

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 503**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/16 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13717293 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 2841543**

54 Título: **Mejoras relacionadas con la frescura de tejidos**

30 Prioridad:

23.04.2012 EP 12305468

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

05.04.2016

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

AUBRY, JEAN-MARIE ROBERT;

BLONDE, DELPHINE;

JONES, CRAIG WARREN;

MOHAMMADI, MANSUR SULTAN;

RATAJ, VÉRONIQUE;

THOMPSON, KATHERINE MARY;

THORNTHWAITE, DAVID WILLIAM y

ZHU, YING

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 565 503 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejoras relacionadas con la frescura de tejidos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a mejoras relacionadas con el mal olor y, en particular, a la generación *in situ* de componentes de perfume a partir de sebo por composiciones de tratamiento de colada.

Antecedentes de la invención

La fuente principal de suciedad oleosa en los productos textiles es el sebo humano. El sebo es una mezcla compleja de triglicéridos (57 %) con cantidades menores de mono y diglicéridos, ésteres de cera (26 %), escualeno (12 %), ésteres de esteroles (3 %) y esteroides (1,5 %), (siendo todas las figuras únicamente indicativas).

10 La transferencia de sebo sobre la superficie cutánea desde las glándulas sebáceas es un proceso continuo. La posterior transferencia sobre la tela es principalmente a través del contacto de la tela con el sebo sobre la piel por contacto mecánico. La cantidad de sebo corporal transferido a una camisa en el transcurso de un único día varía entre un 2 a un 8 % en peso (en paño) para diferentes individuos y, en general, es próximo a un 2 %. Los efectos fisicoquímicos del sebo sobre el amarilleamiento y descoloramiento y la detergencia del sebo se han estudiado rigurosamente por Obendorf *et al.*, (JAOCS, 71(1), 17-30, 1994).

15 El sebo en las telas sufre cambios químicos debido a su contenido en lípidos insaturados del ~ 50 %. Los dobles enlaces carbono-carbono de los lípidos insaturados en el sebo se oxidan por el aire produciendo hidroperóxidos que se pueden descomponer en materiales olorosos volátiles incluyendo aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Esta química explica por qué el peso del sebo en las telas disminuye con la edad de acuerdo con Obendorf *et al.*

20 Esta autooxidación de las suciedades oleosas insaturadas está asociada con, (1) olores no deseados sobre las prendas, (2) dificultad para retirar las suciedades oleosas si se forman polímeros o moléculas más grandes en las reacciones de autooxidación, (3) hidroperóxidos y algunos de sus productos de degradación provocan la polimerización de suciedades proteicas en sistemas de suciedad mixta lo que da lugar a complejos insolubles coloreados, y, como se menciona anteriormente, (4) cambios en el aspecto de la tela.

25 Otra fuente menos conocida de olores no deseables se origina a partir de la acción de las bacterias sobre el sebo, actuando aquí como un precursor del mal olor. El suero mal detergido o la acumulación de sebo actúa como un sumidero para los malos olores formados sobre la piel o en el lavado y esto puede repercutir significativamente sobre la intensidad de la acumulación del mal olor "poslavado".

Es deseable controlar el mal olor y atenuar los otros problemas provocados por la descomposición del sebo.

30 El documento US2010/0216687 divulga composiciones que comprenden cadenas grasas insaturadas que presentan una reducción o eliminación del mal olor de base con la incorporación de un fotoblanqueante.

El documento US2010/0216679 divulga composiciones acondicionadoras de tela que comprenden un fotoblanqueante, un acondicionador de tela de amonio cuaternario y un perfume. La larga duración del perfume y la frescura de los artículos lavados se mejoran por el uso de la composición.

35 El documento US 2007/0087953 divulga composiciones de lavado que comprenden un material fotocatalítico, un sensibilizante que puede ser un fotoblanqueante y un tensioactivo.

El documento WO 2005/003277 divulga composiciones blanqueantes que comprenden un tinte rojo fotoactivo, un tinte azul, especies blanqueantes y otros vehículos y materiales complementarios.

Breve descripción de la invención

40 En la actualidad, los inventores han determinado que el sebo se puede convertir en especies volátiles, de olor agradable en presencia de un fotoblanqueante con oxígeno singlete y tras la exposición a la luz. De forma ventajosa, la presencia de un catalizador mejora adicionalmente este procedimiento acelerando la descomposición de los hidroperóxidos.

45 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para refrescar el paño, que comprende las etapas de:

a) poner en contacto el paño con piel humana para tratar el paño con sebo,

b) lavar el paño en una solución de tensioactivo que comprende un fotoblanqueante para retirar imperfectamente el sebo y depositar el fotoblanqueante sobre el paño,

50 c) exponer el paño a la luz, de este modo el fotoblanqueante depositado reacciona con el sebo residual para producir una especie odorífera,

en el que un agente catalítico adicional que no es un fotocatalizador pero que cataliza la conversión de los hidroperóxidos en especies odoríferas se presenta durante al menos la etapa (b).

5 En el contexto de la presente invención, un "fotoblanqueante" es cualquier especie química que forma una especies blanqueantes reactiva en la exposición a la luz solar, y preferentemente no se consume de forma permanente en la reacción. Se pueden usar mezclas de fotoblanqueantes.

10 Sorprendentemente, parece que la oxidación de sebo por el fotoblanqueante reduce la producción de un "mal" olor oleoso y rancio. Por ejemplo, el ácido oleico oxida en presencia de fotoblanqueante para producir nonanal (descrito como afrutado), decanal (naranja ceroso) y 2tr-decanal (cáscara de naranja) y el escualeno oxida para producir olores dulces que se parecen a caramelo y miel. El olor de varios de los aldehídos lineales se describe con más detalle a continuación.

Ingrediente	Olor
n-hexanal	Hierba recién cortada, fruto inmaduro
n-heptanal	Fruto fermentado
n-octanal	Similar a cáscara de naranja refrescante
n-nonanal	Floral-ceroso, rosado, dulce, fresco
n-decanal	Cáscara de cítrico refrescante
n-undecenal	Floral ceroso agradable refrescante
n-dodecanal	Floral muy limpio y fresco (lirio-violeta)
n-tridecanal	Cáscara de pomelo fresco-cítrico ceroso
n-tetradecanal	Ceroso-afrutado

Se cree que el nonanal y los demás aldehídos C₉ producen una impresión de frescura particularmente fuerte que se puede comparar con la obtenida por el algodón limpio que se ha secado al sol. Este beneficio marcado no se obtiene cuando se retira completamente el sebo. El nivel preferente de sebo dejado en el paño al final del lavado está entre de 0,004 g de sebo por g de tela a 0,030 g/g.

15 Los niveles de fotoblanqueante usados en las composiciones para su uso en el procedimiento de la invención están típicamente en el intervalo de un 0,001-0,2 % en peso.

20 Algunos de los fotoblanqueantes imparten color a la tela. Para dar a la ropa un matiz blanco atractivo, es preferente si se usan tintes de sombreado azul o violeta en combinación con los fotoblanqueantes. Los tintes de sombreado y los blanqueantes son bastante distintos en su modo de funcionamiento para lograr la blancura. Los blanqueantes funcionan destruyendo el color, los tintes añadiendo color que contrarresta la percepción del color amarillo.

Como alternativa, se puede usar una combinación de fotoblanqueantes de diferentes colores para generar un matiz blanco.

25 El uso de fotoblanqueante como se prevé en los modos de realización de la presente invención, y en particular la combinación con tinte de sombreado permite al formulador obtener una mejora en la blancura y frescura que puede potenciar el rendimiento global de una composición de lavado de colada o que se puede usar, a un coste relativamente bajo, para restablecer el rendimiento de una composición de la que se han retirado componentes relativamente caros, tales como blanqueante de peróxido, tensioactivo y coadyuvante de detergencia, en parte o en su totalidad (de modo que no se retira totalmente el sebo). Otra ventaja de uso del fotoblanqueante y el sebo residual para restablecer la frescura en lugar del uso de otros componentes para retirar completamente el sebo es que el sistema basado en
30 fotoblanqueante es notablemente menos voluminoso que los otros componentes y se puede preparar un producto eficaz con una masa mucho menor. Esto aporta beneficios en términos de tamaño de estante, transporte y embalaje.

La presente invención es de particular beneficio cuando el lavado se lleva a cabo a una temperatura de menos de 30 grados Celsius ya que en estas condiciones la retirada de sebo es particularmente difícil. Además, aunque se ha descrito el beneficio de la invención con relación a la obtención de telas que tengan un olor fresco antes de usarlas, es
35 evidente que el fotoblanqueante también permanecerá activo en lo que respecta a cualquier nuevo sebo que se deposite sobre la tela durante su uso posterior.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de tratamiento de colada para telas que comprende:

a) un fotoblanqueante con oxígeno singlete, para convertir el sebo en hidroperóxidos, y

b) un catalizador distinto del fotoblanqueante para descomponer los hidroperóxidos formados por la reacción del fotoblanqueante con oxígeno singlete con el sebo en especies odoríferas.

5 Aunque se cree que la formación de los intermedios de hidroperóxido es relativamente rápida en presencia de un fotoblanqueante (que, en general, son de función catalítica, como se explica a continuación), se cree que los intermedios de hidroperóxido son relativamente estables, y se requieren periodos de tiempo prolongados para descomponer estos intermedios a los productos de descomposición odoríferos. Esta descomposición se acelera ventajosamente por el catalizador adicional.

10 Los catalizadores blanqueantes de metales de transición son agentes catalíticos adicionales adecuados para su uso en el procedimiento o bien en la composición de la presente invención. El catalizador blanqueante de metal de transición, típicamente, comprende de un ion de metal de transición, preferentemente seleccionado de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV), más preferentemente Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) y Cr(VI).

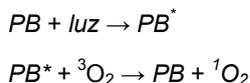
15 Como alternativa, el agente catalítico adicional puede ser una enzima.

Descripción detallada de la invención

20 Para que se pueda entender adicionalmente la presente invención, se describe a continuación con referencia a diversas características preferentes que se pueden aplicar al aspecto del procedimiento de la invención o bien al aspecto de la composición.

Fotoblanqueantes

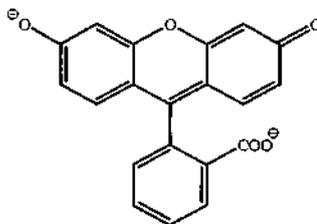
Los fotoblanqueantes con oxígeno singlete (PB) funcionan como sigue:



25 La molécula fotoblanqueante absorbe luz y alcanza un estado excitado, PB^* . Este estado electrónicamente excitado se desactiva por oxígeno triplete, 3O_2 , en el entorno para formar el singlete 1O_2 . El oxígeno singlete es un blanqueante altamente reactivo.

30 Los fotoblanqueantes con oxígeno singlete adecuados se pueden seleccionar de, compuestos de ftalocianina solubles en agua, en particular compuestos de ftalocianina metalados en los que el metal es Zn o Al-Z1 en el que Z1 es un ion haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o hidroxilo. Preferentemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO_3X unidos covalentemente a ella en los que X es un metal alcalino o ion amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba). Los materiales particularmente preferentes son Tinolux BMC (aniónico 15%, una tetrabenzotetraazaporfirina sulfonada con Al/Zn 20/80 - disponible de Ciba) y Tinolux LBS (aniónico: 15%, una tetrabenzotetraazaporfirina sulfonada con Al/Zn 20/80 con 6 caprolactama al 10%, también ex. Ciba).

35 También son preferentes los tintes de tipo xanteno, en particular basados en la estructura:



en la que el tinte puede estar sustituido con halógenos y otros elementos/grupos. Los ejemplos particularmente preferentes son Food Red 14 (Acid Red 51), Rose Bengal, Phloxin B y Eosin Y.

40 Los rendimientos cuánticos para la formación fotosensibilizada de oxígeno singlete se pueden encontrar en J. Phys. Chem. Ref. Data 1993, vol. 22, n.º 1, pp. 113-262. Es preferente si el rendimiento cuántico para la formación de oxígeno singlete medido en un disolvente orgánico o D2O es mayor que 0,05, más preferentemente mayor que 0,1.

Preferentemente, el fotoblanqueante presenta un máximo en su actividad cuando se ilumina con luz de una longitud de onda de menos de 700 nm. De forma ventajosa, esto permite que se obtenga el beneficio de la invención cuando se

secan artículos en interiores bajo luz fluorescente. Aunque se obtienen mejores resultados con luz solar directa, se pueden obtener beneficios bastante adecuados bajo iluminación fluorescente.

5 En general los fotoblanqueantes con oxígeno singlete imparten algo de color a la tela. Para dar a la ropa un matiz blanco atractivo, es preferente si se usan tintes de sombreado azul o violeta en combinación con tintes de sombreado como se describe en el documento WO2005/003274 (Unilever) y el documento WO2005/003277 (Unilever). Los tintes de sombreado particularmente preferentes son tintes directos bis-azo del tipo violeta directo 9, 35 y 99 y tintes ácido-azina tales como violeta ácido 50 y azul ácido 98.

Tintes de sombreado:

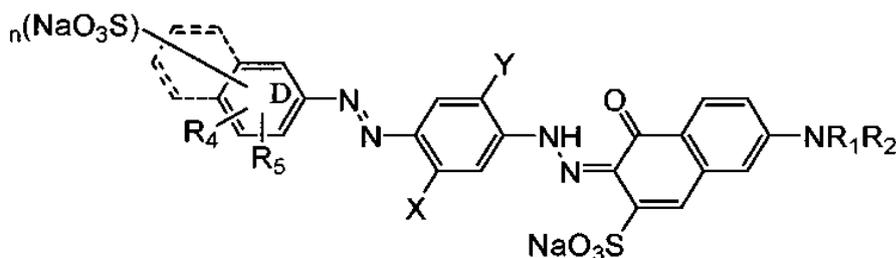
10 Como se destaca anteriormente, se puede usar un tinte de sombreado para contrarrestar la tendencia del fotoblanqueante a desplazar el matiz de las telas del blanco. Los tintes preferentes son violeta o azul. Las clases de tintes adecuados y preferentes se analizan a continuación.

Tintes directos:

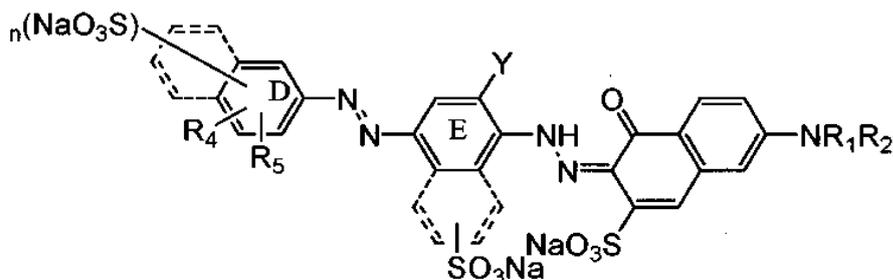
Los tintes directos (conocidos de otro modo como tintes sustantivos) son la clase de tintes solubles en agua que tienen una afinidad por las fibras y se absorben directamente. Son preferentes los tintes violeta directo y azul directo.

15 Preferentemente, los tintes que se usan son los tintes *bis-azo* o *tris-azo*.

Lo más preferentemente, el tinte directo es un violeta directo de la siguiente estructura:



o



20 en las que:

el anillo D y E puede ser independientemente naftilo o fenilo como se muestra;

R₁ se selecciona de: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno;

R₂ se selecciona de: hidrógeno, alquilo C1-C4, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo;

25 R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno o metilo;

X e Y se seleccionan independientemente de: hidrógeno, alquilo C1-C4 y alcoxi C1-C4; preferentemente el tinte tiene X = metilo; e, Y = metoxi y n es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

30 Los tintes preferentes son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99. Se pueden usar tintes que contienen cobre bis-azo tales como violeta directo 66.

Los tintes basados en bencidina son menos preferentes.

Preferentemente, el tinte directo está presente en de un 0,00001 % en peso a un 0,0010 % en peso de la formulación.

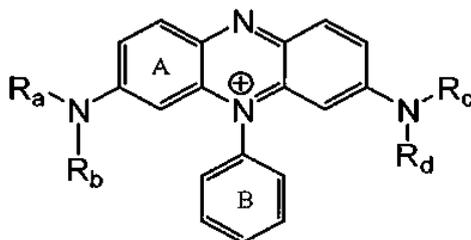
En otro modo de realización, el tinte directo puede estar unido covalentemente al fotoblanqueante, por ejemplo como se describe en el documento WO2006/024612.

Tintes ácidos:

5 Los tintes ácidos sustantivos para algodón proporcionan beneficios a las prendas que contienen algodón.

Los tintes y mezclas de tintes preferentes son azul o violeta. Los tintes ácidos preferentes son:

(i) tintes azina, en los que el tinte tiene la siguiente estructura de núcleo:



10 en la que R_a, R_b, R_c y R_d se seleccionan de: H, una cadena de alquilo C1 a C7 lineal o ramificada, bencilo un fenilo, y un naftilo;

el tinte está sustituido con al menos un grupo SO₃⁻ o -COO⁻;

el anillo B no lleva un grupo cargado negativamente o sal del mismo;

y el anillo A puede estar adicionalmente sustituido para formar un naftilo;

15 el tinte está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados de: amina, metilo, etil, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO₂.

Los tintes azina preferentes son: azul ácido 98, violeta ácido 50 y azul ácido 59, más preferentemente violeta ácido 50 y azul ácido 98.

Otros tintes ácidos distintos de azina preferentes son violeta ácido 17, negro ácido 1 y azul ácido 29.

Preferentemente, el tinte ácido está presente en de un 0,0005 % en peso a un 0,01 % en peso de la formulación.

20 Tintes hidrófobos

La composición puede comprender uno o más tintes hidrófobos seleccionados de benzodifuranos, metina, trifenilmetanos, naftalimidias, pirazol, naftoquinona, antraquinona y cromóforos de tintes mono-azo o di-azo. Los tintes hidrófobos son tintes que no contienen ningún grupo solubilizante de agua cargado. Los tintes hidrófobos se pueden seleccionar de los grupos de tintes dispersos y disolventes. Son preferentes antraquinona azul y violeta y tinte mono-azo.

Los tintes preferentes incluyen violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

Preferentemente, el tinte hidrófobo está presente en de un 0,0001 % en peso a un 0,005 % en peso de la formulación.

Tintes básicos

30 Los tintes básicos son tintes orgánicos que llevan una carga neta positiva. Se depositan sobre el algodón. Son de utilidad particular para su uso en la composición que contiene tensioactivos predominantemente catiónicos. Los tintes se pueden seleccionar de los tintes violeta básico y azul básico enumerados en el Índice internacional del color.

Los ejemplos preferentes incluyen tintes básicos de triarilmetano, tinte básico de metano, tintes básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; básico azul 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141.

Tintes reactivos

Los tintes reactivos son tintes que contienen un grupo orgánico que puede reaccionar con celulosa y unir el tinte a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan sobre el algodón.

Preferentemente, el grupo reactivo se hidroliza o el grupo reactivo de los tintes se hace reaccionar con una especie orgánica tal como un polímero, para unir el tinte a esta especie. Los tintes se pueden seleccionar de los tintes violeta reactivo y azul reactivo enumerados en el Índice internacional del color.

Los ejemplos preferentes incluyen azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo 96.

5 Conjugados de tintes

Los conjugados de tintes se forman uniendo tintes directos, ácidos o básicos a polímeros o partículas por medio de fuerzas físicas.

Dependiendo de la elección del polímero o partícula, se depositan sobre el algodón o fibras sintéticas. Se da una descripción en el documento WO2006/055787.

- 10 Los tintes particularmente preferentes son: violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, violeta directo 99, azul ácido 98, violeta ácido 50, azul ácido 59, violeta ácido 17, negro ácido 1, azul ácido 29, violeta disolvente 13, violeta disperso 27 violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63, violeta disperso 77 y mezclas de los mismos.

- 15 En un modo de realización particularmente preferente, una composición para su uso en un procedimiento de la presente invención comprende:

a) fotoblanqueante, preferentemente ftalocianina o un xanteno, preferentemente en una concentración de un 0,00001 a un 1 % en peso, más preferentemente en una concentración de un 0,001 a un 0,2% en peso, y,

b) un tinte violeta azul, preferentemente con un máximo de adsorción óptica en el intervalo 540-600 nm, preferentemente un tinte directo bis-azo, preferentemente en una concentración de un 0,000001-1% en peso

20 Agentes fluorescentes:

Para mejorar adicionalmente la blancura, en especial en presencia tanto del fotoblanqueante como del tinte de sombreado, pero también en ausencia del tinte de sombreado es conveniente y ventajoso emplear un agente de fluorescencia en los modos de realización de la invención. Por tanto, la composición preferentemente comprende además un agente fluorescente (abrillantador óptico).

- 25 Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de dichos agentes fluorescentes están comercialmente disponibles. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio.

La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición es en general de un 0,005 a un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,1 % en peso.

- 30 Las clases preferentes de agente de fluorescencia son: compuestos de di-estiril bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de di-amina estilbeno ácido di-sulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN.

- 35 Los agentes de fluorescencia son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]trazol de sodio, 4,4'-bis[[[(4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxiethyl)amino-1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Es preferente el uso de un tinte de sombreado en combinación con un agente de fluorescencia para reducir el amarilleamiento debido a cambios químicos en el agente de fluorescencia adsorbido.

Agente catalítico adicional:

- 40 El agente catalítico adicional es un complejo. Por tanto, no es óxido de titanio molecular. Preferentemente, el agente catalítico es un complejo que comprende un ion metálico y al menos un ligando.

Los ligandos pueden ser orgánicos o inorgánicos, preferentemente orgánicos. En cualquier caso, el complejo comprende preferentemente al menos un ligando orgánico.

- 45 Los ligandos orgánicos preferentes son especies dadoras de nitrógeno. Los ligandos dadores de nitrógeno preferentes son bispidonos, tipo N4py y TACN-Nx, lo más preferentemente bispidonos.

Los ligandos inorgánicos preferentes son H₂O, ROH, NR₃, RCN, OH, OOH, RS', RCOO'RO', OCN', SCN', N₃⁻, CN', F', Cl', Br', I', O²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻ o dadores de N aromáticos tales como piridinas, pirazinas, pirazoles, imidazoles, bencimidazoles, pirimidinas, triazoles y tiazoles, siendo R H, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido.

El catalizador de metal de transición preferente o precursor del mismo se forma a partir de o se proporciona por un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado.

5 El catalizador de metal de transición se proporciona preferentemente como un catalizador de metal de transición preformado. Cuando se proporciona como precursor, el ligando se añade para secuestrar los metales de transición adventicios o se añaden las sales de metales de transición. Cuando es preferente que un metal de transición particular sea parte del complejo, entonces se emplea preferentemente la adición de una sal de metal de transición particular, con respecto al metal de transición. El ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado se puede construir dentro de cualquier estructura orgánica que soportará átomos de nitrógeno de coordinación. Por ejemplo, se puede tomar un ligando tridentado básico tal como 1,4,7-triazaciclononano y tener grupos de coordinación de nitrógeno adicionales, por ejemplo, -CH₂-CH₂-NH₂, -CH₂-Py, unidos covalentemente a uno o más de los nitrógenos cíclicos o grupos alifáticos.

Los iones de metales preferentes incluyen hierro y manganeso. Preferentemente, el ion de hierro se selecciona de Fe(II) y Fe(III) y el ion de manganeso se selecciona de Mn(II), Mn(III) y Mn (IV).

15 Preferentemente, el ligando está presente en una o más de las formas: [MnLCl₂]; [FeLCl₂]; [FeLCl]Cl; [FeL(H₂O)](PF₆)₂; [FeL]Cl₂, [FeLCl]PF₆ y [FeL(H₂O)](BF₄)₂. Sin embargo, también son preferentes los contraiones solubles en agua que confieren un incremento en la solubilidad, sobre PF₆.

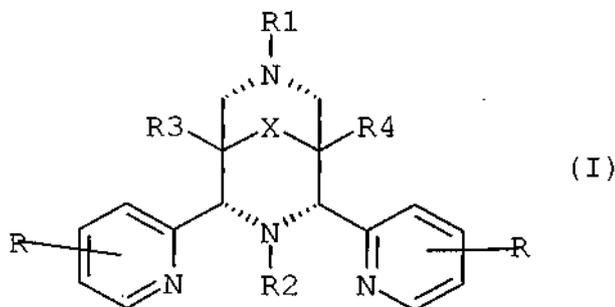
20 Los siguientes son clases preferentes de catalizador que son complejos de hierro o manganeso de ligandos dadores de nitrógeno tetradentados, pentadentados o hexadentados. Estos incluyen, bispiones, tipos N₄py, tipos TACN-N_x, ciclam y ligandos con puente cruzado, ligandos tridentados con manganeso, ligandos tetradentados con manganeso o hierro, tipos trispiceno, catalizadores de tipo Collin y ME₃-TACN y compuestos relacionados.

Si no se especifica, la longitud de cualquier cadena de alquilo es preferentemente cadena de alquilo C1 a C8 y preferentemente lineal. Si no se especifica, el grupo arilo es un grupo fenilo.

Bispidones

La clase de bispidón están preferentemente en forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

25 El ligando bispidón es preferentemente de la forma:



en la que cada R₃ se seleccionan independientemente de: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo C1-C4-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C1-C4, -NH₂, -NH-alquilo C1-C4, y alquilo C1-C4;

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de:

30 alquilo C1-C₂₄, arilo C₆-C₁₀, y,

un grupo que contiene un heteroátomo que se puede coordinar con un metal de transición;

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C1-C₈, alquilo C1-C₈-O-alquilo C1-C₈, alquilo C1-C₈-O-arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, hidroxialquilo C1-C₈, y -(CH₂)_nC(O)OR₅

35 en el que R₅ se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo-C1-C₄, n es de 0 a 4, y mezclas de los mismos; y, X se selecciona de C=O, -C(R₆)₂- en el que Y es de 0 a 3 cada R₆ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C1-C₄ y alquilo C1-C₄.

Preferentemente R₃ = R₄ y se selecciona de -C(O)-O-CH₃, -C(O)-O-CH₂CH₃, -C(O)-O-CH₂C₆H₅ y CH₂OH.

Preferentemente, el heteroátomo que se coordinar con un metal de transición es piridin-2-ilmetilo opcionalmente sustituido con -CO-C₄-alquilo.

40 Preferentemente X es C=O o C(OH)₂.

Los grupos preferentes para R1 y R2 son CH3, -C2H5, -C3H7, bencilo, -C4H9, -C6H13, -C8H17, -C12H25, y -C18H37 y piridin-2-ilo. Una clase preferente de bispidón es una en la que al menos uno de R1 o R2 es piridin-2-ilmetilo o bencilo, preferentemente piridin-2-ilmetilo.

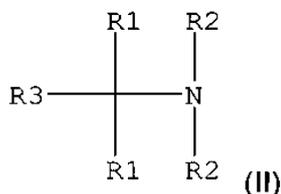
5 Un bispidón preferente es 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C1) y el complejo de hierro del mismo FeN2py3o-C1 que se preparó como se describe en el documento WO02/48301. Otros bispidones preferentes son unos en los que en lugar de tener un grupo metilo (C1) en la posición 3 tienen cadenas alquilo más largas, a saber, isobutilo, (n-hexilo) C6, (n-octilo) C8, (n-dodecilo) C12, (n-tetradecilo) C14, (n-octadecilo) C18, que se prepararon de manera análoga.

10 Los bispidones tetradentados preferentes también se ilustran en el documento WO00/60045 y los bispidones pentadentados preferentes se ilustran en los documentos WO02/48301 y WO03/104379.

Tipo N4py

Los N4py están preferentemente en forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

Los ligandos de tipo N4py son preferentemente de la forma:



15 en la que:

cada R1, R2 independientemente representa -R4-R5,

R3 representa hidrógeno, alquilo, arilo o arilalquilo opcionalmente sustituido, o -R4-R5, cada R4 independientemente representa un enlace sencillo u opcionalmente alquileno, alquenileno, oxialquileno, aminoalquileno sustituido, éter alquilénico, éster carboxílico o amida carboxílica, y

20 cada R5 representa independientemente un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, bencimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo.

25 Preferentemente, R1 representa piridin-2-ilo o R2 representa piridin-2-il-metilo. Preferentemente, R2 o R1 representa 2-amino-etilo, 2-(N-(m)etil)amino-etilo o 2-(N,N-di(m)etil)amino-etilo. Si está sustituido, R5 representa preferentemente 3-metilpiridin-2-ilo. R3 representa preferentemente hidrógeno, bencilo o metilo.

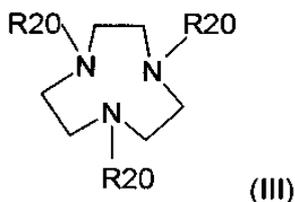
Los ligandos preferentes son N4Py (es decir, N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina) que se divulga en el documento WO95/34628 y MeN4py (es decir, N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, como se divulga en el documento EP0909809.

TACN-Nx

30 Los TACN-Nx están preferentemente en forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

Los ligandos poseen la estructura 1,4,7-triazaciclono-nano básica pero tienen uno o más grupos nitrógeno laterales que se complejan con el metal de transición para proporcionar un ligando tetradentado, pentadentado o hexadentado. Preferentemente, la estructura 1,4,7-triazaciclono-nano básica tiene dos grupos nitrógeno laterales que se complejan con el metal de transición (TACN-N2).

35 El TACN-Nx es preferentemente de la forma:



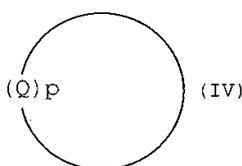
- 5 en la que cada R20 se selecciona de: un alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y grupos arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y N+(R21)3, en la que R21 se selecciona de hidrógeno, alcanilo, alqueno, arilalcanilo, arilalqueno, oxialcanilo, oxialqueno, aminoalcanilo, aminoalqueno, éter alcanílico, éter alquénico, y -CY2-R22, en el que Y se selecciona independientemente de H, CH3, C2H5, C3H7 y R22 se selecciona independientemente de un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, bencimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo; y en el que al menos uno de R20 es un -CY2-R22.

Preferentemente, R22 se selecciona de grupos piridin-2-ilo, imidazol-4-ilo, pirazol-1-ilo, quinolin-2-ilo opcionalmente sustituidos. Lo más preferentemente, R22 es un piridin-2-ilo o un quinolin-2-ilo.

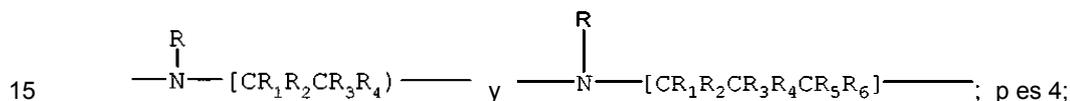
10 Ciclam y puente cruzado

El ciclam y los ligandos con puente cruzado están preferentemente en forma de un catalizador de metal de transición de manganeso.

El ligando ciclam es preferentemente de la forma:



en la que: Q se selecciona independientemente de:

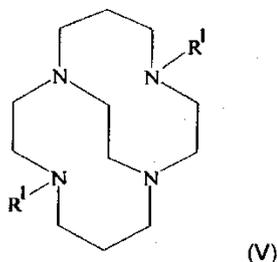


R se selecciona independientemente de entre: hidrógeno, alquilo C1-C6, CH2CH2OH, piridin-2-ilmetilo, y CH2COOH, o uno de R está unido al N de otro Q por medio de un puente de etileno;

R1, R2, R3, R4, R5 y R6 se seleccionan independientemente de: H, alquilo C1-C4, y alquilhidroxilo C1-C4.

- 20 Los ligandos sin puente cruzado preferentes son 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclam), 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me4ciclam), 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (ciclen), 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Me4ciclen), y 1,4,7,10-tetraquis(piridin-2ilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Py4ciclen). Con Py4ciclen, el complejo de hierro es preferente.

Un ligando relacionado de puente cruzado preferente es de la forma:



- 25 en la que "R1" se selecciona independientemente de H, y alquilo, alquilarilo, alqueno o alquino C1 a C20, sustituido o no sustituido lineal o ramificado; y todos los átomos de nitrógeno en los anillos macropolicíclicos están coordinados con el metal de transición.

- 30 Preferentemente R1 = Me, que es el ligando 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraaza-biciclo[6.6.2]hexadecano del que se puede sintetizar el complejo [Mn(Bciclam)C12] de acuerdo con el documento WO98/39098.

Los catalizadores blanqueantes de metales de transición adecuados incluyen:

ES 2 565 503 T3

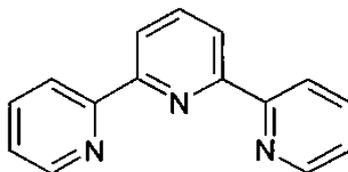
- dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano manganeso(II);
hexafluorofosfato de diacuo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
hexafluorofosfato de aquo-hidroxi-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(III);
- 5 hexafluorofosfato de diacuo-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2] tetradecano manganeso(II);
tetrafluoroborato de diacuo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
tetrafluoroborato de diacuo-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano manganeso(II);
hexafluorofosfato de dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(III);
dicloro-5,12-di-n-butil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
- 10 dicloro-5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-5-n-butil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-5-n-octil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-5-n-butil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano hierro(II);
- 15 dicloro-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano hierro(II);
dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano cobre(II);
dicloro-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano cobre(II);
dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano cobalto(ii),
dicloro-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano cobalto(II);
- 20 dicloro 5,12-dimetil-4-fenil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-4,10-dimetil-3-fenil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano manganeso(II);
dicloro-5,12-dimetil-4,9-difenil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
dicloro-4,10-dimetil-3,8-difenil-1,4,7,10-tetraazabicyclo [5.5.2]tetradecano manganeso(II);
dicloro-5,12-dimetil-2,11-difenil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
- 25 dicloro-4,10-dimetil-4,9-difenil-1,4,7,10-tetraazabicyclo [5.5.2]tetradecano manganeso(II);
dicloro-2,4,5,9,11-,12-hexametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-2,3,5,9,10,12-hexametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-2,2,4,5,9,9,11,12-octametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
dicloro-2,2,4,5,9,11,11,12-octametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
- 30 dicloro-3,3,5,10,10,12-hexametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
dicloro-3,5,10,12-tetrametil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-3-butil-5,10,12-trimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
dicloro-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano manganeso(II);
- 35 dicloro-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano hierro(II);
dicloro-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano hierro(II);
acuocloro-2-(2-hidroxifenil)-5,12-dimetil,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);

- acuo-cloro-10-(2-hidroxibencil)-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano manganeso(II);
- cloro-2-(2-hidroxibencil)-5-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
- cloro-10-(2-hidroxibencil)-4-metil-1,4,7,10-tetraazabicyclo [5.5.2] tetradecano manganeso(II);
- cloruro de cloro-5-metil-12-(2-picolil)-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II);
- 5 cloruro de cloro-4-metil-10-(2-picolil)-1,4,7,10-tetraazabicyclo [5.5.2] tetradecano manganeso(II);
- dicloro-5-(2-sulfato)dodecil-12-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2]hexadecano manganeso(III);
- acuo-cloro-5-(2-sulfato)dodecil-12-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2]hexadecano manganeso(II);
- acuo-cloro-5-(3-sulfonopropil)-12-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2]hexadecano manganeso(II);
- 10 cloruro de dicloro-5-(trimetilamoniopropil)dodecil-12-metil-1,5,8,1,2-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(III);
- dicloro-5,12-dimetil-1,4,7,10,13-pentaazabicyclo[8.5.2]heptadecano manganeso(II);
- dicloro-14,20-dimetil-1,10,14,20-tetraazatriciclo[8.6.6]docosa-3(8),4,6-trieno manganeso(II);
- dicloro-4,1 1 -dimetil-1,4,7,1 1 -tetraazabicyclo[6.5.2]pentadecano manganeso(II);
- dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[7.6.2]heptadecano manganeso(II);
- 15 dicloro-5,13-dimetil-1,5, 9,13-tetraazabicyclo[7.7.2]heptadecano manganeso(II);
- dicloro-3,10-bis(butilcarboxi)-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
- diacuo-3,10-dicarboxi-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo [6.6.2] hexadecano manganeso(II);
- hexafluorofosfato de cloro-20-metil-1,9,20,24,25-pentaaza-tetraciclo [7.7.7.1.3,7.1,11,15] pentacosa-3,5,7 (24),11,13,15(25)-hexaeno manganeso(II);
- 20 trifluorometanosulfonato de trifluorometanosulfono-20-metil-1,9,20,24,25-pentaaza-tetraciclo[7.7.7.1,3,7,1,11,15] pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaeno manganeso(II);
- trifluorometanosulfonato de trifluorometanosulfono-20-metil-1,9,20,24,25-pentaaza-tetraciclo[7.7.7.1,3,7,1,11,15] pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaeno hierro (II);
- hexafluorofosfato de cloro-5,12,17-trimetil-1,5,8,12,17-pentaazabicyclo[6.6.5]nonadecano manganeso(II);
- 25 hexafluorofosfato de cloro-4,10,15-trimetil-1,4,7,10,15-pentaazabicyclo[5.5.5]heptadecano manganeso(II);
- cloruro de cloro-5,12,17-trimetil-1,5,8,12,17-pentaazabicyclo[6.6.5]nonadecano manganeso(II);
- cloruro de cloro-4,10,15-trimetil-1,4,7,10,15-pentaazabicyclo[5.5.5]heptadecano manganeso(II);
- dicloro-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso;
- dicloro-4,11 dietil-1,4,8,11 tetraazabicyclo (6.6.2) hexadecano manganeso (II);
- 30 y cualquier mezcla de los mismos.

Otros catalizadores blanqueantes de metales de transición adecuados se describen en la patente de los EE. UU. N.º 5.580.485, patente de los EE. UU. N.º 4.430.243, patente de los EE. UU. N.º 4.728.455, patente de los EE. UU. N.º 5.246.621, patente de los EE. UU. N.º 5.244.594, patente de los EE. UU. N.º 5.284.944, patente de los EE. UU. N.º 5.194.416, patente de los EE. UU. N.º 5.246.612, patente de los EE. UU. N.º 5.256.779, patente de los EE. UU. N.º 5.280.117, patente de los EE. UU. N.º 5.274.147, patente de los EE. UU. N.º 5.153.161, patente de los EE. UU. N.º 5.227.084, patente de los EE. UU. N.º 5.114.606, patente de los EE. UU. N.º 5.114.611, documentos EP 549.271 A1; EP 544.490 A1; EP 549.272 A1; y EP 544.440 A2.

Ligandos tridentados con manganeso:

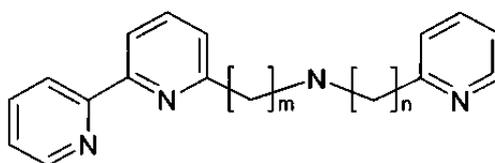
Una clase adecuada de ligandos tridentados se basa en ligandos de tipo terpiridina, representados a continuación.



También se podrían emplear derivados de terpiridina, tales como bispiridilpirimidina o bispiridiltriazina. Las clases preferentes incluyen las divulgadas en los documentos WO2002088289; WO2004007657; WO2004039933; WO2004039934; WO2005068075; y WO2005068074; WO2005105303

5 Ligandos tetradentados con manganeso o hierro:

Otra clase adecuada de moléculas contiene una unidad de bipyridina-alquilamina-alquilpiridina sustituida, representada a continuación con m, n =1 o 2 como se divulga en el documento WO07/090461.



Tipo trispiceno:

10 Los trispicenos están preferentemente en forma de un catalizador de metal de transición de hierro.

Los ligandos de tipo trispiceno son preferentemente de la forma:



en la que:

X se selecciona de $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2C(OH)HCH_2-$; y,

- 15 R17 representa independientemente un grupo seleccionado de: R17 y alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y grupos arilalquilo opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, éster carboxílico, sulfonato, amina, alquilamina y $N+(R19)_3$, en el que R19 se selecciona de hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, éter alcanílico, éter alquenílico, y $-CY_2-R18$, en el que Y se selecciona independientemente de H,
- 20 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 y R18 se selecciona independientemente de un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo;
- y en el que al menos dos de R17 son $-CY_2-R18$.

El grupo dador de heteroátomos es preferentemente piridinilo opcionalmente sustituido con $-CO-C_4$ -alquilo.

- 25 Otros grupos dadores de heteroátomos preferentes son imidazol-2-ilo, 1-metil-imidazol-2-ilo, 4-metil-imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, 2-metil-imidazol-4-ilo, 1-metil-imidazol-4-ilo, benzimidazol-2-ilo y 1-metil-benzimidazol-2-ilo.

Preferentemente tres de R17 son $-CY_2-R18$.

El ligando Tpen (es decir, N,N,N',N'-tetra(piridin-2-il-metil)etilendiamina) se divulga en el documento WO97/48787.

Otros trispicenos adecuados, y preferentes, se encuentran en los documentos WO02/077145 y WO08/003652.

Collins:

- 30 Una clase de complejos de hierro (III) oxidativamente estables con ligandos dadores de nitrógeno tetradentados dianiónicos se han divulgado por Collins y colaboradores.

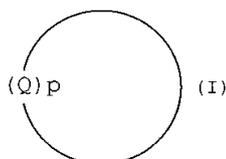
Se hacen referencias a los documentos WO1999058634; WO A 9803625 1996; Acc. Chem. Res. 2002, 35, 782; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5637; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 4511; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 899; Inorg Chem. 1992, 31, 1550; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11540; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4867; J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12379; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2505.

35

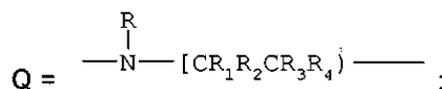
Me3-TACN y compuestos relacionados

Un catalizador de metal de transición más preferente para el procedimiento es como se describe en los documentos EP 0458397 y WO06/125517; ambas de estas patentes divulgan el uso de manganeso 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me3-TACN) como compuestos relacionados como complejos. El ligando PF6- de MnMe3-TACN se ha comercializado en detergente de colada en polvo y pastillas para lavavajillas. Es preferente que un metal de transición preformado de Me3-TACN y compuestos relacionados esté en forma de una sal de modo que tenga una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20 °C. Las sales preferentes son las de cloruro, acetato, sulfato y nitrato. Las más preferentes son las sales de acetato y sulfato.

El catalizador es lo más preferentemente un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición Mn II-V, el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (I):



10 en la que



p es 3;

15 R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C1-C6, C2OH, C1COOH, y piridin-2-ilmetilo o uno de R está unido al N de otro Q por medio de un puente de etileno;

R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente de: H, alquilo C1-C4, y alquilhidroxi C1-C4.

R preferentemente se selecciona independientemente de: hidrógeno, CH3, C2H5, CH2CH2OH y CH2COOH.

R, R1, R2, R3 y R4 preferentemente se seleccionan independientemente de: H y Me.

20 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me3-TACN) y 1,2-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazacilonon-1-il)-etano (Me4-DTNE) son los más preferentes.

Cuando se usa un metal de transición preformado de complejo Me3-TACN es preferente que se use en un tampón de carbonato.

Polímeros

25 Los modos de realización de la invención pueden utilizar uno o más polímeros. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(vinilpirrolidona), poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), poli(N-óxido de vinilpiridina), poli(vinilimidazol), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

30 Típicamente, las composiciones de detergentes modernas emplean polímeros como los denominados 'inhibidores de transferencia de tinte'. Estos evitan la migración de los tintes, en especial durante tiempos de remojo largos. Se puede usar cualquier agente de inhibición de transferencia de tinte adecuado de acuerdo con la presente invención. En general, dichos agentes de inhibición de transferencia de tinte incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de poli(N-óxido de amina), copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, manganeso ftalocianina, peroxidasas, y mezclas de los mismos.

35 Son preferentes los polímeros DTI de unión a tinte que contienen nitrógeno. De estos, son preferentes los polímeros y copolímeros de aminas cíclicas tales como vinilpirrolidona, y/o de vinilimidazol.

40 Los polímeros de poli(N-óxido de amina) adecuados para su uso en el presente documento contienen unidades que tienen la siguiente fórmula estructural: R-A_x-P; en la que P es una unidad polimerizable a la que se puede unir un grupo N-O o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable; A es una de las siguientes estructuras: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x es 0 o 1; y R es un grupo alifático, alifático etoxilado, aromático, heterocíclico o alicíclico o una combinación de los mismos al que se puede unir el nitrógeno del grupo N-O o el grupo N-O es parte de estos grupos, o el grupo N-O se puede unir a ambas unidades.

Los poli(N-óxidos de amina) preferentes son aquellos en los que R es un grupo heterocíclico tal como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina y derivados de los mismos.

El grupo N-O se puede representar por las siguientes estructuras generales: $N(O)(R')_{0-3}$, o $=N(O)(R')_{0-1}$, en la que cada R' independientemente representa un grupo alifático, aromático, heterocíclico o alicíclico o una combinación de los mismos; y el nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o formar parte de cualquiera de los grupos mencionados anteriormente. La unidad de óxido de amina de los poli(N-óxidos de amina) tiene una $pK_a < 10$, preferentemente $pK_a < 7$, más preferentemente $pK_a < 6$.

Se puede usar cualquier esqueleto polimérico siempre que el polímero de óxido de amina formado sea soluble en agua y tenga propiedades de inhibición de transferencia de tinte. Los ejemplos de esqueletos poliméricos adecuados son polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliimidadas, poliacrilatos y mezclas de los mismos. Estos polímeros incluyen copolímeros aleatorios o de bloque en los que un tipo de monómero es un N-óxido de amina y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Típicamente, los polímeros de N-óxido de amina tienen una proporción de amina con respecto al N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. Sin embargo, el número de grupos de óxido de amina presente en el polímero de poli(óxido de amina) se puede variar por copolimerización apropiada o por un grado de N-oxidación apropiado. Los poli(óxidos de amina) se pueden obtener en casi cualquier grado de polimerización. Típicamente, el peso molecular promedio está dentro del intervalo de 500 a 1.000.000; más preferentemente de 1.000 a 500.000; lo más preferentemente de 5.000 a 100.000. Esta clase de materiales preferentes se denominan en el presente documento "PVNO". Un poli(N-óxido de amina) preferente es poli(N-óxido de 4-vinilpiridina) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 50.000 y una proporción de amina con respecto a N-óxido de amina de aproximadamente 1:4.

Los copolímeros de N-vinilpirrolidona y polímeros de N-vinilimidazol (como clase, denominados "PVPVI") también son preferentes. Preferentemente, el PVPVI tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 5.000 a 1.000.000, más preferentemente de 5.000 a 200.000, y lo más preferentemente de entre 10.000 a 20.000, determinado por dispersión de luz como se describe en Barth, *et al.*, Chemical Analysis, vol. 113. "Modern Methods of Polymer Characterization". Típicamente, los copolímeros de PVPVI preferentes tienen una proporción molar de N-vinilimidazol con respecto a N-vinilpirrolidona de 1:1 a 0,2:1, más preferentemente de 0,8:1 a 0,3:1, lo más preferentemente de 0,6:1 a 0,4:1. Estos copolímeros puede ser lineales o bien ramificados. Los polímeros de PVPVI adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP56, disponible comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania.

También preferentes como agentes de inhibición de transferencia de tinte son los polímeros de polivinilpirrolidona ("PVP") que tienen un peso molecular promedio de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 400.000, preferentemente de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, y más preferentemente de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000. Los PVP se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP-A-262.897 y EP-A-256.696. Los polímeros de PVP adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP50, disponible comercialmente de BASF. Las composiciones que contienen PVP también pueden contener polietilenglicol ("PEG") que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000. Preferentemente, la proporción de PEG con respecto a PVP en base a ppm suministrado en soluciones de lavado es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, y más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1. También adecuados como agentes de inhibición de transferencia de tinte son los de la clase de polímeros de polietilenimina modificados, como se divulga, por ejemplo, en el documento WO-A-0005334. Estos polímeros de polietilenimina modificados son poliaminas modificadas solubles en agua o dispersables. Las poliaminas modificadas se divulgan adicionalmente en los documentos US-A-4.548.744; US-A-4.597.898; US-A-4.877.896; US-A-4.891.160; US-A-4.976.879; US-A-5.415.807; GB-A-1.537.288; GB-A-1.498.520; DE-A-28 29022; y JP-A-06313271.

Preferentemente, la composición de acuerdo con la presente invención comprende un agente de inhibición de transferencia de tinte seleccionado de poli(N-óxido de vinilpiridina) (PVNO), polivinilpirrolidona (PVP), polivinilimidazol, N-vinilpirrolidona y copolímeros de N-vinilimidazol (PVPVI), copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

La cantidad de agente de inhibición de transferencia de tinte en la composición de acuerdo con la presente invención será de un 0,01 a un 10 %, preferentemente de un 0,02 a un 5 %, más preferentemente de un 0,03 a un 2 %, en peso de la composición. Se apreciará que los agentes de inhibición de transferencia de tinte ayudarán en la conservación de la blancura evitando la migración de los tintes de los artículos de color a los blancos.

Otros polímeros usados en composiciones de colada incluyen polímeros de liberación de suciedad, anti-calcinación y anti-redepósito así como polímeros que mejoran las propiedades en polvo.

Los agentes de dispersión polimérica se pueden utilizar de forma ventajosa en las composiciones en el presente documento, en especial en presencia de coadyuvantes de detergencia de silicato en capas. Los agentes de dispersión polimérica adecuados incluyen policarboxilatos y polietilenglicoles, aunque también se pueden usar otros conocidos en la técnica.

También se cree que los agentes de dispersión polimérica potencian el rendimiento de los coadyuvantes de detergencia, cuando se usan en combinación con otros coadyuvantes de detergencia (incluyendo policarboxilatos de

menor peso molecular) por inhibición del crecimiento de cristales, de liberación de suciedad particulada, peptización y anti-redepósito.

Los materiales de policarboxilato, que se pueden preparar polimerizando o copolimerización monómeros insaturados adecuados, se mezclan preferentemente en su forma ácida. Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar policarboxilatos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilmalónico. La presencia en los policarboxilatos en el presente documento de segmentos monoméricos, que no contienen radicales carboxilato tales como éter vinilmetílico, estireno, etileno, etc. es adecuada siempre que dichos segmentos no constituyan más de aproximadamente un 40 % en peso del polímero.

Los policarboxilatos particularmente adecuados se pueden derivar de ácido acrílico. Dichos polímeros basados en ácido acrílico que son útiles en el presente documento son las sales solubles en agua de ácido acrílico polimerizado. El peso molecular promedio de dichos polímeros en la forma ácida varía preferentemente de aproximadamente 2.000 a 10.000, más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 7.000 y lo más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 5.000. Las sales solubles en agua de dichos polímeros de ácido acrílico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. Los polímeros solubles de este tipo son materiales conocidos. Se ha divulgado el uso de poliacrilatos de este tipo en composiciones de detergente, por ejemplo, en Diehl, patente de los EE. UU. N.º 3.308.067, concedida el 7 de marzo, 1967. En la presente invención, el policarboxilato preferente es poli(acrilato de sodio).

También se pueden usar copolímeros basados en acrílico/maleico como un componente preferente del agente de dispersión/anti-redepósito. Dichos materiales incluyen las sales solubles en agua de copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico. El peso molecular promedio de dichos copolímeros en la forma ácida varía preferentemente de aproximadamente 2.000 a 100.000, más preferentemente de aproximadamente 5.000 a 75.000, lo más preferentemente de aproximadamente 7.000 a 65.000. La proporción de segmentos de acrilato con respecto a maleato en dichos copolímeros, en general, variará de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente de aproximadamente 10:1 a 2:1. Las sales solubles en agua de dichos copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. Los copolímeros de acrilato/maleato solubles de este tipo son materiales conocidos que se describen en la solicitud de patente europea N.º 66915, publicada el 15 dic., 1982, así como en los documentos EP 193.360, publicado el 3 sep., 1986, que también describe dichos polímeros que comprenden hidroxipropilacrilato. Aún otros agentes de dispersión útiles incluyen los terpolímeros de maleico/acrílico/alcohol vinílico. Dichos materiales también se divulgan en los documentos EP 193.360, incluyendo, por ejemplo, el terpolímero 45/45/10 de acrílico/maleico/alcohol vinílico.

El polietilenglicol (PEG) puede presentar un rendimiento de agente de dispersión así como actuar como un agente de retirada-antirredepósito de suciedad de arcilla. Los intervalos de peso molecular típicos para estos propósitos varían de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000. También se pueden usar agentes de dispersión de poliaspartato y poliglutamato. Los agentes de dispersión tales como poliaspartato tienen preferentemente un peso molecular promedio de aproximadamente 10.000.

Cualquier agente de liberación de suciedad polimérico conocido por los expertos en la técnica se puede emplear opcionalmente en las composiciones de acuerdo con la invención. Los agentes de liberación de suciedad poliméricos se caracterizan por tener ambos segmentos hidrófilos, para hidrofilar la superficie de fibras hidrófobas, tales como poliéster y nailon, y segmentos hidrófobos, para depositarse sobre las fibras hidrófobas y permanecer adheridos a la misma hasta la finalización de los ciclos de lavado y aclarado y, por tanto, servir como anclaje para los segmentos hidrófilos. Esto puede permitir que las manchas que se producen posteriormente al tratamiento con el agente de liberación de suciedad se limpien más fácilmente en procedimientos de lavado posterior.

En general, los polímeros de liberación de suciedad comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluyendo polímeros que contienen polialquilenglicoles).

Los agentes de liberación de suciedad poliméricos útiles en el presente documento en especial incluyen los agentes de liberación de suciedad que tienen:

(a) uno o más componentes hidrófilos no iónicos que consisten esencialmente en:

(i) segmentos de polioxietileno con un grado de polimerización de al menos 2, o

(ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de desde 2 a 10, en los que dicho segmento hidrófilo no engloba ninguna unidad de oxipropileno a menos que esté unida a restos adyacentes en cada extremo por enlaces éter, o

(iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprende oxietileno y de 1 a aproximadamente 30 unidades de oxipropileno en la que dicha mezcla contiene una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de modo que el componente hidrófilo tiene una hidrofiliencia lo suficientemente grande para incrementar la hidrofiliencia de las superficies de fibra sintética de poliéster convencionales tras el depósito del agente de liberación de suciedad

sobre dicha superficie, comprendiendo dichos segmentos hidrófilos preferentemente al menos aproximadamente un 25 % de unidades de oxietileno y más preferentemente, en especial para dichos componentes que tienen aproximadamente de 20 a 30 unidades de oxipropileno,

al menos aproximadamente un 50 % de unidades de oxietileno; o

5 (b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:

(i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C₃, en los que, si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxietileno, la proporción de unidades de tereftalato de oxietileno:tereftalato de oxialquileno C₃ es de aproximadamente 2:1 o inferior,

(ii) segmentos de alquileno C₄-C₆ u oxi-alquileno C₄-C₆, o mezclas de los mismos,

10 (iii) segmentos de poli(éster vinílico), preferentemente poli(acetato de vinilo), que tienen un grado de polimerización de al menos 2, o (iv) sustituyentes de éter alquílico C₁-C₄ o éter hidroxialquílico C₄, o mezclas de los mismos, en los que dichos sustituyentes están presentes en forma de derivados celulósicos de éter alquílico C₁-C₄ o éter hidroxialquílico C₄, o mezclas de los mismos, y dichos derivados celulósicos son anfífilos, por lo que tienen un nivel suficiente de unidades de éter alquílico C₁-C₄ y/o éter hidroxialquílico C₄ para depositarse sobre las superficies de fibra sintética de poliéster convencionales y mantener un nivel suficiente de hidroxilos, una vez que se adhieren a dicha superficie de fibra sintética convencional, para incrementar la hidrofiliidad de la superficie de fibra, o una combinación de (a) y (b).

Típicamente, los segmentos de polioxietileno de (a) (i) tendrán un grado de polimerización de desde aproximadamente 200, aunque se pueden usar niveles mayores, preferentemente de 3 a aproximadamente 150, más preferentemente de 6 a aproximadamente 100. Los segmentos hidrófobos de oxi-alquileno C₄-C₆ incluyen, pero no se limitan a, protecciones para los extremos de agentes de liberación de suciedad poliméricos tales como MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-, donde M es sodio y n es un número entero de 4-6, como se divulga en la patente de los EE. UU. N.º 4.721.580, concedida el 26 de enero, 1988 a Gosselink.

Los agentes de liberación de suciedad poliméricos útiles en la presente invención también incluyen derivados celulósicos tales como polímeros celulósicos de hidroxietileno, bloques copoliméricos de tereftalato de etileno o tereftalato de propileno con poli(óxido de etileno) o poli(propileno-óxido-tereftalato), y similares. Dichos agentes están comercialmente disponibles e incluyen hidroxietéres de celulosa tales como METHOCEL (Dow). Los agentes de liberación de suciedad celulósicos para su uso en el presente documento también incluyen los seleccionados del grupo que consiste en alquil C₁-C₄- e hidroxialquil C₄-celulosa; véase la patente de los EE. UU. N.º 4.000.093, concedida el 28 dic., 1976 a Nicol, *et al.*

Los agentes de liberación de suciedad caracterizado por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico) incluyen copolímeros de injerto de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos C₁-C₆, preferentemente poli(acetato de vinilo) injertado en esqueletos de poli(óxido de alquileno), tales como esqueletos de poli(óxido de etileno). Véase la solicitud de patente europea 0 219 048 publicada el 22 de abril, 1987, de Kud, *et al.* Los agentes de liberación de suciedad de este tipo comercialmente disponibles incluyen el tipo de material SOKALAN, por ejemplo, SOKALAN HP-22, disponible de BASF (Alemania occidental).

Un tipo de agente de liberación de suciedad preferente es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno y tereftalato poli(óxido de etileno) (PEO). El peso molecular de este agente de liberación de suciedad polimérico está en el intervalo de desde aproximadamente 25.000 a aproximadamente 55.000. Véase la patente de los EE. UU. N.º 3.959.230 de Hays, concedida el 25 de mayo, 1976 y la patente de los EE. UU. N.º 3.893.929 de Basadur concedida el 8 Jul., 1975.

Otro agente de liberación de suciedad polimérico preferente es un poliéster con unidades de repetición de unidades de tereftalato de etileno que contiene un 10-15 % en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con un 90-80 % en peso de unidades de poli(tereftalato de oxietileno), derivado de un polioxietilenglicol de peso molecular promedio 300-5.000. Los ejemplos de este polímero incluyen el material comercialmente disponible ZELCON 5126 (de duPont) y MILEASE T (de ICI). Véase también la patente de los EE. UU. N.º 4.702.857, concedida el 27 oct., 1987 a Gosselink.

Otro agente de liberación de suciedad polimérico preferente es un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal compuesto de un esqueleto de éster oligomérico de unidades de repetición de tereftaloilo y oxialquilenoxi y restos terminales unidos covalentemente al esqueleto. Estos agentes de liberación de suciedad se describen completamente en la patente de los EE. UU. N.º 4.968.451, concedida el 6 Nov., 1990 a J.J. Scheibel y E. P. Gosselink. Otros agentes de liberación de suciedad poliméricos adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato de la patente de los EE. UU. N.º 4.711.730, concedida el 8 dic., 1987 a Gosselink *et al.*, los ésteres oligoméricos con extremo protegido aniónicos de la patente de los EE. UU. N.º 4.721.580, concedida el 26 enero, 1988 a Gosselink, y los compuestos oligoméricos de poliéster de bloque de la patente de los EE. UU. N.º 4.702.857, concedida el 27 oct., 1987 a Gosselink.

Los agentes de liberación de suciedad poliméricos preferentes también incluyen los agentes de liberación de suciedad de la patente de los EE. UU. N.º 4.877.896, concedida el 31 oct., 1989 a Maldonado *et al*, que divulga ésteres de tereftalato con extremo protegido aniónicos, en especial de sulfoarolilo.

5 Si se utilizan, los agentes de liberación de suciedad comprenderán, en general, de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 10,0 %, en peso, de las composiciones de detergente en el presente documento, típicamente de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 5 %, preferentemente de aproximadamente un 0,2 % a aproximadamente un 3,0 %.

10 Aún otro agente de liberación de suciedad preferente es un oligómero con unidades de repetición de unidades de tereftaloilo, unidades de sulfoisotereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno. Las unidades de repetición forman el esqueleto del oligómero y preferentemente, se terminan con protecciones de extremo de isetonato modificado. Un agente de liberación de suciedad particularmente preferente de este tipo comprende aproximadamente una unidad de sulfoisotereftaloilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propilenoxi en una proporción de desde aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,8, y dos unidades de protección de extremo de 2-(2-hidroxiethoxi)-etanosulfonato de sodio. Dicho agente de liberación de suciedad también comprende de 15 aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 20 %, en peso del oligómero, de un estabilizante de reducción cristalina, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en xilenosulfonato, cumenosulfonato, toluenosulfonato, y mezclas de los mismos.

20 Se cree que esos polímeros que se depositan sobre el paño como parte de su actividad pueden ayudar en la retención de componentes de perfume generados en presencia del fotoblanqueante y/u otros componentes de perfume presentes.

También se pueden usar otros tipos de auxiliar de depósito polimérico. Estos incluyen auxiliares de depósito poliméricos catiónicos. Los auxiliares de depósito poliméricos catiónicos adecuados incluyen polímeros de guar catiónicos tales como Jaguar (ex Rhone Poulenc), derivados celulósicos catiónicos tales como Celquats (ex National Starch), Flocaid (ex National Starch), almidón de patata catiónico tal como SoftGel (ex Aralose), poliacrilamidas 25 catiónicas tales como PCG (ex Allied Colloids). Los auxiliares poliméricos catiónicos son particularmente preferentes en ausencia de cualquier otro material catiónico en la composición.

Los polímeros que tienen grupos amina son preferentes, en especial polímeros de poliamina ya que se cree que estos pueden reaccionar reversiblemente con aldehídos odoríferos y retenerlos en la tela más tiempo.

Otros componentes

30 Las composiciones para su uso en los procedimientos de la presente invención se pueden formular como aditivos que se van a usar con un producto de detergente separado. Sin embargo, en un modo de realización preferente, una composición para su uso en el procedimiento de la presente invención también contiene uno o más tensioactivos y/u opcionalmente otros ingredientes de modo que la composición sea completamente funcionales como composición de cuidado y/o limpieza de colada. Una composición de la invención puede estar en forma líquida o sólida seca. La 35 composición puede ser un concentrado que se va a diluir, rehidratar y/o disolver en un disolvente, incluyendo agua, antes de su uso. La composición también puede ser una composición lista para su uso (en uso).

40 La presente invención es adecuada para su uso en composiciones de lavado de tela industriales o domésticas, composiciones acondicionadoras de tela y composiciones tanto para lavado como acondicionado de tela (denominadas como composiciones acondicionadoras de lavado). La presente invención también se puede aplicar a composiciones de cuidado de tela no basadas en detergente industriales o domésticas, por ejemplo, composiciones de pulverización.

Las composiciones de lavado de tela de acuerdo con la presente invención pueden ser de cualquier forma adecuada, por ejemplo en polvo, pastillas en polvo, barras de detergente líquido o sólido.

45 A continuación se analizan otros ingredientes contemplados que incluyen tensioactivos, hidrótrofos, conservantes, cargas, coadyuvantes de detergencia, agentes complejantes, estabilizantes, perfumes *per se*, otros ingredientes de detergente convencionales, o combinaciones de uno o más de los mismos. La composición también puede contener otros ingredientes de detergente convencionales tales como, por ejemplo, acondicionadores de tela incluyendo arcillas, reforzantes de espuma, supresores de agua jabonosa (antiespumantes), agentes anticorrosión, antimicrobianos o inhibidores de deslustre.

50 Tensioactivos

Los modos de realización de la invención utilizan preferentemente un material de detergente de lavado de tela seleccionado de tensioactivo aniónico no jabonoso, tensioactivos no iónicos, jabón, tensioactivos anfóteros, tensioactivos bipolares y mezclas de los mismos.

Las composiciones de detergente adecuadas para su uso en lavadoras de tela automáticas industriales o domésticas, en general, contienen tensioactivo no jabonoso aniónico o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en proporción adecuada, como será conocido para el experto en la técnica, opcionalmente junto con jabón.

5 Muchos compuestos de detergente activo adecuados están disponibles y se describen totalmente en la literatura, por ejemplo en "Surface-Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II, por Schwartz, Perry & Berch.

Los tensioactivos pueden estar presentes en la composición en una concentración de desde un 0,1 % a un 60 % en peso.

10 Los tensioactivos aniónicos adecuados son bien conocidos para el experto en la técnica e incluyen alquilbencenosulfonato, alquilsulfatos primarios y secundarios, en particular alquilsulfatos C₈-C₁₅ primarios; alquilétersulfatos; olefinsulfonatos; alquixilensulfonatos, dialquilsulfosuccinatos; etercarboxilatos; isotionatos; sarcosinatos; éstersulfonatos de ácidos grasos y mezclas de los mismos. En general, son preferentes las sales de sodio. Cuando se incluye en la misma, la composición normalmente contiene de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 50 %, preferentemente un 10 % en peso-40 % en peso basado en la composición de tratamiento de tela de un tensioactivo aniónico tal como alquilbencenosulfonato lineal, alfaolefinsulfonato, alquilsulfato (sulfato de alcohol graso), sulfato de alcohol etoxilado, alcanosulfonato secundario, alfa-sulfoéster metílico de ácido graso, ácido alquil- o alquenilsuccínico o jabón. Los tensioactivos preferentes son alquiletersulfatos y mezclas de tensioactivos no iónicos de alquilo alcoxilados con alquilsulfonatos o bien alquiletersulfatos.

20 Los alquiletersulfatos preferentes son alquilo C₈-C₁₅ y tienen de 2-10 moles de etoxilación. Los alquilsulfatos preferentes son alquilbencenosulfonatos, en particular los alquilbencenosulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo de C₈-C₁₅. Típicamente, el contraión para los tensioactivos aniónicos es sodio, aunque se pueden usar otros contraiones, tales como TEA o amonio. Los materiales tensioactivos aniónicos adecuados están disponibles en el mercado como la gama 'Genapol'™ de Clariant.

25 Los tensioactivos no iónicos también son bien conocidos para el experto en la técnica e incluyen etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, en especial alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con un promedio de desde 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más en especial, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con un promedio de desde 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivos no iónicos. Cuando se incluye en la misma, la composición normalmente contiene de aproximadamente un 0,2 % a aproximadamente un 40 %, preferentemente de un 1 a un 20 % en peso, más preferentemente de un 5 a un 15 % en peso de un tensioactivo no iónico tal como etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglucósidos, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, polihidroxialquilamida de ácido graso, o derivados N-alquilo N-acilo de glucosamina ("glucamidas").

35 Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, en especial los alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ etoxilados con un promedio de desde 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más en especial, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con un promedio de desde 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

40 Se pueden emplear niveles mayores de tensioactivo (hasta casi un 100 %) pero esto puede dejar poco espacio en la formulación para los coadyuvantes de detergencia y otros componentes y puede dar lugar a un producto pegajoso lo que requiere un procesamiento especial.

Hidrótropos

45 El término "hidrótropo" quiere decir, en general, un compuesto con la capacidad para incrementar las solubilidades, preferentemente solubilidades acuosas, de determinados compuestos orgánicos poco solubles, que puede incluir tintes, fotoblanqueantes, agente de fluorescencia y/o fotoblanqueantes. Los hidrótropos están presentes preferentemente en los modos de realización de la invención.

Los ejemplos de hidrótropos incluyen xilenosulfonato de sodio, SCM.

Disolventes

50 Las composiciones para su uso en el procedimiento de la invención pueden comprender un disolvente tal como agua o un disolvente orgánico tal como alcohol isopropílico o éteres glicólicos. Los disolventes están presentes típicamente en composiciones líquidas o en gel.

Agentes de quelación de metales

Las composiciones para su uso en el procedimiento de la invención o que de otro modo representan la invención pueden contener un agente quelante de metales tal como carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos. El agente quelante de metales puede ser un estabilizante de blanqueo (es decir, secuestrante de metales pesados). Agentes de

quelación de metales adecuados incluyen tetraacetato de etilendiamina (EDTA), pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), disuccinato de etilendiamina (EDDS), y los polifosfonatos tales como el Dequests (marca comercial), tetrametilenfosfonato de etilendiamina (EDTMP) y pentametilenfosfato de dietilentriamina (DETPMP).

Coadyuvantes de detergencia o agentes complejantes

- 5 Los materiales coadyuvantes de detergencia adecuados se pueden seleccionar de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio de iones de calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales coadyuvantes de detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminotetraacético.

- 10 Los ejemplos de materiales coadyuvantes de detergencia precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

Los ejemplos de materiales coadyuvantes de detergencia de intercambio de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos amorfos o cristalinos insolubles en agua, de los que las ceolitas son los representantes más conocidos, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también zeolita de tipo P como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

- 15 La composición también puede contener un 0-65 % de un coadyuvante de detergencia o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil- o alqueniilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los demás coadyuvantes de detergencia mencionados a continuación. Muchos coadyuvantes de detergencia también son agentes estabilizantes de blanqueo en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos.

- 20 Cuando está presente un coadyuvante de detergencia, las composiciones pueden contener de forma adecuada menos de un 20 % en peso, preferentemente menos de un 10 % en peso, y lo más preferentemente menos de un 10 % en peso de coadyuvante de detergencia.

- 25 La composición puede contener como coadyuvante de detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferentemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente típicamente en una concentración de menos de un 15 % en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



- 30 en la que M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferentes contienen 1,5-3,5 SiO₂ unidades en la fórmula anterior. Se pueden preparar fácilmente por reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la literatura. La proporción de tensioactivos con respecto a aluminosilicato (si está presente) es preferentemente mayor de 5:2, más preferentemente mayor de 3:1.

- 35 De forma alternativa o adicional a los coadyuvantes de detergencia de aluminosilicato, se pueden usar coadyuvantes de detergencia de fosfato. En esta técnica, el término 'fosfato' engloba especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de coadyuvante de detergencia incluyen silicatos, tal como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos en capas (por ejemplo SKS-6 de Hoechst).

Para formulaciones de bajo coste, se pueden emplear como coadyuvantes de detergencia carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) y/o citrato. Los coadyuvantes de detergencia de intercambio de iones y precipitantes, en general, están ausentes de las composiciones líquidas.

40 Enzimas

Pueden estar presentes una o más enzimas en una composición cuando se pone en práctica un procedimiento de la invención, o pueden estar presente en combinaciones de acuerdo con la invención. Como se destaca anteriormente, una enzima puede ser el medio por el que el hidroperóxido se convierte en la especie odorífera. Sin embargo, las mismas o diferentes enzimas también pueden estar presentes para ayudar en la limpieza.

- 45 Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectato liasas y mananasas, o mezclas de las mismas.

- 50 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes de proteínas genotecnológicas o químicamente modificados están incluidos. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. Lanuginosa* (*T. Lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. Insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB 1,372,034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wiscon-sinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo, de *B. subtilis* (Dartois et

al. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como las descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas lipasa disponibles comercialmente preferentes incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S).

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y medias (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Se pueden distinguir varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. Fosfolipasa C y fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

La enzima y la profragancia pueden mostrar alguna interacción y se deben elegir de modo que esta interacción no sea negativa. Se pueden evitar algunas interacciones negativas por encapsulación de una u otra de enzima y profragancia y/u otra segregación dentro del producto.

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es preferente. Los mutantes de proteínas genotecnológicas o químicamente modificados están incluidos. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas comercialmente disponibles preferentes incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, and Kan-nase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa clasificada en EC 3.1.1.74. El cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes de proteínas genotecnológicas o químicamente modificados están incluidos. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. Licheniformis*, descrita con más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. divulgadas en el documento WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amiladas comercialmente disponibles son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes de proteínas genotecnológicas o químicamente modificados están incluidos. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thie-Lavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxisporum* divulgados en los documentos US 4,435,307, US 5,648,263, US 5,691,178, US 5,776,757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas comercialmente disponibles incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Las peroxidasas/oxidases adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Los mutantes de proteínas genotecnológicas o químicamente modificados están incluidos. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de los mismos, como los descritos en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas comercialmente disponibles incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Estabilizantes de enzimas

Cualquier enzima presente en la composición o cuando se pone en práctica el procedimiento se puede estabilizar usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenilborónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición se puede formular como se describe en, por ejemplo, los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Cabe destacar que las enzimas mencionadas anteriormente pueden estar presentes para ayudar en la limpieza así como en el papel del catalizador para la descomposición del hidroperóxido.

Perfumes per se

El modo de realización de la presente invención también comprenderá preferentemente algún perfume *per se* o tendrá perfume adicional presente durante las etapas del procedimiento. Los componentes útiles del perfume incluyen materiales tanto de origen natural como sintético. Incluyen compuestos individuales y mezclas. Los ejemplos específicos de dichos componentes se pueden encontrar en la literatura actual, por ejemplo, en Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 por M. B. Jacobs, editado por Van Nostrand; o Perfume and Flavor Chemicals por S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (USA). Estas sustancias son bien conocidas para el experto en la técnica de perfumar, saborizar y/o aromatizar productos de consumo, es decir, de impartir un olor y/o un sabor o gusto a un producto de consumo tradicionalmente perfumado o saborizado, o de modificar el olor y/o el gusto de dicho producto de consumo.

En este contexto, perfume no sólo quiere decir una fragancia de producto totalmente formulada, sino también componentes seleccionados de esa fragancia, en particular los que tienden a perderse, tales como las denominadas 'notas altas'.

Las notas altas se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Los ejemplos de notas altas bien conocidas incluyen aceites de cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol. Típicamente, las notas altas comprenden un 15-25 % en peso de una composición de perfume y en esos modos de realización de la invención que contienen un incremento en la concentración de las notas altas, se prevé que esté presente al menos un 20 % en peso dentro del encapsulado.

Parte o todo el perfume o profragancia puede ser componentes de perfume típicos encapsulados lo que es ventajoso para encapsular, incluyen los que tienen un punto de ebullición relativamente bajo, preferentemente los que tienen un punto de ebullición de menos de 300, preferentemente de 100-250 Celsius y profragancias que puede producir dichos componentes.

También es ventajoso encapsular los componentes de perfume que tienen un Log P bajo (es decir, los que se separarán en agua), preferentemente con un Log P de menos de 3,0. Estos materiales, de punto de ebullición relativamente bajo y Log P relativamente bajo se han denominado ingredientes de perfume "de floración tardía" e incluyen los siguientes materiales:

caproato de alilo, acetato de amilo, propionato de amilo, aldehído anísico, anisol, benzaldehído, acetato de bencilo, acetona de bencilo, alcohol bencílico, formiato de bencilo, isovalerato de bencilo, propionato de bencilo, beta gamma hexenol, goma de alcanfor, levo-carvona, d-carvona, alcohol cinámico, formiato de cinamilo, cis-jasmona, acetato de cis-3-hexenilo, alcoholo cumínico, ciclal C, carbinol dimetil bencílico, acetato de dimetilbencilcarbinol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, etil amil cetona, benzoato de etilo, butirato de etilo, etil hexil cetona, acetato de etil fenilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenquilo, acetato de flor (acetato de triciclo decenilo), fruteno (propionato de triciclo decenilo), geraniol, hexenol, acetato de hexenilo, acetato de hexilo, formiato de hexilo, alcoholo hidratrópico, hidroxicitronelal, indona, alcohol isoamílico, isomentona, acetato de isopulegilo, isoquinolona, ligustral, linalol; óxido de linalol, formiato de linalilo, mentona, acetofenona de mentilo, metil amil cetona, antranilato de metilo, benzoato de metilo, acetato de metilbenilo, metil eugenol, metil heptenona, carbonato de metil heptino, metil heptil cetona, metil hexil cetona, acetato de metil fenil carbinilo, salicilato de metilo, antranilato de metil-N-metilo, nerol, octalactona, alcohol octílico, p-cresol, éter metílico de p-cresol, p-metoxi acetofenona, p-metil acetofenona, fenoxi etanol, fenil acetaldehído, acetato de fenil etilo, alcohol fenil etílico, feniletildimetilcarbinol, aceto de prenilo, bornato de propilo, pulegona, óxido de rosa, safrol, 4-terpinenol, alfa-terpinenol y/o viridina.

Es habitual que en una formulación estén presentes una pluralidad de componentes de perfume. En las composiciones de la presente invención se prevé que haya cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más, componentes de perfume diferentes de la lista dada de perfumes de floración tardía dada anteriormente presentes en el perfume.

Otro grupo de perfumes con el que se puede aplicar la presente invención son los denominados materiales de 'aromaterapia'. Éstos incluyen muchos componentes usados también en perfumería, incluyendo componentes de aceites esenciales tales como salvia clara, eucalipto, geranio, lavanda, extracto de macis, nerolí, nuez moscada, hierbabuena, hoja de violeta dulce y valeriana. Por medio de la presente invención se pueden transferir estos materiales a artículos textiles que se vestirán o entrarán en contacto de otro modo con el cuerpo humano (tal como pañuelos de papel y ropa de cama).

Para que se entienda adicionalmente la invención, se describe a continuación con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplos**Comprobadores se sebo**

Se usan telas de prueba ensuciadas artificialmente para determinar el rendimiento de limpieza de detergentes y procedimientos de lavado.

Los siguientes ejemplos usaron comprobadores de sebo para algodón estándar del Centre for Testmaterials B.V. Los comprobadores de sebo fueron CS-32-033 (sebo Bey con negro de carbón) y CS-30-002 (sebo Bey). Estos comprobadores eran de 15x15 cm y pesaron aproximadamente 3,60 g impregnados con 0,168 g del modelo de sebo; por tanto 0,047 g/g de tela o aproximadamente un 4,7 % de sebo. La tabla 1 proporciona la composición de sebo Bey.

5 Tabla 1 La composición de sebo Bey de acuerdo con Centre for Testmaterials B.V (Países Bajos)

Componente	% peso
Sebo bovino	32,8
Ácidos grasos libres	18,0
Lanolina	13,8
Mezcla de hidrocarburos (escualeno)	12,0
Cutina	11,6
Colesterol	3,7
Triglicéridos de ácidos grasos	3,6

Los comprobadores de sebo estaban recién preparados con el propósito de estos experimentos y estaban envasados al vacío en láminas de aluminio. Estos se guardaron en un frigorífico durante la duración de estos experimentos para garantizar la frescura. Se evaluaron los comprobadores para determinar los olores antes de cada experimento para garantizar una ausencia de mal olor oleoso/graso rancio que se origina de los comprobadores no tratados. Inicialmente, todos los comprobadores usados en los experimentos estaban libres de olores.

Procedimiento de lavado

Se simuló el lavado en una máquina Linitest™. El Linitest es una lavadora a escala de laboratorio (ej. Heraeus). El equipo se diseña y se construye para cumplir con los requisitos de las especificaciones de prueba estándar internacional. Se usa para pruebas de detergencia a pequeña escala en particular está implicada una proporción baja de licor con respecto a paño.

El modelo Linitest usado en los ejemplos tenía una única velocidad de rotación de 40 rpm. El vehículo pueda alojar doce recipientes de acero y se puede hacer funcionar a temperaturas de hasta 100 °C. Su depósito de 20 litros y sus elementos de calentamiento termostáticamente controlados garantizan que el licor de baño alcanza la temperatura requerida. Toda la construcción completa de acero inoxidable garantiza una transferencia de calor eficaz a los recipientes de prueba que están montados sobre un soporte horizontal giratorio accionado por un motor con engranajes. El movimiento giratorio del vehículo 'lanza' el líquido de un extremo del recipiente al otro en una acción continua. Este movimiento simula el procedimiento de lavado mecánico.

El procedimiento de lavado implicó las siguientes etapas:

1. Se llenaron recipientes de Linitester con 100 ml de agua corriente (Wirral Water),
2. Se pesaron en el recipiente 0,4 g de detergente de polvo (si se usaron),
3. Se pesó la solución fotoblanqueante en el recipiente (como las cantidades especificadas en las siguientes tablas).
4. Se añadieron a los recipientes dos piezas de comprobador (prehumedecidas bajo agua corriente).
5. Se reemplazaron los recipientes en el Linitester y se comenzó el procedimiento de lavado durante 45 minutos a la temperatura de lavado requerida.
6. Después de esta fase de lavado, se retiraron los comprobadores, se escurrieron a mano y a continuación se secaron en el interior (en una luz de laboratorio con tubos fluorescente) o se secaron en el Weather-o-meter. Si se usó detergente, se devolvieron los comprobadores a los recipientes, que se lavaron y se llenaron con 100 ml de agua limpia y se reemplazó en el Linitest para un aclarado de 10 minutos. Esta fase de aclarado se repitió dos veces. A continuación, se escurrieron a mano los comprobadores y se secaron en línea o se secaron en el Weather-o-meter.

El detergente usado fue Indian Rin Advanced en polvo con y sin perfume que contiene LAS al 15 %, carbonato al 30 %, NaCl al 40 % ± perfume al 0,4 % e incluyendo el resto compuestos secundarios y calcita (sin tintes).

El fotoblanqueante evaluado incluyó:

- Acid Red 51 (eritrosina B, ex Aldrich),

- Tinolux BMC (aniónico 15 %, tetrabenzotetraazaporfirina, ex Ciba), y,
- Tinolux LBS (aniónico:15 %, tetrabenzotetraazaporfirina con 6-caprolactama al 10 %, ex Ciba)

Procedimiento de secado

5 Se secaron los dos comprobadores del mismo recipiente (mismo tratamiento) uno en línea en el interior bajo luz fluorescente (durante al menos 12 horas) y el segundo en un Weather-o-Meter™ (WOM) durante 30 minutos. El WOM produce luz solar artificial y se fijó a una potencia de lámpara de 0,33 W/m² a una longitud de onda de 340 nm. La humedad relativa permaneció alrededor de un 20 %.

10 Se almacenaron los comprobadores después de la fase de secado en frascos limpios de 60 ml y se almacenaron en luz diurna fuera de la luz solar directa. El almacenamiento de los comprobadores en un frasco de vidrio potenció sus olores y facilitó a los especialistas describir los olores.

Descripción de olores

Se evaluaron los comprobadores en los frascos por un grupo de expertos y se describió el olor de acuerdo con las prácticas de perfumería.

Ejemplo 1

15 En este ejemplo, se lavaron los comprobadores CS-32-033 (sebo Bey con negro de carbón) en agua (Wirral Water) a 40 °C sin detergente y se trataron con AR51 (Acid Red 51), y Tinolux MBC. La tabla 2 resume los olores globales resultantes evaluados por un grupo de expertos.

Tabla 2. El olor de los comprobadores de sebo lavados en agua con y sin fotoblanqueante y secados en línea (bajo luz fluorescente) o secados bajo luz solar artificial.

Tratamiento	Procedimiento de secado	Olores (mismo día)
Autooxidación (comparativo)	Línea	Ligeramente oleoso/olor graso, sucio.
	w-o-m	Oleoso más fuerte; aceite de freír, rancio, sucio
Fotooxidación (comparativo - sin que esté presente tensioactivo)		
0,001 % AR51	Línea	Limpio, sin olor graso.
	w-o-m	Caramelo, aldehydico dulce, sin aceite ni grasas.
0,002 % AR51	Línea	Limpio, sin grasa, olor a aceite.
	w-o-m	Caramelo relativamente fuerte, ceroso.
0,0005 % BMC	Línea	Sin olor de aceite o grasa, tampoco limpio
	w-o-m	Rico almendrado, aceite de freír.
0,001 % BMC	Línea	Sin olor
	w-o-m	Ligeramente graso/olor aceitoso, no limpio
0,002 % BMC	Línea	Sin olor graso/aceitoso ni rancio, limpio.
	w-o-m	Ligera olor a caramelo dulce,

20 En este ejemplo (sin que esté presente tensioactivo) la mayoría del sebo ha permanecido en el comprobador después de este lavado con agua. El beneficio olfativo se puede percibir fácilmente por el especialista. Sorprendentemente, la oxidación en presencia del fotoblanqueante, para los ejemplos en los que se usó luz solar simulada fuertemente fotoblanqueante, ha cambiado el perfil de olor de los comprobadores al de un olor agradable a limpio a pesar de la presencia de la mayoría del sebo sobre el comprobador y a la ausencia de perfume. Se obtienen mejores resultados con niveles mayores de fotoblanqueante.

25

Ejemplo 2

Aunque, la formación de los intermedios de hidroperóxido es relativamente rápida en presencia de un fotoblanqueante (por ejemplo, Rose Bengal) los intermedios de hidroperóxido son relativamente estables, y se requirieron periodos de tiempo prolongados para descomponer estos intermedios en los productos de descomposición odoríferos. Esta descomposición se puede acelerar con un catalizador.

30

Para mostrar la estabilidad de los hidroperóxidos típicos formados cuando se irradió en primer lugar escualeno (SQ, un constituyente del sebo) en d^6 -acetona con Rose-Bengal a 25 °C, se sintetizó SQ(OOH)₆ a partir de SQ como sigue: Se pesó SQ (1,64 g, 0,1 M), se disolvió en 40 ml de acetona (que contenía 1310^{-5} M de Rose Bengal como fotosensibilizante), y se expuso a una lámpara de Na y burbujeo de oxígeno a 5 °C. Se detuvo el tratamiento después de 6 horas, y la única especie restante, de acuerdo con el seguimiento de TLC, fue el SQ(OOH)₆.

Después de la etapa de fotooxidación, se evaporó el medio para dejar el material de SQ(OOH)₆, que a continuación se redisolvió en 10 ml de éter dietílico. A continuación, se cargó esta solución en un tubo de sílice Discovery® SPE DSC-Si (Supelco, Bellefonte, PA). Se eluyó el tubo con 5 ml adicionales de éter dietílico, y se recogió el eluyente que contenía SQ(OOH)₆. Durante este procedimiento, se retuvo el Rose Bengal en la fase de sílice. Finalmente, se evaporó el eluyente y a continuación, se almacenó el SQ(OOH)₆ a -18 °C hasta su uso posterior.

Para indicar la estabilidad del SQ(OOH)₆ a una temperatura relativamente alta, se preparó una solución que contenía SQ(OOH)₆ (0,1 M) en acetona- d_6 . A continuación, se añadieron 500 ml de esta solución en un tubo de RMN y se dejó envejecer en un baño termostático a 60 °C durante un periodo de 10 horas. En periodos de tiempo de 1, 3, 5, 10 horas, se tomó un espectro y se realizó un seguimiento del área de hidroperóxido (4,2-6,0 ppm) para determinar el cambio junto con cualquier aparición de picos a 7,6-8 ppm. Típicos de especies aldehidas.

El espectrómetro de RMN consistió en un Bruker Avance 300 MHz Ultrashield y el programa informático usado fue TopSpin. Se realizaron los experimentos de ¹H con un pulso a 30 ° y 32 barridos.

La tabla 3 ilustra los resultados.

Tabla 3

Transformación de SQ(OOH) ₆ a 60 °C en d^6 -acetona seguido por RMN de ¹ H.					
Tiempo/h.	Pico ppm	Cambio en área	Tiempo/h.	Pico ppm	Aparición de pico a 7,7 ppm
0	4,2-6,0	Ninguno	0	7,7	No
1	4,2-6,0	Ninguno	1	7,7	No
3	4,2-6,0	Reducción	3	7,7	No
5	4,2-6,0	Reducción	5	7,7	Sí
10	4,2-6,0	Reducción ^a	10	7,7	Sí ^b

^aLa reducción relativa del pico aquí desde el de a t=0 fue de aproximadamente un 75 %;
^bEl incremento relativo del pico desde el de a t=5 h fue de aproximadamente un 200 %.

Los resultados ilustrados anteriormente indican que los hidroperóxidos formados a partir de escualeno fueron relativamente estables a 60 °C durante periodos de tiempo prolongados.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se empleó catalizador con centro de ion metálico preferente, basado en un centro de hierro, tal como hierro (II), en particular, dicloruro de N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano (IronMeN4py) para incrementar la tasa de transformación de hidroperóxido en los productos finales que consistía en aldehídos de fragancia junto con otros materiales olorosos.

A un matraz de tres bocas de fondo redondo de 25 ml equipado con un agitador magnético, entrada y salida de aire, y baño de agua mantenido a 10 °C, se le añadieron 260 mg de escualeno (ex. Aldrich), 10 ml de acetona y 200 ml de solución de Rose Bengal (2 mg/ml). Rose Bengal (4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetrayodofluoresceína) es un fotoblanqueante de oxígeno singlete.

Se burbujeó aire a través de la solución durante todo el periodo de seguimiento de 3 horas sin el catalizador de ion metálico, bajo irradiación por una lámpara de xenón para simular la luz del día.

En un segundo experimento, se añadió el catalizador de ion metálico (5 mg) después de 90 minutos.

Se siguió la reacción por HPLC por medio de detección UV a 230 nm y 260 nm y el acetonitrilo fue la fase móvil. La primera medida de HPLC tomada fue a t=0 (antes de la adición de Rose Bengal). Típicamente, se eluyó el pico de escualeno a los 15 minutos, y se eluyeron los hidroperóxidos a tiempos entre 2-10 minutos. Para el propósito del experimento, se siguieron los picos de hidroperóxido a 3 y 5,7 minutos después de comenzar la columna para determinar cualquier cambio en la altura de pico relativa.

Para comprobar que se habían producido los hidroperóxidos, se realizó un tercer experimento como se describe anteriormente pero sin el catalizador de ion metálico presente y se añadieron alícuotas de 1 ml tomadas a las 0, 1,5,

3 h a 2 ml de ácido acético glacial seguido de 0,2 g de yoduro de potasio. A t=0 no se observó ningún cambio de color, mientras que a t=1,5, y 3 h la solución se volvió de color amarillo pálido a marrón, lo que indicaba la oxidación de yoduro a yodo.

5 La tabla 4 muestra los resultados de fotólisis con Rose Bengal seguido de descomposición de los hidroperóxidos formados en presencia del catalizador de ion metálico.

Tabla 4 Producción y descomposición de hidroperóxidos de escualeno en presencia de Rose-Bengal y Catalizador de ion metálico.

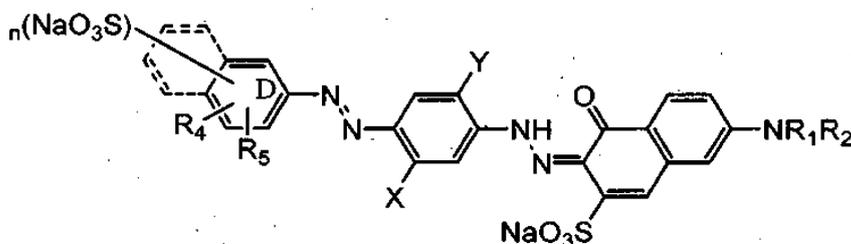
Tiempo/h	Catalizador presente	Altura de pico relativo a t=3 minutos ^c	Altura de pico relativo a t=5,7 minutos ^c
0	RB ^a Ninguno IronMeN4py ^b Ninguno	0	0
1,0	RB ^a Sí IronMeN4py ^b Ninguno	600	2100
3,0	RB ^a Sí IronMeN4py ^b Ninguno	2000	2100
1,5	RB ^a Ninguno IronMeN4py ^b Sí	0	300

^aRB = fotoblanqueante Rose Bengal;
^bIronMe4py = dicloruro de N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano-hierro (II);
^cEspecie de hidroperóxido de escualeno (SQ(OOH)_n en la que n está entre 1-6).

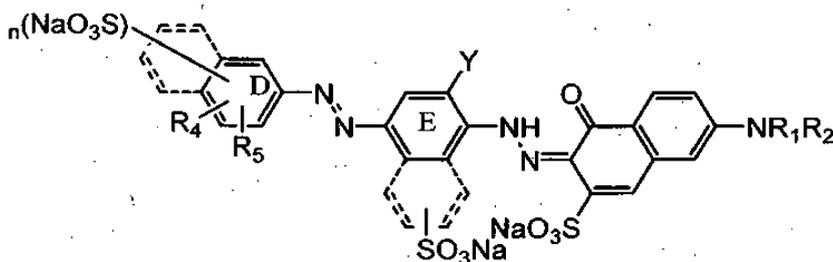
10 Los resultados muestran que en ausencia del catalizador de ion metálico las especies de hidroperóxido eran estables hasta las 3 horas sobre las que se llevó a cabo el experimento. Sin embargo, después de la adición del catalizador de ion metálico en la primera media hora, se produjo una gran disminución en las especies de hidroperóxido a t=3 y 5,7 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para refrescar el paño que comprende las etapas secuenciales de:
 - a) poner en contacto el paño con piel humana para tratar el paño con sebo,
 - b) lavar el paño en una solución de tensioactivo que comprende un fotoblanqueante de oxígeno singlete para retirar imperfectamente el sebo, preferentemente a una concentración de desde 0,004 g de sebo por g de tela a 0,030 g/g, y depositar el fotoblanqueante sobre el paño,
 - c) exponer el paño a la luz, de este modo el fotoblanqueante depositado reacciona con el sebo residual para producir especies de olor agradable volátiles,
 en el que un agente catalítico adicional que no es un fotocatalizador pero que cataliza la conversión de los hidroperóxidos en especies odoríferas se presenta durante al menos la etapa (b).
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el otro agente catalítico es un complejo que comprende un ion metálico y al menos un ligando.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ligando orgánico se selecciona del grupo que consiste en bispidones, tipo N4py y TACN-Nx.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ion metálico se selecciona de hierro y manganeso.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el fotoblanqueante comprende un compuesto de ftalocianina soluble en agua o un compuesto de xanteno soluble en agua.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el tinte de sombreado azul o violeta está presente al menos en la etapa (b).
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tinte de sombreado es un tinte *bis*-azo o *tris*-azo.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el tinte de sombreado es un tinte violeta directo que comprende las siguientes estructuras:



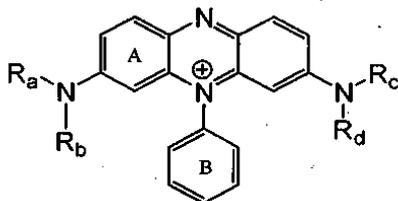
y/o



en las que: el anillo D y E puede ser independientemente naftilo o fenilo como se muestra;

R₁ se selecciona de: hidrógeno y alquilo C1-C4; R₂ se selecciona de: hidrógeno, alquilo C1-C4, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido; R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de: hidrógeno y alquilo C1-C4; X e Y se seleccionan independientemente de: hidrógeno, alquilo C1-C4 y alcoxi C1-C4 y n es 0, 1 o 2.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tinte se selecciona de violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, violeta directo 99, azul ácido 98, violeta ácido 50, azul ácido 59, violeta ácido 17, azul ácido 29, violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63, violeta disperso 77, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; básico azul 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141, azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182, azul reactivo 96 y mezclas de los mismos.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tinte de sombreado es un tinte de azina que comprende la siguiente estructura:



- en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan de: H, una cadena de alquilo C1 a C7 lineal o ramificada, bencilo, un fenilo, y un naftilo; el tinte está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-COO^-$; el anillo B no lleva un grupo cargado negativamente o sal del mismo; el anillo A está opcionalmente sustituido para formar un naftilo; y la estructura está opcionalmente sustituida por grupos seleccionados de: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F, NO_2 y mezclas de los mismos.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que un agente de fluorescencia está presente al menos en la etapa (b).
12. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que un polímero sustantivo de tela como auxiliar de depósito está presente durante al menos la etapa (b).
13. Una composición de tratamiento de colada para telas que comprende:
- un fotoblanqueante con oxígeno singlete, para convertir el sebo en hidroperóxidos, y
 - un catalizador distinto del fotoblanqueante para descomponer los hidroperóxidos formados por la reacción del fotoblanqueante con oxígeno singlete con el sebo en especies odoríferas, y
 - un agente de fluorescencia.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende además un tinte de sombreado azul o violeta.