y/o N-acilo y/o grupos benzoílo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poli-aciladas, especialmente la tetraacetiletilendiamina (TAED); a los glicolurilos acilados, especialmente la tetraacetil glicol urea (TAGU), la N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU); el 4-benzoiloxi benceno sulfonato de sodio (SBOBS); el 1-metil-2-benzoiloxi benceno-4-sulfonato de sodio; el 4-metil-3-benzoiloxi benzoato de sodio; el trimetil amonio toluiloxi benceno sulfonato; a los derivados acilados de triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); a los compuestos de fórmula (6):

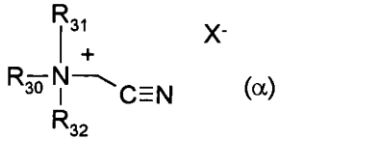


(10)

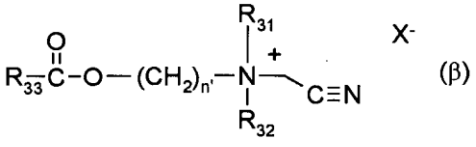
en la que R_{22} es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en la que R_{21} es l alquilo (C_7-C_{15}) ineal o ramificado, especialmente los activadores conocidos por los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA; alcoholes polihídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; y también sorbitol y manitol acilados y derivados de azúcar acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa así como glucamina y gluconolactona aciladas, opcionalmente N-alquiladas. También es posible usar las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales divulgados por la solicitud de patente alemana DE-A-44 43 177. Los compuestos nitrilo que forman ácidos perimina con peróxidos también entran en consideración como activadores de blanqueo.

Otra clase útil de precursores de blanqueadores peroxiácidos es la de los precursores de peroxiácidos sustituidos catiónicos, es decir, de amonio cuaternario, descritos en las patentes de Estados Unidos US 4.751.015 y US 4.397.757, y en los documentos EP-A0284292 y EP-A-331.229. Ejemplos de precursores de blanqueadores peroxiácidos de esta clase son: cloruro de 4-sodio-sulfofenil-carboxilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo - (SPCC), cloruro de N-octil-N,N-dimetil-N-(10-carbofenoxidecil)amonio - (ODC), 4-sodio-sulfofenilcarboxilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo y N,N,N-trimetilamonio toluiloxi benceno sulfonato.

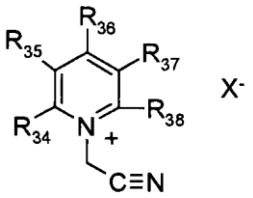
Otra clase especial de precursores de blanqueadores está formada por los nitrilos catiónicos descritos en los documentos EP-A-303.520, WO 96/40661 y en las solicitudes de patente europeas Nº 458.396, 790244 y 464.880. Estos nitrilos catiónicos, también conocidos como cuaternarios de nitrilo, tienen la fórmula



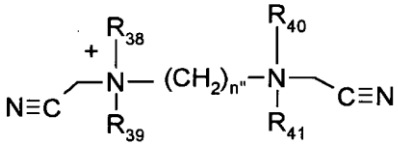
(α)



(β)



(γ)



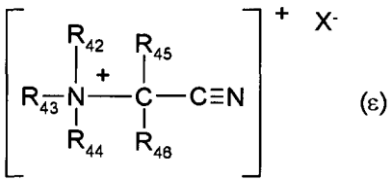
(δ)

en la que

R_{30} es un alquilo C_1-C_{24}; un alquenilo C_1-C_{24}; un alquilarilo con un alquilo C_1-C_{24}; un alquilo C_1-C_{24} sustituido; un alquenilo C_1-C_{24} sustituido; un arilo sustituido,

R_{31} y R_{32}	son cada uno independientemente un alquilo C_1-C_3; hidroxialquilo con de 1 a 3 átomos de carbono, -$(C_2H_4O)_nH$, siendo n de 1 a 6; -CH_2-CN
R_{33}	es un alquilo C_1-C_{20}; un alquenilo C_1-C_{20}; un alquilo C_1-C_{20} sustituido; un alquenilo C_1-C_{20} sustituido; un alquilarilo con un alquilo C_1-C_{24} y, al menos, otro sustituyente,
R_{34}, R_{35}, R_{36}, R_{37} y R_{38}	son cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo C_1-C_{10}, un alquenilo C_1-C_{10}, un alquilo C_1-C_{10} sustituido, un alquenilo C_1-C_{10} sustituido, carboxilo, sulfonilo o ciano
R_{38}, R_{39}, R_{40} y R_{41}	son cada uno independientemente un alquilo C_1-C_6,
n'	es un número entero de 1 a 3,
n"	es un número entero de 1 a 16, y
X	es un anión.

Otros cuaternarios de nitrilo tienen la siguiente fórmula



(ε)

en la que

R_{42} y R_{43} forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo que comprende de 4 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar también sustituido este anillo con alquilo C_1-C_5, alcoxi C_1-C_5, alcanoílo C_1-C_5, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino o cloro y 1 ó 2 átomos de carbono de este anillo pudiendo estar también sustituidos con un átomo de nitrógeno, con un átomo de oxígeno, con un grupo NR_{47} y/o con un grupo R_{44}-N-R_{47}, en los que R_{47} es hidrógeno, alquilo C_1-C_5, alquenilo C_2-C_5, alquinilo C_2-C_5, fenilo, aralquilo C_7-C_9,

cicloalquilo C_5-C_7, alcanoílo C_1-C_5, cianometilo o ciano,

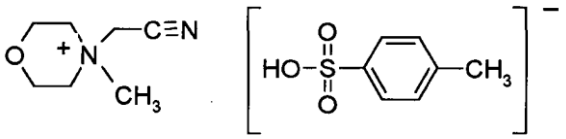
R_{44} es alquilo C_1-C_{24}, preferiblemente alquilo C_1-C_4; alquenilo C_2-C_{24}, preferiblemente alquenilo C_2-C_4, cianometilo o alcoxi C_1-C_4-alquilo C_1-C_4,

R_{45} y R_{46} son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C_1-C_4; alquenilo C_2-C_4;

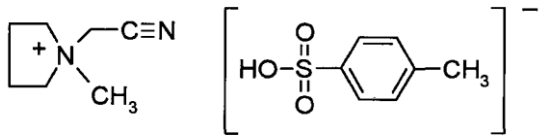
alcoxi C_1-C_4-alquilo C_1-C_4; fenilo o alquil C_1-C_3-fenilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, por lo que preferiblemente el resto R_{45} significa hidrógeno, si R_{46} no es hidrógeno, y

X^- es un anión.

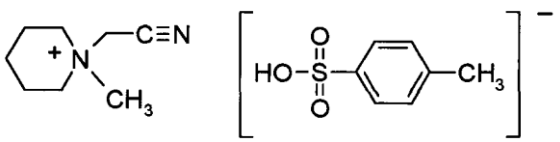
Ejemplos adecuados de cuaternarios de nitrilo de fórmula (e) son



,

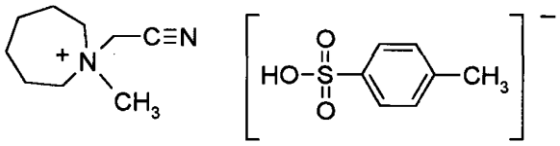


,

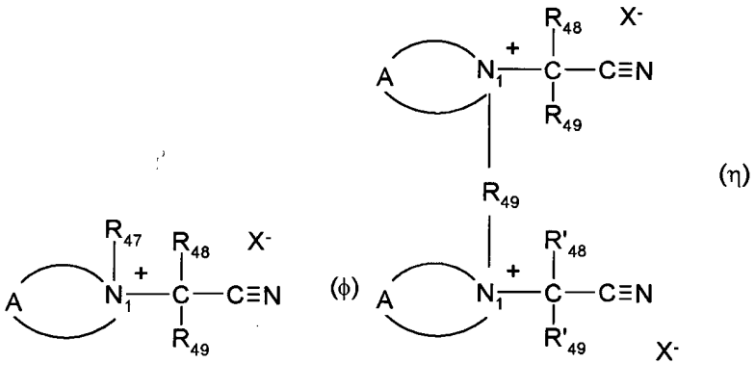


,

y



Otros cuaternarios de nitrilo tienen la fórmula



en la que

A es un anillo saturado formado por una pluralidad de átomos además del átomo N_1, los átomos del anillo saturado incluyen, al menos, un átomo de carbono y, al menos, un heteroátomo además del átomo N_1, dicho heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de O, S y N, el sustituyente R_{47} unido al átomo N_1 de la estructura de la fórmula (Φ) es (a) un alquilo C_1-C_8 o alquilo alcoxilado en el que el alcoxi es C_2 -$_4$, (b) un cicloalquilo C_4-C_{24}, (c) un alquilarilo C_7-C_{24}, (d) un alcoxi o un alcohol alcoxilado de repetición o no, en el que la unidad alcoxi es C_2 -$_4$, o (e) -$CR_{50}R_{51}$-C≡N donde R_{50} y R_{51} son cada uno H, un alquilo C_1-C_{24}, cicloalquilo, o alquilarilo, o un alcoxi o un alcohol alcoxilado de repetición o no en el que la unidad alcoxi es C_2-C_4, en la fórmula (Φ) al menos uno de los sustituyentes R_{48} y R_{49} es H y el otro de R_{48} y R_{49} es H, un alquilo C_1-C_{24}, cicloalquilo, o alquilarilo, o un alcoxi o un alcohol alcoxilado de repetición o no en el que la unidad alcoxi es C_2 -$_4$, e Y es al menos un contraión.

En una realización preferida de la invención los compuestos de fórmula (1) se usan junto con un peróxido o un precursor de peróxido y un activador de blanqueo que se selecciona del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, pentaacetilglucosa, octanoiloxibencenosulfonato de sodio, nonanoiloxibencenosulfonato de sodio, decanoiloxibencenosulfonato de sodio, undecanoiloxibencenosulfonato de sodio, dodecanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, ácido octanoiloxibenzoico, ácido nonanoiloxibenzoico, ácido decanoiloxibenzoico, ácido undecanoiloxibenzoico, ácido dodecanoiloxibenzoico, octanoiloxibenceno, nonanoiloxibenceno, decanoiloxibenceno, undecanoiloxibenceno y dodecanoiloxibenceno.

Los activadores se pueden usar en una cantidad de hasta el 12 % p/p, preferiblemente del 0,5-10 % p/p basado en el peso total de la composición.

Puesto que los compuestos de la invención se usan para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles o platos en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas, un aspecto adicional de la invención es una composición de blanqueo, de limpieza o detergente que comprende

I) del 0 al 50 % p/p, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,

II) del 0 al 70 % p/p, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia coadyuvante,

III) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o un activador de peróxido, O_2 y/o aire,

IV) E) al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 en una cantidad que, en el licor, da una concentración de 0,5 a 100 mg/litro de licor, cuando se añaden al licor de 0,5 a 50 g/litro del agente detergente, de limpieza, de desinfección o de blanqueo,

V) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y

VI) agua añadida hasta el 100 % p/p, basado en el peso total de la composición.

La composición opcionalmente puede contener también agua, o un material de relleno, tal como Na_2SO_4. La suma de los componentes I) a IV) y, opcionalmente, otros componentes da el 100 %.

Todos los % p/p están basados en el peso total de la composición de blanqueo, de limpieza o detergente.

Las composiciones de blanqueo, de limpieza o detergentes pueden ser cualquier tipo de formulación de blanqueo, o de limpieza doméstica o industrial.

Los detergentes pueden estar en forma sólida, líquida, de gel o de pasta. Los detergentes pueden estar también en forma de polvos o polvos compactos o supercompactos o gránulos, en forma de pastillas de una o varias capas (tabletas), en forma de barras de agente de lavado, bloques de agente de lavado, láminas de agente de lavado, pastas de agente de lavado o geles de agente de lavado, o en forma de polvos, pastas, geles o líquidos usados en cápsulas o en bolsitas (sobrecitos).

Cuando la composición se usa en un proceso de lavado la concentración del H_2O_2 o su precursor, tal como perborato o percarbonato puede variar en el intervalo de 0,01 g/l a 15 g/l, preferiblemente de 0,03 g/l a 8 g/l y, más preferiblemente, de 0,05 g/l a 2,5 g/l. Si se usa un activador adicional, el activador, tal como tetraacetiletilendiamina puede variar de 0,01 g/l a 5 g/l, preferiblemente de 0,015 g/l a 3 g/l, más preferiblemente de 0,015 g/l a 1 g/l. El compuesto de fórmula (1) puede variar de 1 µmol/l a 1 mmol/l, preferiblemente de 3 µmol/l a 0,5 mmo/l, más preferiblemente de 5 µmo/l a 0,3 mmol/l.

También es posible usar catalizadores de blanqueo adicionales, que son comúnmente conocidos, por ejemplo los complejos de metales de transición descritos en los documentos EP 1194514, EP 1383857 o WO04/007657.

Cuando las composiciones detergentes de acuerdo con la invención comprenden un componente A) y/o B), la cantidad del mismo es preferiblemente del 0,5 al 50 % p/p, especialmente del 0,5 a 30 % p/p.

Cuando las composiciones detergentes de acuerdo con la invención comprenden un componente C), la cantidad del mismo es preferiblemente del 1 al 70 % p/p, especialmente del 1 al 50 % p/p. Se da especial preferencia a una cantidad del 5 al 50 % p/p y especialmente una cantidad del 10 al 50 % p/p.

La composición detergente de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, un detergente de gran potencia que contiene peróxido o un aditivo de blanqueo separado, o un quitamanchas que se aplicará directamente. Se usa un aditivo de blanqueo para eliminar las manchas de color en textiles en un licor separado antes de lavar la ropa con un detergente. Se puede usar también un aditivo de blanqueo en un licor junto con un detergente.

Los quitamanchas se pueden aplicar directamente al textil en cuestión y se usan especialmente para el pretratamiento en el caso de suciedad local intensa.

El quitamanchas se puede aplicar en forma líquida, mediante un procedimiento de pulverización o en forma de una sustancia sólida, tal como un polvo, especialmente tal como un gránulo.

El tensioactivo aniónico A) puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Se da preferencia a bencenosulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, éter sulfatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sales de ácidos grasos, éter carboxilatos de alquilo y alquenilo o una sal de un ácido graso α-sulfónico o un éster del mismo.

Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, bencenosulfonatos de alquilo que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, sulfatos de alquilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, éter sulfatos de alquilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, y sales de ácidos grasos derivados de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo. El número molar promedio de unidades de óxido de etileno añadidas a los éter sulfatos de alquilo es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10. El catión en los tensioactivos aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino, especialmente sodio o potasio, más especialmente sodio. Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula R_{19}-$CON(R_{20})CH_2COOM_1$ en los que R_{19} es alquilo C_9-C_{17} o alquenilo C_9-C_{17}, R_{20} es alquilo C_1-C_4 y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.

El tensioactivo no iónico B) puede ser, por ejemplo, un etoxilato de alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático C_8-C_{20} etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Se da preferencia a alcoholes alifáticos C_{10}-C_{15} primarios o secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Del mismo modo se pueden usar tensioactivo no iónicos no etoxilados, por ejemplo alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

La cantidad total de tensioactivos aniónicos y no iónicos es preferiblemente del 3 al 50 % p/p, especialmente del 5 al 40 % p/p y más especialmente del 5 al 30 % p/p. El límite inferior de esos tensioactivos a los que se da la mayor preferencia es del 5 % p/p.

Como sustancia coadyuvante C) entran en consideración, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos e hidrógeno carbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoli(fosfonatos de alquileno) y mezclas de tales compuestos.

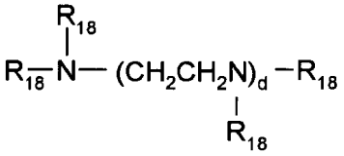
Los silicatos que son especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos laminares cristalinos de fórmula $NaHSi_tO_{2t+1}.pH_2O$ o $Na_2Si_tO_{2t+1}.pH_2O$ en los que t es un número de 1,9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

Entre los silicatos de aluminio, se da preferencia a aquellos disponibles comercialmente con el nombre de zeolitas A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de tales componentes. Se da especial preferencia a la zeolita A.

Entre los policarboxilatos, se da preferencia a los polihidroxicarboxilatos, especialmente citratos y acrilatos, y también a copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitriloacético, ácido etilendiaminotetraacético y etilendiamino disuccinato, bien en forma racémica o bien en la forma enantioméricamente pura (S,S).

Opciones biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados del ácido asparagínico, tales como Baypure CX (Lanxess).

Los fosfonatos o aminoalquilenpoli(fosfonatos de alquileno) que son especialmente adecuados son las sales de metales alcalinos del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, del ácido nitrilo tris(metilenfosfónico), del ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y del ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, y también sales de los mismos. También se prefieren los polifosfonatos que tienen la siguiente fórmula



en la que

R_{18} es $CH_2PO_3H_2$ o una sal soluble en agua del mismo y

d es un número entero con valor 0, 1, 2 ó 3.

Se prefieren especialmente los polifosfonatos en los que d es un número entero con valor de 1.

Las composiciones pueden comprender, además de la combinación de acuerdo con la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases ácido bis-triazinilaminoestilbenodisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado α bis-benzoxalilo, un derivado bis-benzimidazolilo o un derivado cumarina o un derivado pirazolina.

Las composiciones asimismo pueden comprender uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos son, por ejemplo, agentes suspensores de la suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; reguladores del pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o alcalino-térreos; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar el secado por pulverización y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato sódico; perfumes; y también, si procede, agentes antiestáticos y suavizantes tales como, por ejemplo, esmectita; agentes de blanqueo; pigmentos; y/o agentes tonificantes. Estos constituyentes deben ser especialmente estables con respecto a cualquier agente de blanqueo empleado.

Si la composición detergente se usa en un lavavajillas automático también es común usar inhibidores de corrosión de la plata.

Tales auxiliares se añaden en una cantidad total del 0,1-20 % p/p, preferiblemente del 0,5-10 % p/p, especialmente del 0,5-5 % p/p, basado en el peso total de la formulación detergente.

Asimismo, el detergente opcionalmente puede comprender también enzimas. Las enzimas se pueden añadir con el fin de eliminar manchas. Las enzimas normalmente mejoran la acción sobre las manchas causadas por proteínas o almidón, tales como, por ejemplo, sangre, leche, hierba o zumos de fruta. Las enzimas preferidas son las celulasas y las proteasas, especialmente las proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con la celulosa y sus derivados y los hidrolizan para formar glucosa, celobiosa y celo-oligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tienen el efecto de mejorar el tacto suave del tejido.

Ejemplos de enzimas habituales incluyen, aunque no se limitan a las mismas, las siguientes: las proteasas según lo descrito en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32;

las lipasas según lo descrito en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 33 a 46;

las amilasas según lo descrito en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 47 a 56; y

las celulasas según lo descrito en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 57 a 64.

Las proteasas detergentes comercialmente disponibles, tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, son vendidas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S. Las amilasas detergentes comercialmente disponibles, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, son vendidas, por ejemplo, por NOVOZYM ES A/S. Las celulasas detergentes comercialmente disponibles, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, son vendidas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

Las lipasas detergentes comercialmente disponibles, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, son vendidas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

Las mananasas adecuadas, tales como Mannanaway®, son vendidas por NOVOZYMES A/S.

Además de los productos para el cuidado de la ropa, en los detergentes para lavavajillas, especialmente en una composición usada en lavavajillas automáticos, se usan normalmente también las siguientes enzimas: proteasas, amilasas, pululanasas, cutinasas y lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase® y/o Savinase®, amilasas tales como Termamyl®, Amilasa-LT®, Maxamyl® y/o Duramyl®, lipasas tales como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®. Las enzimas que se pueden usar pueden, según lo descrito, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacional WO 92/11347 y WO 94/23005, ser adsorbidas sobre vehículos y/o embebidas en sustancias de encapsulación a fin de protegerlas contra la inactivación prematura. Están presentes en las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención preferiblemente en cantidades que no superan el 5 % p/p, especialmente en cantidades del 0,1 % p/p al 1,2 % p/p.

Amilasas: La presente invención preferiblemente usa las amilasas que tienen una estabilidad mejorada en los detergentes, especialmente una estabilidad oxidativa mejorada. Tales amilasas están ilustradas, aunque no limitadas, por las siguientes: (a) Una amilasa de acuerdo con el documento WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicado el 3 de Feb., 1994, tal y como se ilustra adicionalmente mediante un mutante en el que se efectúa una sustitución, usando alanina o treonina (preferiblemente treonina), del residuo metionina localizado en la posición 197 de la alfa-amilasa de *B. licheniformis*, conocido como TER-MAMYL®, o la variación de una posición homóloga de una amilasa precursora similar, tal como de *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, o *B. stearothermophilus*; (b) Amilasas con estabilidad mejorada según lo descrito por Genencor International en un artículo titulado "Oxidatively Resistant alpha-Amilases" presentado en la 207ª Reunión Nacional de la Sociedad Americana de Química, 13-17 Marzo 1994, por C. Mitchinson. En ella se observó que los blanqueadores en detergentes para lavavajillas automáticos inactivan las alfa-amilasas pero que Genencor ha producido amilasas con estabilidad oxidativa mejorada a partir de *B. licheniformis* NCIB8061. Se puede usar cualquier otra amilasa con estabilidad oxidativa mejorada. Las proteasas: Las enzimas proteasa están presentes normalmente en realizaciones preferidas de la invención a niveles entre el 0,001 % p/p y el 5 % p/p. La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o de microorganismos (preferida). La más preferida es la enzima proteolítica serina de origen bacteriano. Se pueden usar formas purificadas o no purificadas de la enzima. Las enzimas proteolíticas producidas por mutantes química o genéticamente modificados están incluidas por definición, ya que son variantes enzimáticas estructuralmente próximas. Las enzimas proteolíticas comerciales adecuadas incluyen Alcalase®, Esperase®, Durazyme®, Savinase®, Maxatase®, Maxacal®, y Maxapem® 15 (proteína de ingeniería Maxacal). Purafect® y subtilisina BPN y BPN' también están disponibles comercialmente.

Cuando están presentes, las lipasas comprenden de aproximadamente un 0,001 % p/p a aproximadamente un 0,01 % p/p de las presentes composiciones y opcionalmente están combinadas con de aproximadamente un 1 % p/p a aproximadamente un 5 % p/p de un tensioactivo que tienen propiedades dispersantes de jabón de cal, tal como un N-óxido de alquildimetil-amina o una sulfobetaína. Las lipasas adecuadas para usar en la presente invención incluyen aquellas de origen bacteriano, animal y fúngico, incluyendo aquellas derivadas de mutantes química o genéticamente modificados.

Cuando se incorporan las lipasas en las presentes composiciones, su estabilidad y eficacia se puede mejorar en ciertos casos combinándolas con pequeñas cantidades (por ejemplo, inferiores al 0,5 % p/p de la composición) de materiales oleosos pero no hidrolizables.

Las enzimas, cuando se usan, pueden estar presentes en una cantidad total del 0,01 al 5 % p/p, especialmente del 0,05 al 5 % p/p y más especialmente del 0,1 a 4 % p/p, basado en el peso total de la formulación detergente.

Si la formulación detergente es una formulación detergente para lavavajillas, más preferiblemente una formulación detergente para lavavajillas automáticos, entonces puede comprender también de modo opcional de aproximadamente un 0,001 % p/p a aproximadamente un 10 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 0,005 % p/p a aproximadamente un 8 % p/p, más preferiblemente de aproximadamente un 0,01 % p/p a aproximadamente un 6 % p/p de un sistema estabilizador de enzima. El sistema estabilizador de enzima puede ser cualquier sistema estabilizador que es compatible con la enzima detersiva. Tal sistema puede ser proporcionado inherentemente por

otras sustancias activas de la formulación, o puede ser añadido separadamente, por ejemplo, por el formulador o por un fabricante de enzimas para detergentes. Tales sistemas estabilizadores pueden comprender, por ejemplo, ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos de cadena corta, ácidos borónicos, y mezclas de los mismos, y se diseñan para abordar los diferentes problemas de estabilización que dependen del tipo y la forma física de la composición detergente.

A fin de mejorar la acción de blanqueo, las composiciones pueden comprender también, además de comprender los catalizadores descritos en el presente documento, fotocatalizadores cuya acción se basa en la generación de oxígeno singlete.

Otros aditivos preferidos para las composiciones de acuerdo con la invención son agentes fijadores del tinte y/o polímeros los cuales, durante el lavado de los textiles, evitan el teñido causado por los tintes en el licor de lavado que han sido liberados por los textiles en las condiciones de lavado. Tales polímeros son, preferiblemente, polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o N-óxidos de polivinilpiridina, que pueden haber sido modificados mediante la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de 5.000 a 60.000, más especialmente de 10.000 a 50.000. Tales polímeros se usan normalmente en una cantidad total del 0,01 al 5 % p/p, especialmente del 0,05 al 5 % p/p, más especialmente del 0,1 al 2 % p/p, basado en el peso total de la formulación detergente. Los polímeros preferidos son aquellos mencionados en el documento WO-A-02/02865 (véase especialmente la página 1, último párrafo y la página 2, primer párrafo) y los mencionados en el documento WO-A-04/05688.

Cuando la composición detergente de la invención se usa como limpiador de superficies duras, especialmente cuando la composición se usa en formulaciones para lavavajillas automáticos, se ha encontrado entonces que es preferible evitar el uso de jabones simples que precipitan el calcio como antiespumantes en las presentes composiciones ya que tienden a depositarse en la vajilla. De hecho, los ésteres de fosfato no están totalmente libres de tales problemas y el formulador elegirá por lo general minimizar en las presentes composiciones el contenido de antiespumantes que pueden depositarse potencialmente.

Otros ejemplos de supresores de espuma son parafina, combinaciones parafina/alcohol, o amidas de ácidos bigrasos.

Las formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos del presente documento opcionalmente pueden contener también uno o más agentes quelantes de metales pesados, tales como hidroxietildifosfonato (HEDP). Más generalmente, los agentes quelantes adecuados para su uso en la presente invención se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos sustituidos polifuncionalmente y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para usar en la presente invención son la serie comercial DEQUEST, y los quelantes de Nalco, Inc.

Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietiletilendiaminotriacetatos, nitriloacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilentetraminohexacetatos, dietilentriaminopentacetatos, y etanoldiglicinas, sales de los mismos de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido y mezclas de los mismos.

Los aminofosfonatos también son adecuados para su uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando se permiten al menos niveles bajos de fósforo total en las composiciones detergentes, e incluyen etilendiamino tetraquis (metilenfosfonatos).

Otros secuestrantes biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados del ácido asparagínico, tales como Baypure CX.

Preferiblemente, los aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Un quelante biodegradable altamente preferido para usar en la presente invención es el etilendiamino disuccinato ("EDDS").

Si se usan, estos agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metales de transición comprenderán por lo general de aproximadamente un 0,001 % p/p a aproximadamente un 10 % p/p, más preferiblemente de aproximadamente un 0,05 % p/p a aproximadamente un 1 % p/p de las formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente de las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos del presente documento.

Las formulaciones detergentes para lavavajillas preferidas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos del presente documento pueden contener adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, el polímero dispersante está típicamente a niveles en el intervalo del 0 % p/p a aproximadamente el 25 % p/p, preferiblemente de aproximadamente el 0,5 % p/p a aproximadamente el 20 % p/p, más preferiblemente de aproximadamente el 1 % p/p a aproximadamente el 8 % p/p de la composición detergente. Los polímeros dispersantes son útiles para mejorar el rendimiento contra la formación de películas de las presentes composiciones

detergentes para lavavajillas, especialmente en realizaciones a pH más altos, tales como aquellas en las que el pH de lavado es superior a aproximadamente 9,5. Se prefieren en particular polímeros, que inhiben la deposición de carbonato de calcio o silicato de magnesio sobre la vajilla.

Los polímeros adecuados son, preferiblemente, sales al menos parcialmente neutralizadas o de metales alcalinos, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono-, di- o trietanolamonio) de ácidos policarboxílicos. Las de metales alcalinos, especialmente las sales de sodio, son las de mayor preferencia. Si bien el peso molecular del polímero puede variar dentro de un amplio intervalo, preferiblemente es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000, más preferiblemente es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 250.000.

Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilenmalónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato tales como metilvinil éter, estireno, etileno, etc. es adecuado con tal de que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente el 50 % p/p del polímero dispersante.

Se pueden usar también copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000, y un contenido de acrilamida inferior a aproximadamente el 50 % p/p, preferiblemente inferior a aproximadamente el 20 % p/p del polímero dispersante. Más preferiblemente, tal polímero dispersante tiene un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de aproximadamente un 0 % p/p a aproximadamente un 15 % p/p, basado en el peso total del polímero.

Los polímeros dispersantes particularmente preferidos son copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Tales copolímeros contienen como unidades monoméricas: a) de aproximadamente un 90 % p/p a aproximadamente un 10 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 80 % p/p a aproximadamente un 20 % p/p de ácido acrílico o sus sales y b) de aproximadamente un 10 % p/p a aproximadamente un 90 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 20 % p/p a aproximadamente un 80 % p/p de un monómero acrílico sustituido o sus sales y tiene la fórmula general: $-[(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c)]$ en la que las valencias aparentemente sin llenar están ocupadas de hecho por hidrógeno y, al menos, uno de los sustituyentes R_a, R_b, o R_c, preferiblemente R_a o R_b, es un grupo hidroxialquilo o alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono; R_a o R_b pueden ser un hidrógeno y R_c puede ser un hidrógeno o una sal de metal alcalino. El de mayor preferencia es un monómero acrílico sustituido en el que R_a es metilo, R_b es hidrógeno, y R_c es sodio.

Un polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular adecuado preferiblemente tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 15.000, preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, más preferiblemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000. El copolímero de poliacrilato de mayor preferencia para usar en la presente invención tiene un peso molecular de aproximadamente 3.500 y es la forma totalmente neutralizada del polímero que comprende aproximadamente un 70 % p/p de ácido acrílico y aproximadamente un 30 % p/p ácido metacrílico.

Otros polímeros dispersantes útiles en el presente documento incluyen los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 30.000.

Asimismo, otros polímeros dispersantes útiles en el presente documento incluyen ésteres de sulfato de celulosa tales como el sulfato de acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa, y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa sódica es el polímero de mayor preferencia de este grupo.

Otros polímeros dispersantes adecuados son los polisacáridos carboxilados, particularmente los almidones, las celulosas y los alginatos. Igualmente otro grupo de dispersantes aceptables son los polímeros dispersantes orgánicos, tales como el poliaspartato.

Dependiendo del mayor o menor grado de compactación que se requiera, también pueden estar presentes materiales de relleno en las presentes formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos. Estos incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato sódico, sulfato potásico, etc., en cantidades de hasta aproximadamente el 70 % p/p, preferiblemente del 0,1 % p/p a aproximadamente el 40 % p/p de las formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos. El material de relleno preferido es el sulfato sódico, especialmente de buenas calidades que tiene, como mucho, bajos niveles de impurezas traza.

El sulfato sódico usado en el presente documento preferiblemente tiene una pureza suficiente como para asegurar que no reaccione con el blanqueador; también se puede tratar con bajos niveles de secuestrantes, tales como fosfonatos o EDDS en forma de sal de magnesio. Nótese que las preferencias en términos de pureza suficiente para evitar la descomposición del blanqueador, incumben también a los ingredientes componentes de ajuste del pH, incluyendo específicamente cualquier silicato usado en el presente documento.

Los disolventes orgánicos que se pueden usar en las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención, especialmente cuando estas últimas están en forma líquida o de pasta, incluyen alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, especialmente etilenglicol y propilenglicol, y mezclas de los mismos, y los éteres derivables de las mencionadas clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención preferiblemente en cantidades que no superan el 20 % p/p, especialmente en cantidades del 1 % p/p al 15 % p/p.

Muchas formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos del presente documento, serán tamponadas, es decir, son relativamente resistentes a la caída del pH en presencia de manchas ácidas. No obstante, otras composiciones del presente documento pueden tener excepcionalmente baja capacidad de tamponamiento, o pueden estar sustancialmente sin tamponar. Las técnicas para controlar o variar el pH a niveles de uso recomendados más generalmente incluyen el uso no solo de tampones, sino también de álcalis adicionales, ácidos, sistemas de salto de pH, envases con doble compartimento, etc., y son muy bien conocidas por los expertos en la materia.

Determinadas formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos, comprenden un componente de ajuste del pH seleccionado de entre sales inorgánicas alcalinas solubles en agua y coadyuvantes orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes de ajuste del pH se selecciona de modo que cuando la formulación detergente para lavavajillas, más preferiblemente la formulación detergente para lavavajillas automáticos, se disuelve en agua a una concentración de 1.000-5.000 ppm, el pH permanece en el intervalo por encima de aproximadamente 8, preferiblemente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11. El componente de ajuste del pH sin fosfato preferido se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en:

(i) carbonato o sesquicarbonato de sodio;

(ii) silicato de sodio, preferiblemente silicato de sodio hidratado que tiene una relación SiO_2:Na_2O de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, y mezclas de los mismos con cantidades limitadas de metasilicato de sodio;

(iii) citrato de sodio;

(iv) ácido cítrico;

(v) bicarbonato de sodio;

(vi) borato de sodio, preferiblemente bórax;

(vii) hidróxido sódico; y

(viii) mezclas de (i)-(vii).

Las realizaciones preferidas contienen bajos niveles de silicato (es decir de aproximadamente un 3 % p/p a aproximadamente un 10 % p/p de SiO_2).

Ejemplos de sistemas de componentes de ajuste del pH altamente preferidos de este tipo especializado son las mezclas binarias de citrato de sodio granular con carbonato de sodio anhidro, y las mezclas de tres componentes de citrato de sodio granular trihidrato, ácido cítrico monohidrato y carbonato de sodio anhidro. La cantidad de componente de ajuste del pH en las composiciones usadas en lavavajillas automáticos es preferiblemente de aproximadamente un 1 % p/p a aproximadamente un 50 % p/p de la composición. En una realización preferida, el componente de ajuste del pH está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente un 5 % p/p a aproximadamente un 40 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 10 % p/p a aproximadamente un 30 % p/p.

Para las composiciones del presente documento que tienen un pH entre aproximadamente 9,5 y aproximadamente 11 de la solución de lavado inicial, las realizaciones particularmente preferidas de las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos comprenden, en peso de las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos, de aproximadamente un 5 % p/p a aproximadamente un 40 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 10 % p/p a aproximadamente un 30 % p/p, más preferiblemente de aproximadamente un 15 % p/p a aproximadamente un 20 % p/p de citrato de sodio, con de aproximadamente un 5 % p/p a aproximadamente un 30 % p/p, preferiblemente de aproximadamente un 7 % p/p a un 25 % p/p, más preferiblemente de aproximadamente un 8 % p/p a aproximadamente un 20 % p/p de carbonato de sodio.

El sistema esencial de ajuste del pH se puede complementar (es decir para una mejor capacidad secuestrante en agua dura) por otras sales coadyuvantes de detergencia opcionales seleccionadas de entre coadyuvantes de detergencia sin fosfato conocidos en el estado de la técnica, que incluyen diversos boratos, hidroxisulfonatos, poliacetatos, y policarboxilatos de amonio, amonio sustituido y metales alcalinos solubles en agua. Se prefieren las sales de metales alcalinos, especialmente sodio, de tales materiales. Alternativamente, se pueden usar

coadyuvantes orgánicos sin fósforo solubles en agua por sus capacidades secuestrantes. Ejemplos de coadyuvantes de poliacetato y policarboxilato son sales de amonio, amonio sustituido, litio, potasio y sodio del ácido etilendiaminotetraacético; ácido nitriloacético, ácido tartrato-monosuccínico, ácido tartrato-disuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido carboximetoxisuccínico, ácido melítico, y sales de benceno policarboxilato de sodio. Otros coadyuvantes biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados del ácido asparagínico, tales como Baypure CX.

Las formulaciones detergentes pueden estar en distintas formas físicas tales como, por ejemplo, gránulos de polvo, pastillas (tabletas), gel y líquido. Ejemplos de los mismos incluyen, entre otros, polvos detergentes de alto rendimiento convencionales, polvos detergentes de alto rendimiento supercompactos y tabletas. Una importante forma física es la así llamada forma granular concentrada, que se añade a una lavadora.

También de importancia son los así llamados detergentes compactos o supercompactos. En el campo de la fabricación de detergentes, existe una tendencia hacia la producción de tales detergentes que contienen una mayor cantidad de sustancias activas. A fin de minimizar el consumo de energía durante el procedimiento de lavado, los detergentes compactos o supercompactos necesitan actuar de forma eficaz a temperaturas de lavado bajas, por ejemplo inferiores a 40 °C, o incluso a temperatura ambiente (25 °C). Tales detergentes normalmente contienen solo pequeñas cantidades de materiales de relleno o de sustancias, tales como sulfato sódico o cloruro sódico, necesarias para la fabricación de detergentes. La cantidad total de tales sustancias es normalmente del 0 al 10 % p/p, especialmente del 0 al 5 % p/p, más especialmente del 0 al 1 % p/p, basado en el peso total de la formulación detergente. Tales detergentes compactos o supercompactos normalmente tienen una densidad aparente de 650 a 1000 g/l, especialmente de 700 a 1000 g/l y más especialmente de 750 a 1000 g/l.

Las formulaciones detergentes también pueden estar en forma de pastillas (tabletas). Las ventajas de las tabletas residen en la facilidad para dispensarlas y la comodidad de su manejo. Las tabletas son la forma más compacta de la formulación detergente sólida y normalmente tienen una densidad volumétrica de, por ejemplo, 0,9 a 1,3 kg/litro. Para conseguir una rápida disolución, tales tabletas generalmente contienen coadyuvantes de disolución especiales:

- carbonato/hidrógeno carbonato/ácido cítrico como efervescentes;

- disgregantes, tales como celulosa, carboximetilcelulosa o poli(N-vinilpirrolidona) reticulada;

- materiales de disolución rápida, tales como acetatos de sodio o potasio, o citratos de sodio o potasio;

- agentes de recubrimiento rígido, solubles en agua y de disolución rápida, tales como ácidos dicarboxílicos. Las tabletas pueden comprender también combinaciones de tales coadyuvantes de disolución.

La formulación detergente pueden estar también en forma de un líquido acuoso que contiene del 5 % p/p al 50 % p/p, preferiblemente del 10 % p/p al 35 % p/p, de agua o en forma de un líquido no acuoso que no contienen más del 5 % p/p, preferiblemente del 0 % p/p al 1 % p/p de agua. Las formulaciones detergentes líquidas no acuosas pueden comprender otros disolventes como vehículos. Los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular, por ejemplo metanol, etanol, propanol e isopropanol, son adecuados para ese fin. El tensioactivo de solubilización usado es, preferiblemente, un alcohol monohidroxilo pero se pueden usar también polioles, tales como aquellos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol). Tales vehículos se usan normalmente en una cantidad total del 5 % p/p al 90 % p/p, preferiblemente del 10 % p/p al 50 % p/p, basado en el peso total de la formulación detergente. Las formulaciones detergentes se pueden usar también en la así llamada forma de “dosis líquida unitaria”.

Otro aspecto de la invención es un gránulo que comprende

a) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (1) tal y como se describe anteriormente y de al menos un peróxido,

b) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

c) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un material de encapsulación,

d) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y

e) del 0 al 20 % p/p basado en el peso total del gránulo, de agua.

Los gránulos de acuerdo con la invención comprenden un polímero orgánico soluble en agua como aglutinante. Tales polímeros se pueden usar por separado o en forma de mezclas de dos o más polímeros.

Los polímeros solubles en agua que entran en consideración son, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, N-óxidos de polivinilpiridina, copolímeros de vinilpirrolidona con α-olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo),

copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinil-pirrolidonas y metacrilatos de dimetilaminoetilo, terpolímeros de vinilcaprolactama/ vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcoholes polivinílicos, poliacetato de vinilo, poliacetato de vinilo hidrolizado, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados, y también productos de polimerización mixtos de los polímeros mencionados.

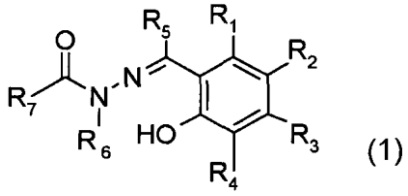
Entre estos polímeros orgánicos, se da especial preferencia a los polietilenglicoles, la carboximetilcelulosa, las poliacrilamidas, los alcoholes polivinílicos, las polivinilpirrolidonas, la gelatina, los poliacetatos de vinilo hidrolizados, los copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también los poliacrilatos, los copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y los polimetacrilatos.

Los materiales de encapsulación incluyen polímeros especialmente solubles en agua y dispersables en agua y ceras. Entre estos materiales, se da preferencia a los polietilenglicoles, las poliamidas, las poliacrilamidas, los alcoholes polivinílicos, las polivinilpirrolidonas, la gelatina, los poliacetatos de vinilo hidrolizados, los copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también los poliacrilatos, las parafinas, los ácidos grasos, los copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y los polimetacrilatos.

Aditivos adicionales (d) que entran en consideración son, por ejemplo, agentes humectantes, eliminadores de polvo, tintes o pigmentos solubles en agua o insolubles en agua, y también aceleradores de disolución, abrillantadores ópticos y agentes secuestrantes. Ejemplos de los mismos se han proporcionado anteriormente.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas y para la limpieza de superficies duras que comprende poner en contacto un material textil o un material de superficie dura en un medio acuoso, un compuesto de fórmula (1) tal y como se describe anteriormente y un peróxido o un precursor de peróxido u O_2 y/o aire.

Igualmente otro aspecto de la invención es el uso, como catalizador para reacciones de oxidación, de al menos un compuesto de fórmula (1)



(1)

en la que

R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alcoxi C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

o R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, OR_{11}, $NR_{11}R_{12}$, NO_2 o halógeno; o

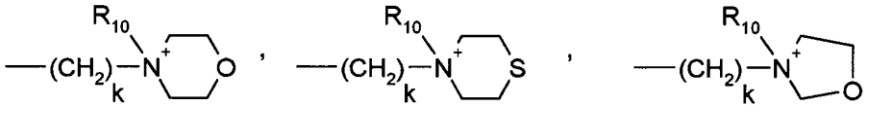
R_1 y R_2, R_2 y R_3 o R_3 y R_4 están unidos entre sí para formar 1, 2 ó 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden estar interrumpidos o no por uno o más -O-, -S- o -NR_{13}- y/o que pueden estar condensados adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1-C_6.

R_5 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28} alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

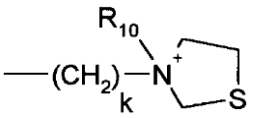
R_6 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16}, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi;

amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

A^- es un anión;

R_{10} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16};

R_{11}, R_{12} independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo; o R_{11} y R_{12} junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 ó 6 miembros que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18}.

Preferiblemente los compuestos de fórmula (1) se usan como catalizadores junto con peróxido o un precursor de peróxido, O_2 y/o aire para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas; para la limpieza de superficies duras.

En una realización específica, se usa un activador de blanqueo adicional junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido, O_2 y/o aire.

En otra realización específica un agente quelante de metales (secuestrante) se usa presente junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido, O_2 y/o aire.

En muchos casos el activador de blanqueo y el agente quelante de metales (secuestrante) se usan junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido, O_2 y/o aire.

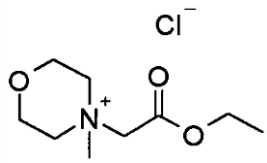
Las definiciones y las preferencias dadas anteriormente se aplican igualmente a todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

A) Ejemplos de Síntesis

Ejemplo A1

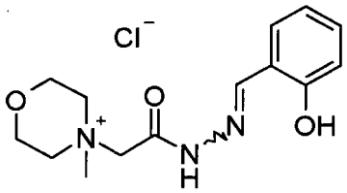
(Compuesto 1A, precursor)



Cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetato de etilo: El compuesto del título se sintetiza según lo descrito en el documento US3398147.

RMN-^{1}H (300 MHz, DMSO), δ[ppm]: 1,25 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,62-3,79 (m, 4H), 3,96-3,99 (m, 4H), 4,24 (c, J = 7,2 Hz, 2H), 4,806 (s, 2H).

Compuesto 101



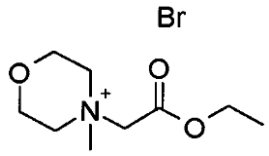
Cloruro de N-[(2-hidroxifenil)metilenamino]-2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida:

Se disuelven 20,1 g (0,09 mol) del compuesto 1A en 100 ml de etanol. Se añaden gota a gota 9,1 g (0,18 mol) de monohidrato de hidrazina a temperatura ambiente. Se obtiene una suspensión blanca al final de la adición y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. A continuación el sólido se filtra rápidamente y se seca. Seguidamente se suspende en 100 ml de etanol y se añaden gota a gota 11,2 g (0,09 mol) de aldehído salicílico a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 19 horas y se filtra después. El sólido blanco obtenido se seca para dar 23,1 g de una mezcla de dos isómeros del compuesto 101.

RMN-^{1}H (300 MHz, DMSO), δ[ppm]: 3,45 (s ancho, 3H), 3,60 - 3,87 (m, 4H), 3,93 - 4,07 (m, 4H), 4,63 y 4,95 (2 s, 1 H), 6,83 -7,02 (m, 2H), 7,23 -7,33 (m, 1 H), 7,60 y 7,79 (2 dd, J_1 = 1,5 Hz, J_2 = 7,8 Hz y J_1 = 1.8 Hz, J_2 = 8,1 Hz, 1 H), 8,42 y 8,64 (2s, 1 H), 10,31 y 10,85 (2s, 1 H), 12,03 y 13,36 (2s, 1 H).

Ejemplo A2

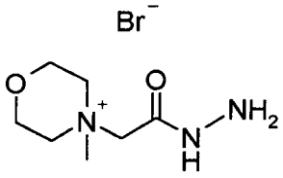
(Compuesto 1 B, precursor)



Bromuro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetato de etilo: El compuesto del título se sintetizó según lo descrito en Koumoto, Kazuya; Ochiai, Hirofumi; Sugimoto, Naoki *Tetrahedron* 2007, 64, 168,

RMN-^{1}H (300 MHz, DMSO), δ[ppm]: 1,25 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 3,40 (s, 3H), 3,60-3,77 (m, 4H), 3,91-4,04 (m, 4H), 4,26 (c, J = 7,2 Hz, 2H), 4,74 (s, 2H).

(Compuesto 1C, precursor)

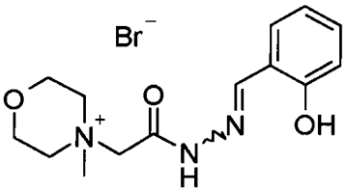


Bromuro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida

Se agitan 24,1 g (0,09 mol) del compuesto 1B con 100 ml de etanol. Se añaden gota a gota 7,7 g (0,15 mol) de monohidrato de hidrazina a temperatura ambiente. 5 minutos después del final de la adición, comienza a precipitar un sólido blanco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. A continuación el sólido se filtra rápidamente y se seca para dar 18,2 g del compuesto 1C.

RMN-^{1}H (300 MHz, DMSO), δ[ppm]: 3,33 (s, 3H), 3,53-3,69 (m, 4H), 3,91-4,00 (m, 4H), 4,21 (s, 2H), 4,54-4,63 (m, 2H), 9,78 (s ancho, 1 H).

Compuesto 101 B

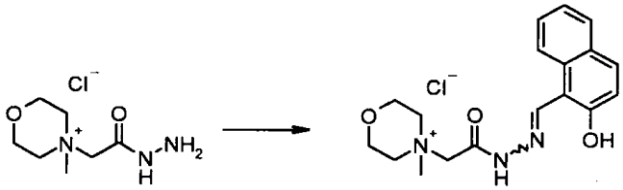


Bromuro de N-[(2-hidroxifenil)metilenamino]-2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida:

Se agitan 17,8 g (0,07 mol) del compuesto 1C con 100 ml de etanol. Se añadieron gota a gota 8,7 g (0,07 mol) de aldehído salicílico a temperatura ambiente. Se obtiene una suspensión blanca espesa y se agita a temperatura ambiente durante la noche. El sólido se filtra después y se seca para dar 23,4 g de un sólido blanco: una mezcla de dos isómeros del compuesto 101B.

RMN-^{1}H (300 MHz, DMSO), δ[ppm]: 3,45 (s, 3H), 3,64 -3,87 (m, 4H), 3,94-4,06 (m, 4H), 4,54 y 4,95 (2 s, 1 H), 6,85 - 6,95 (m, 2H), 7,25 -7,34 (m, 1 H), 7,62 y 7,80 (2 dd, J_1 = 1,5 Hz, J_2 = 7,8 Hz y J_1 = 1,5 Hz, J_2 = 7,8 Hz, 1 H), 8,39 y 8,56 (2s, 1 H), 10,08 y 10,75 (2s ancho, 1 H), 11,95 y 12,51 (2s ancho, 1 H).

Compuesto 102



Preparación de la bibliografía dada **Compuesto 102**

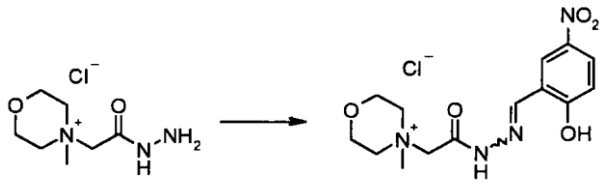
Cloruro de N-(2-hidroxi-1-naftil)metilenamino]-2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida: se añade 2-hidroxinaftaldehído (98 %; 5,08 g, 0,0289 mol) a 25 °C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5,77 g, 0,0275 mol; preparado de acuerdo con el documento US 3398147) en etanol (50 ml) y la suspensión resultante se agita posteriormente a 25 ºC (durante la noche) y 50 °C (una hora). La mezcla de reacción se filtra, la torta de filtración se suspende de nuevo en etanol fresco (70 ml) y la suspensión resultante se calienta a reflujo (una hora). La filtración en caliente (45 ºC) y el secado de la torta de filtración da el compuesto del título (7,1 g). Sólido amarillo beige;

RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6), δ[ppm]: 3,48 (s) y 3,50 (s; 3H), 3,65 -3,88 (m, 4H), 3,97 -4,08 (m, 4H), 4,62 (s) y 5,03 (s; 2H), 7,25 -7,27 (m, similar a d) y 7,31 -7,33 (m, similar a d; 1 H), 7,37 -7,43 (m, 1 H), 7,57 -7,62 (m, 1 H), 7,85 - 7,87 (m, similar a d), 7,89 -7,91 (m, similar a d) y 7,94 -7,96 (m, similar a d; 2H), 8,41 -8,43 (m, similar a d) y 8,80 - 8,82 (m, similar a d; 1 H), 8,96 (s) y 9,47 (s; 1 H), 10,84 (s ancho), 12,07 (s ancho), 12,16 (s ancho) y 13,54 (s ancho; 2H);

LC / MS (pos. ESI), % de área (m/z): encontrado 98,6 (328,2); calculado para $C_{18}H_{22}N_3O_3$: 328;

Análisis elemental (Cl solo): encontrado 9,4%; calculado para $C_{18}ClH_{22}N_3O_3$: 9,7%.

Compuesto 103



Preparación de la bibliografía dada **Compuesto 103**

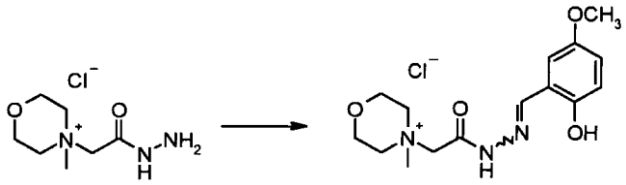
Cloruro de N-(2-hidroxi-5-nitro-fenil)metilenamino]2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida: Se añade 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído (99 %; 5,0 g, 0,0296 mol) a 25°C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5,91 g, 0,0282 mol; preparado de acuerdo con el documento US 3398147) en etanol (50 ml) y la suspensión resultante se agita posteriormente a 25 ºC (durante la noche) y 5 °C (15 minutos). La mezcla de reacción se filtra y la torta de filtración se seca para dar el compuesto del título (9,9 g). Sólido beige;

RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6), δ[ppm]: 3,45 (s, 3H), 3,62 -3,85 (m, 4H), 3,95 -4,06 (m, 4H), 4,59 (s) y 5,01 (s; 2H), 7,21 (d, J = 9,1 Hz) y 7,26 (d, J = 9,1 Hz; 1 H), 8,19 (dd, J = 9,1 y 2,9 Hz, 1 H), 8,42 (s), 8,57 (d, J = 2,9 Hz), 8,59 (d, J = 2,9 Hz) y 8,67 (s; 2H), 12,11 (s ancho), 12,19 (s ancho) y 13,26 (s ancho; 2H);

LC / MS (pos. ESI), % de área (m/z): encontrado 99,0 (323,2); calculado para $C_{14}H_{19}N_4O_5$: 323;

Análisis elemental (Cl solo): encontrado 9,5%; calculado para $C_{14}H_{19}N_4O_5$: 9,9%.

Compuesto 104



Preparación de la bibliografía dada Compuesto 104

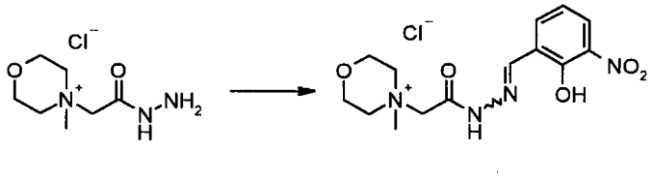
Cloruro de N-(2-hidroxi-5-metoxi-fenil)metilenamino]-2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida: se añade mediante una jeringa 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído (98 %; 4,74 g, 0,0305 mol) durante dos minutos a 25 ºC a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (6,1 g, 0,0291 mol; preparado de acuerdo con el documento US 3398147) en etanol (50 ml), dando como resultado la formación de un precipitado voluminoso. La mezcla de reacción se diluye con etanol (20 ml) y se agita posteriormente a 50 °C (una hora) y 25 °C (durante la noche). La filtración y el secado de la torta de filtración dan el compuesto del título (9,38 g). Sólido amarillento;

RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6), δ[ppm]: 3,44 (s, 3H), 3,61 -3,62 (m, 1H), 3,69 - 3,74 (m, 2H), 3,72 (s) y 3,73 (s; 3H), 3,79 -3,85 (m, 1 H), 3,95 - 4,05 (m, 4H), 4,58 (s ancho) y 4,95 (s; 2H), 6,88 -6,94 (m, 2H), 7,15 -7,16 (m, similar a d) y 7,305 -7,310 (m, similar a d; 1H), 8,37 (s) y 8,59 (s; 1 H), 9,78 -9,79 (m, similar a d), 10,31 (s), 12,00 (s) y 13,08 - 13,13 (m, similar a d; 2H);

LC / MS (pos. ESI), % de área (m/z): encontrado 100,0 (308,2); calculado para $C_{15}H_{22}N_3O_4$: 308;

Análisis elemental (Cl solo): encontrado 10,1%; calculado para $C_{15}ClH_{22}N_3O_4$: 10,3%.

Compuesto 105



Preparación de la bibliografía dada Compuesto 105

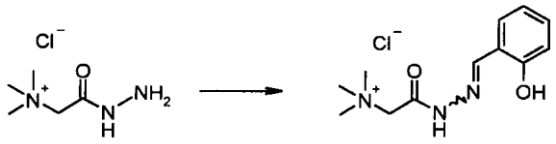
Cloruro de N-(2-hidroxi-3-nitro-fenil)metilenamino]2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetamida: se añade 2-hidroxi-3-nitrobenzaldehído (98 %; 4,9 g, 0,0287 mol) a 25 °C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5,73 g, 0,0273 mol; preparado de acuerdo con el documento US 3398147) en etanol (50 ml). La mezcla de reacción se lleva a 50 °C, se diluye con etanol (20 ml), se agita durante 2 horas a 50 °C, se enfría a 10 °C y se filtra. La torta de filtración se disuelve en metanol a reflujo (400 ml), se filtra y el líquido filtrado transparente y caliente se deja enfriar. El precipitado resultante se separa y se seca para dar el compuesto del título (7,8 g). Sólido amarillo;

RMN-^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6), δ[ppm]: 3,36 (s ancho, 1 H), 3,45 (s) y 3,46 (s; 3H), 3,62 -3,68 (m, 1 H), 3,70 -3,76 (m, 2H), 3,80 -3,86 (m, 1 H), 3,95 -4,05 (m, 4H), 4,66 (s) y 5,00 (s; 2H), 7,12 -7,18 (m, similar a c, 1 H), 7,97 -8,00 (m, similar a dd), 8,02 -8,05 (m, similar a dd), 8,07 -8,09 (m, similar a dd) y 8,20 -8,22 (m, similar a dd; 2H), 8,50 (s) y 8,74 (s; 1H), 12,29 (s, 1 H);

LC / MS (pos. ESI), % de área (m/z): encontrado 100,0 (323,2); calculado para $C_{14}H_{19}N_4O_5$: 323;

Análisis elemental (Cl solo): encontrado 9,0%; calculado para $C_{14}ClH_{19}N_4O_5$: 9,9%.

Compuesto 107 (comparativo).



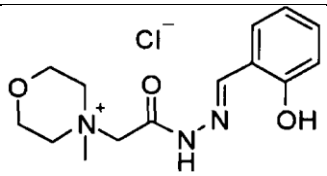
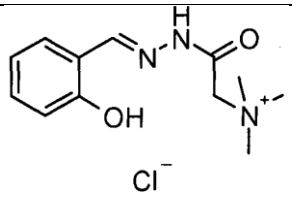
Comercial **Preparación de la bibliografía dada**

Cloruro de [2-[[(2-hidroxifenil)metilen]hidrazino]-2-oxo-etil]-trimetil-amonio: A partir de cloruro de (2-hidrazino-2-oxo-etil)-trimetil-amonio (reactivo Girard-T) comercialmente disponible y aldehído salicílico en etanol de acuerdo con el procedimiento publicado por V. Leovac et al., *Structural Chemistry* 2007, 18, 113-119,

B) Ejemplos de aplicación (Detergente que contiene fosfato)

Ejemplo de aplicación B1: (acción de blanqueo del peróxido in agentes de lavado)

Se tratan 50 g de tela de algodón blanco y 0,5 g de cada uno de los siguientes BC01, BC03 (mancha de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente estándar (coadyuvante fosfato) ECE77 en una concentración de 4,5 g/l, y 0,92 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 0,176 mg de TAED, pH ajustado a pH 10,1. La concentración de catalizador es 25 µmol/l. El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 30 °C. Para evaluar los resultados de blanqueo, se determina por espectrofotometría el aumento de claridad DY de las manchas (diferencia de claridad de acuerdo con CIE) conseguido aproximadamente mediante el tratamiento Cuanto mayor es el valor de ΔY, mayor es el rendimiento del blanqueador

	BC01	**BC02**	**BC03**	**CS12**	
Sin catalizador	10,4	9,4	10,8	49	Referencia
 Compuesto 101A	15,5	12,9	18,3	51,1	Invención
 Compuesto 107	11,9	9,8	14,2	49,5	Comparativo

Los resultados muestran claramente que el compuesto 101 A de acuerdo con la invención exhibe una claridad significativamente mayor en comparación con el compuesto de referencia.

Olor de los licores de lavado

Tras el experimento de lavado el licor de lavado que contiene el compuesto 101A no tiene olor. El licor de lavado que contiene el compuesto comparativo 107 exhibe un claro olor a pescado, que es extremadamente indeseado.

Ejemplo de aplicación B2: (blanqueo con peróxido, influencia de los secuestrantes)

Se tratan 50 g de tela de algodón blanco y 0,5 g de cada uno de los siguientes BC01, BC03 (mancha de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente estándar AATCC en una concentración de 4,5 g/l, y 0,65 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 144 mg de TAED, pH ajustado a pH 10,1, agua de grifo. La concentración de catalizador es 35 µmol/l. Los experimentos se

llevan a cabo con un 1 % de material activo respecto al peso del detergente de diferentes secuestrantes con y sin catalizador. Los secuestrantes usados son: ácido cítrico, ácido oxálico, ácido metil-glicina-diacético (MGDA), ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP).

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 30 °C. Para evaluar los resultados de blanqueo, se determina por espectrofotometría el aumento de claridad ΔY de las manchas (diferencia de claridad de acuerdo con CIE) conseguido aproximadamente mediante el tratamiento. Cuanto mayor es el valor de ΔY, mayor es el rendimiento del blanqueador.

	BC01	**BC02**	**BC03**	**CS12**
Referencia TAED	9,0	7,7	8,7	44,3
+ EDDS	8,0	6,9	6,9	42,9
+ MGDA	8,4	7,3	7,8	42,9
+ ácido Oxálico	8,5	7	8,2	43,3
+ ácido Cítrico	8,4	7,2	7,9	42,5
+ HEDP	8,5	7,2	7,6	46,2
+ Comp. 101A	13,2	9,5	14,6	43,5
+ Comp. 101A + EDDS	15,2	11.6	18,2	49,2
+ Comp. 101A + MGDA	15,2	10,7	18,7	47,9
+ Comp. 101A + ácido oxálico	14,0	9,6	15,5	44,5
+ Comp. 101A + ácido cítrico	14,9	10,3	17,0	46,5
+ Comp. 101A + HEDP	15,1	11,3	17,7	47,6

Los resultados muestran claramente un efecto sinérgico de la combinación de Comp. 101 + secuestrante.

Ejemplo de aplicación B3: (blanqueo con peróxido, rendimiento sin TAED)

Se tratan 50 g de tela de algodón blanco y 0,5 g de cada uno de los siguientes BC01, BC03 (mancha de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente estándar AATCC en una concentración de 4,3 g/l, y 0,43 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 43 mg de HEDP, pH 10,1, agua de grifo. La concentración de Comp. 101 varía de 7,5 a 25 µM.

La referencia 1 contiene solo SPC, la referencia 2 contiene SPC + 32 mg de TAED.

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 40 °C. Para evaluar los resultados de blanqueo, se determina por espectrofotometría el aumento de claridad ΔY de las manchas (diferencia de claridad de acuerdo con CIE) conseguido aproximadamente mediante el tratamiento. Cuanto mayor es el valor de ΔY, mayor es el rendimiento del blanqueador.

	BC01	**BC02**	**BC03**	**CS12**
Ref. 1 - Det + SPC	9,1	5,9	9,2	43,3
Ref. 2 - Det + SPC + TAED	9,6	7,1	11,3	46,2
Det + SPC + 7,5 µM Comp. 101A	10,4	7,2	11,6	46,5
Det + SPC + 10 µM Comp. 101A	10,8	7,5	12,1	47,2
Det + SPC + 15 µM Comp. 101A	10,9	8,2	13,2	47,9
Det + SPC + 20 µM Comp. 101A	11,6	8,6	14,2	48,3

	BC01	BC02	BC03	CS12
Det + SPC + 25 µM Comp. 101A	12,0	8,9	13,7	48,9

Los resultados muestran que el Comp. 101 A cataliza el blanqueo con peróxido y es capaz de superar fácilmente el sistema blanqueador del estado de la técnica SPC/TAED.

Ejemplo de aplicación B4, otros compuestos (blanqueo con peróxido, rendimiento con TAED)

Se tratan 50 g de tela de algodón blanco y 0,5 g de cada uno de los siguientes BC01, BC03 (mancha de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente estándar AATCC en una concentración de 4,7 g/l, y 0,66 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 144 mg/l de TAED, 43 mg de HEDP, pH 10,1, agua de grifo. La concentración de los diferentes compuestos es 20 µmol/l.

La referencia contiene SPC + TAED como sistema blanqueador.

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 30 °C. Para evaluar los resultados de blanqueo, se determina por espectrofotometría el aumento de claridad ΔY de las manchas (diferencia de claridad de acuerdo con CIE) conseguido aproximadamente mediante el tratamiento. Cuanto mayor es el valor de ΔY, mayor es el rendimiento del blanqueador.

	BC01	BC02	BC03	CS12
Referencia	8,5	6,9	9,0	46,0
Referencia + Comp. 102	12,1	8,8	15,1	47,0
Referencia + Comp. 103	10,2	7,5	10,6	47,1
Referencia + Comp. 104	10,0	7,1	10,1	45,9
Referencia + Comp. 105	9,6	7,0	10,6	48,2

Ejemplo de aplicación B5, otros compuestos + (blanqueo con peróxido, rendimiento sin TAED)

Se tratan 50 g de tela de algodón blanco y 0,5 g de cada uno de los siguientes BC01, BC03 (mancha de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella) sobre tela de algodón en 250 ml de licor de lavado. El licor contiene detergente base EU en una concentración de 4,7 g/l, y 0,66 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 43 mg de HEDP, pH 10,2, agua de grifo. La concentración de los diferentes compuestos es 20 µmol/l.

La referencia contiene SPC como sistema blanqueador.

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 40 °C. Para evaluar los resultados de blanqueo, se determina por espectrofotometría el aumento de claridad ΔY de las manchas (diferencia de claridad de acuerdo con CIE) conseguido aproximadamente mediante el tratamiento. Cuanto mayor es el valor de ΔY, mayor es el rendimiento del blanqueador.

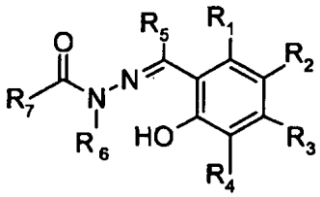
	BC01	BC02	BC03	CS12
Referencia	8,1	6,1	8,2	43,4
Referencia + Comp. 102	11,7	8,9	15,4	47,8
Referencia + Comp. 104	10,7	7,8	12,8	46,1

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

a) el H_2O_2 o un precursor del H_2O_2; y

b) un compuesto de fórmula (1)



(1)

en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alcoxi C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

o **R1, R_2, R_3, R_4** son, independientemente entre sí, OR_{11}, $NR_{11}R_{12}$, NO_2 o halógeno;

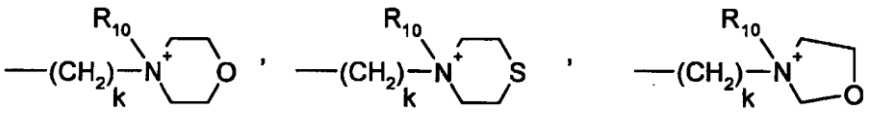
o

R_1 y R_2, R_2 y R_3 o R_3 y R_4 están unidos entre sí para formar 1, 2 ó 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden estar interrumpidos o no por uno o más -O-, -S- o -NR_{13}- y/o que pueden estar condensados adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1-C_6.

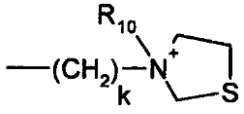
R_5 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_e significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16}, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

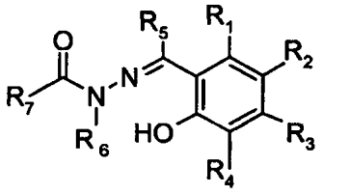
A^- es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R_{10} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16};

R_{11}, **R_{12}** independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo; o **R_{11}** y **R_{12}** junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 ó 6 miembros que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18}.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el compuesto de fórmula (1) es



(1)

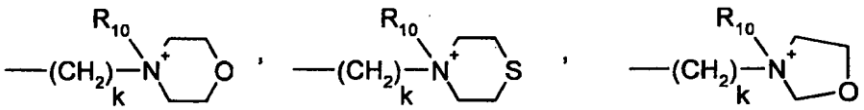
en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, halógeno, OR_{11} o $NR_{11}R_{12}$;

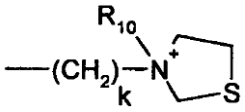
R_5 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_6 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

A^- es Cl^-, Br^-, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^-;

R_{10} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18};

R_{11}, R_{12} independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo;

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4.

,

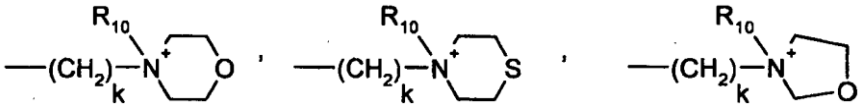
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en la que en la fórmula (1)

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

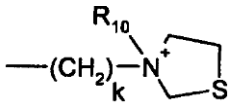
R_5 significa hidrógeno o metilo;

R_6 significa hidrógeno o metilo;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 2;

A^- es Cl^-, Br, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^-;

R_{10} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_4,

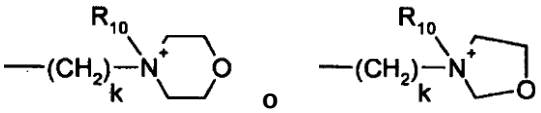
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que en la fórmula (1)

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, OH, o metilo;

R_5 significa hidrógeno;

R_6 significa hidrógeno;

R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^-;

k es 1;

A^- es Cl^-, Br, ClO_4^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^- o PF_6^-;

R_{10} significa metilo.

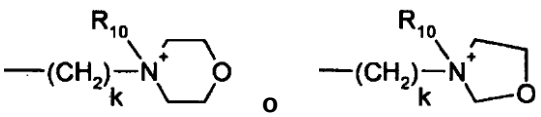
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que en la fórmula (1)

R1, R_2, R_3, R_4 son hidrógeno;

R_5 significa hidrógeno;

Re significa hidrógeno;

R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^-;

k es 1;

A^- es Cl^- o Br^-;

R_{10} significa metilo.

6. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 en la que está presente un activador de blanqueo adicional.

7. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 en la que está presente adicionalmente un agente quelante de metales (secuestrante).

8. Una composición detergente, de limpieza, de desinfección o de blanqueo que comprende

I) del 0 al 50 % p/p, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,

II) del 0 al 70 % p/p, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia coadyuvante,

III) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido, O_2 y/o aire,

IV) E) al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 en una cantidad que, en el licor, da una concentración de 0,5 a 100 mg/litro de licor, cuando se añaden al licor de 0,5 a 50 g/litro del agente detergente, de limpieza, de desinfección o de blanqueo,

V) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y

VI) agua añadida hasta el 100 % p/p, basado en el peso total de la composición.

9. Un gránulo que comprende

a) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y de al menos un peróxido,

b) del 1 al 99 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

c) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un material de encapsulación,

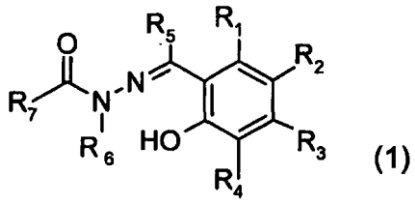
d) del 0 al 20 % p/p, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y

e) del 0 al 20 % p/p basado en el peso total del gránulo, de agua.

10. Un procedimiento para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas y para la limpieza de superficies duras que comprende

poner en contacto un material textil o un material de superficie dura en un medio acuoso, un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 y el H_2O_2 o un precursor del H_2O_2 u O_2 y/o aire.

11. Uso, como catalizador para reacciones de oxidación, de al menos un compuesto de fórmula (1)



(1)

en la que

R1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alcoxi C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

o **R1, R_2, R_3, R_4** son, independientemente entre sí, OR_{11}, $NR_{11}R_{12}$, NO_2 o halógeno;

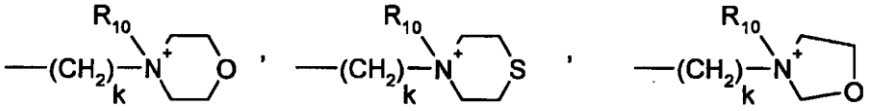
o

R_1 y **R_2**, **R_2** y **R_3** o **R_3** y **R_4** están unidos entre sí para formar 1, 2 ó 3 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, que pueden estar interrumpidos o no por uno o más -O-, -S- o -NR_{13}- y/o que pueden estar condensados adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1-C_6.

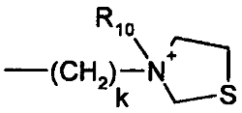
R_5 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16} sustituidos o no sustituidos, fenilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido, en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_e significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16}, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, o heteroarilo sustituido o no sustituido; en los que los sustituyentes para los radicales se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilo C_1-C_4; alcoxi C_1-C_4; hidroxi; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; amino; N-mono- o N,N-di-alquil(C_1-C_4)amino sustituido o no sustituido con hidroxi en el resto alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino en los que los grupos amino pueden estar cuaternizados; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R_7 es un grupo



o



cada grupo con un anión A^-;

k es un número entero de 1 a 4;

A^- es un anión

R_{10} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{28}, alquenilo C_2-C_{28}, alquinilo C_2-C_{22}, cicloalquilo C_3-C_{12}, cicloalquenilo C_3-C_{12}, aralquilo C_7-C_9, heteroalquilo C_3-C_{20}, cicloheteroalquilo C_3-C_{12}, heteroaralquilo C_5-C_{16};

R_{11}, **R_{12}** independientemente son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} o fenilo; o **R_{11}** y **R_{12}** junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 ó 6 miembros que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

R_{13} significa hidrógeno o alquilo C_1-C_{18}.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11 en el que en los compuestos de fórmula (1) se usan como catalizadores junto con peróxido o un precursor de peróxido, O_2 y/o aire para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas o para la limpieza de superficies duras.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que está presente un activador de blanqueo adicional.

14. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13 en el que adicionalmente está presente un agente quelante de metales (secuestrante).