

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 504**

51 Int. Cl.:

C07D 295/15 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C11D 11/02 (2006.01)

D06L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2011 E 14173100 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2805942**

54 Título: **Catalizadores de blanqueo**

30 Prioridad:

13.12.2010 US 422251 P
13.12.2010 EP 10194758

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 576 504 T3

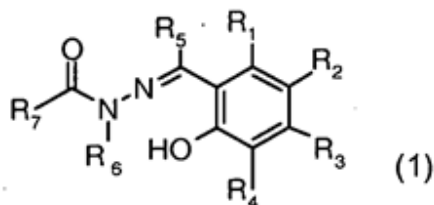
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Catalizadores de blanqueo

- 5 La presente invención hace referencia a compuestos específicos de la acilhidrazona, que son útiles como catalizadores de oxidación en un procedimiento para eliminación de manchas y suciedad de textiles y superficies duras. Los compuestos están sustituidos con un grupo de amonio cíclico específico adyacente al grupo acilo
- Los catalizadores de complejos metálicos con ligandos de hidrazida generalmente han sido descritos como catalizadores de oxidación, por ejemplo, en el documento DE 196 39 603. Sin embargo, los compuestos indicados no son lo suficientemente activos.
- 10 En el documento WO 2009/124855 se describen compuestos de complejos metálicos con ligandos de hidrazida, preferiblemente con grupos aceptores de electrones adyacentes al grupo acilo. También se describen los respectivos ligandos acilhidrazona y su uso. Los presentes compuestos difieren de los descritos en el documento WO 2009/124855 por estar sustituidos con un grupo amonio cíclico específico adyacente al grupo acilo. Este patrón de sustitución específico garantiza una actividad de blanqueo significativamente mayor en comparación con los complejos o ligandos de la técnica anterior.
- 15 Los presentes compuestos se utilizan sobre todo para la mejora de la acción de H_2O_2 o peróxidos, por ejemplo, en el tratamiento de materiales textiles, sin causar ningún daño apreciable a las fibras y tinturas durante el tiempo de aplicación. Tampoco hay ningún daño apreciable en las fibras y tinturas si estos compuestos se utilizan en combinación con una enzima o una mezcla de enzimas.
- 20 Los presentes compuestos también se pueden utilizar como catalizadores para la oxidación utilizando oxígeno molecular y/o aire, es decir, sin compuestos de peróxido y/o sustancias que forman peróxidos. El blanqueo de la tela puede ocurrir durante y/o después del tratamiento de la fibra con la formulación, que comprende los compuestos.
- Los compuestos no causan ningún olor durante su uso y son significativamente más eficientes como catalizadores de blanqueo en comparación con las correspondientes aminas terciarias de cadena abierta.
- 25 Los iones metálicos, tales como aluminio, zinc, manganeso, titanio, hierro, cobalto, níquel o cobre, por ejemplo Al (III), Zn (II), Mn (II)-(III)-(IV)-(V), Cu (I)-(II)-(III), Fe (I)-(II)-(III)-(IV), Co (I)-(II)-(III), Ni (I)-(II)-(III), Ti (II)-(III)-(IV) o, por ejemplo Mn (II)-(III)-(IV)-(V), Cu (I)-(II)-(III), Fe (I)-(II)-(III)-(IV) y Co (I)-(II)-(III) pueden estar presentes durante el proceso de tratamiento de textiles, pero no son necesarios para el efecto de blanqueo mejorado.
- 30 Los agentes blanqueadores que contienen peróxido han sido utilizados en los procesos de lavado y limpieza. Tienen una excelente acción a una temperatura de licor de 90°C y superior, pero su rendimiento disminuye notablemente con temperaturas más bajas. Diversas sales de iones de metales de transición son añadidas en forma adecuada y los compuestos de coordinación que contienen tales cationes son conocidos como activadores del H_2O_2 . De esa manera es posible aumentar el efecto de blanqueo del H_2O_2 o precursores que liberan H_2O_2 y de otros compuestos peroxo, el cual es insatisfactorio a temperaturas más bajas,
- 35 El objetivo de la presente invención es por consiguiente proporcionar catalizadores mejorados libres de metal para procesos de oxidación que cumplen con los requisitos anteriores y, sobre todo, mejoran la acción de los compuestos de peróxido en los más variados campos de aplicación sin causar ningún daño apreciable.

Un aspecto de la invención es un compuesto de fórmula (1)



en donde

5 R₁, R₂, R₃, R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, no sustituido o sustituido alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido, en el que el sustituyente para los radicales se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ – C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di- alquilamino C₁ – C₄ o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N naftilamino, en el que los grupos amino pueden estar cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

o

10 R₁, R₂, R₃, R₄, independientemente uno de otro son OR₁₁, NR₁₁R₁₂, NO₂ o halógeno;

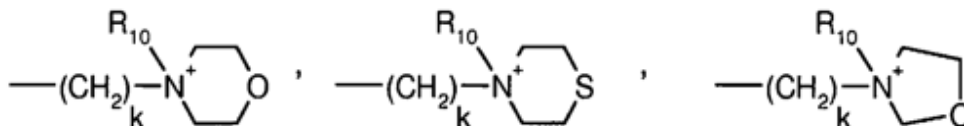
o

R₁ y R₂, R₂ y R₃ o R₃ y R₄ están unidos entre sí para formar anillos 1, 2 o 3 carbocíclicos o heterocíclicos, que puede ser interrumpido por uno o más -O-, -S- o -NR₁₃- y que puede estar condensado adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ – C₆.

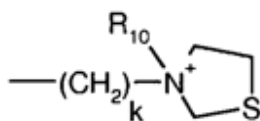
15 R₅ denota hidrógeno, no sustituido o sustituido alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆ no sustituido o fenilo, o heteroarilo no sustituido o sustituido; en donde los sustituyentes para los radicales se seleccionan del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄; C₁-C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di-C₁-C₄ alquilamino no sustituido o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; naftilamino N- en el que los grupos amino pueden estar cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

25 R₆ denota hidrógeno, alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆, fenilo no sustituido o sustituido o naftilo, o heteroarilo no sustituido o sustituido; en donde los sustituyentes para los radicales se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ – C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di-C₁-C₄ alquilamino no sustituido o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; amino N-naftilo en el que los grupos amino pueden ser cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R₇ es un grupo



o



cada grupo con un anión A^- ;

k es un número entero de 1 a 4;

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

- 5 R_{10} denota hidrógeno, alquilo $C_1 - C_{28}$ alcoxi C_1-C_{28} , alqueniilo $C_2 - C_{28}$, alquiniilo $C_2 - C_{22}$, cicloalquilo $C_3 - C_{12}$, cicloalqueniilo $C_3 - C_{12}$, aralquilo $C_7 - C_9$, heteroalquilo $C_3 - C_{20}$, cicloheteroalquilo $C_3 - C_{12}$, heteroaralquilo $C_5 - C_{16}$;

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

- 10 R_{13} denota hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} ; con la condición de que se excluye (N -[(2-hidroxifenil)metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida cloruro.

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

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

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

Para los aniones con una carga mayor a -1 la carga de equilibrio se establece por cationes adicionales, tales como H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Por ejemplo A^- es $RCOO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^- en la que R es un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{18} o fenilo.

- 25 En general, se prefieren un alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, alqueniilo, cicloalqueniilo, alquiniilo, fenilo, naftilo, aralquilo, heteroaralquilo y cicloheteroalquilo no sustituidos.

Los sustituyentes cíclicos son preferiblemente anillos de 5, 6 o de 7 miembros, y se prefieren los anillos de 6 miembros.

El arilo es fenilo o naftilo en todos los casos donde sea aplicable.

- 30 Los radicales de alquilo C_1-C_{18} mencionados para los compuestos de fórmula (1) son, por ejemplo, de cadena lineal o alquinos radicales ramificados, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo o pentilo de cadena lineal o ramificada, hexilo, heptilo u octilo. Se da preferencia a los radicales alquilo C_1-C_{12} , especialmente los radicales alquilo C_1-C_{18} y preferiblemente los radicales alquilo C_1-C_4 . Los radicales de alquilo mencionados pueden estar sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , sulfo o por sulfato, especialmente con hidroxilo. Se prefieren los correspondientes radicales alquilo no sustituidos. Se da muy especial preferencia a metilo y etilo, especialmente metilo.
- 35

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

5 Ejemplos de radicales arilo que entran en consideración para los compuestos de la fórmula (1) son fenilo o naftilo, cada uno no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno, ciano, nitro, carboxi, sulfo, hidroxilo, amino, N- mono- o N, N-di- alquilamino no sustituido o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo, N-fenilamino, N-naftilamino, en el que los grupos amino pueden estar cuaternarios, fenilo, fenoxi o naftiloxi. Los sustituyentes preferidos son alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo e hidroxilo.

Se da especial preferencia a radicales fenilo correspondientes.

Cicloalquilos C₃-C₁₃ se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados. Los cicloalquilos C₃-C₁₃ son por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, mentilo, tujilo, bornilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo.

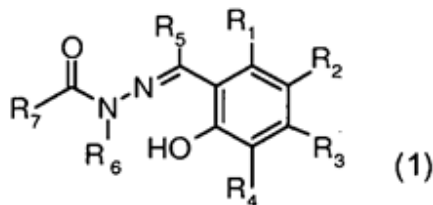
10 Alqueno C₂-C₁₈ es por ejemplo vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadieno-2-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, o significa diferentes isómeros de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

15 Cicloalqueno C₃-C₁₂ se refiere a residuos de hidrocarburos insaturados que contienen uno o múltiples dobles enlaces tales, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-p-menthen-8-ilo, 4(10)-thujen-10-ilo, 2-norborneno-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo o 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo.

Aralquilo C₇-C₉ es por ejemplo bencilo, β-fenil-etilo, α, α-dimetilbencilo. Heteroaraquilo C₅-C₁₆ lo que significa fragmento de alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con un grupo heteroaraquilo C₄-C₈, preferiblemente con un grupo heteroaraquilo C₅-C₆.

Heteroarilo C₅-C₆ es, por ejemplo piridina o pirimidina.

20 Una realización específica el compuesto de fórmula (1) es:



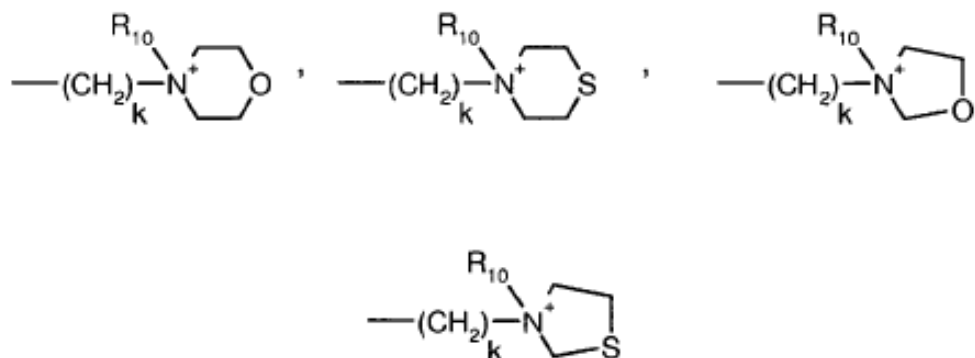
en donde

R₁, R₂, R₃, R₄ Independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, halógeno, OR₁₁ o NR₁₁R₁₂;

25 R₅ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₆ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₇ es un grupo



cada grupo con un anión A^- :

K es un número entero de 1 a 4;

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

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

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

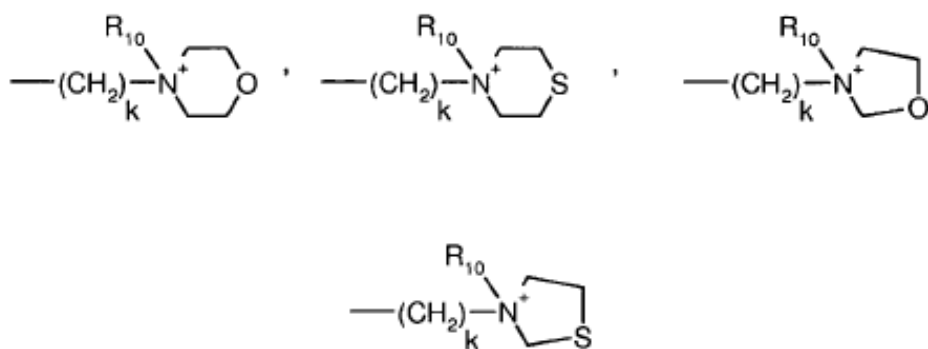
R_{13} denota hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .

Por ejemplo, en los compuestos de fórmula (1) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 independientemente uno de otro son hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

10 R_5 denota hidrógeno o metilo;

R_6 denota hidrógeno o metilo;

R_7 Es un grupo



cada grupo con un anión A^- ;

15 k es un entero de 1 a 2;

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

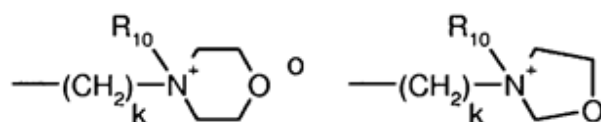
R_{10} denota hidrógeno o alquilo C_1-C_4

Por ejemplo, en los compuestos de formula (1) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 independientemente el uno del otro son hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo;

R_5 denota hidrógeno;

R_6 denota hidrógeno;

5 R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^- :

K es 1:

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

10 R_{10} denota metilo.

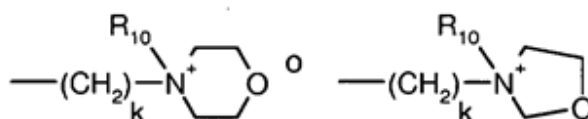
Se prefiere un compuesto de fórmula (1) en la que

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 son hidrógeno;

R_5 denota hidrógeno;

R_6 denota hidrógeno;

15 R_7 es un grupo



cada grupo con un anión A^- ;

K es 1;

20 A^- es Cl^- o Br^- ,

R_{10} denota metilo.

Los compuestos se pueden preparar de acuerdo con procedimientos estándar por reacción de un compuesto de carbonilo, como un aldehído con una amina primaria para formar la base de Schiff correspondiente, en particular con una hidrazida y con un compuesto de carbonilo en el que los sustituyentes son como se han definido anteriormente. Los compuestos pueden ser, por ejemplo, preparados en analogía a los descritos en el documento WO 2009/124855.

25

5 Los compuestos de fórmula (1), incluyendo las preferencias anteriormente descritas son nuevos compuestos con la percepción de cloruro de acetamida (N-[(2-hidroxifenil) metilenoamino] -2-(4 metilmorfolin-4-ilo-4-il), que es excluido del alcance de los compuestos según la fórmula (1). El uso de este compuesto específico, sin embargo, es también el compuesto nuevo que ha sido descrito en la Base de Datos del Registro de Servicios de CA; 30. Noviembre de 2010 con la adhesión no.1254469-57-2.

Los compuestos de fórmula (1) son útiles como catalizadores para reacciones de oxidación, para el blanqueo de manchas y suciedad sobre textiles o para la limpieza de superficies duras. El uso de los compuestos es objeto del documento EP-2651907B.

En el documento EP 2651907 se describen composiciones que comprenden

- 10 a) H₂O₂ o un precursor de H₂O₂; y
b) un compuesto de fórmula (1) como se describe anteriormente.

La cantidad de componente b), del compuesto de fórmula (1), en la composición puede variar de 0.00001% a 1% en peso, preferiblemente de 0.0001% a 0.1% en peso, con base en el peso de la composición total.

15 En muchos casos en la composición como se describe anteriormente, el activador de blanqueo adicional está presente. Los activadores adecuados de blanqueo se describen a continuación.

La cantidad de activador de blanqueo en la composición puede variar de 0.1% en peso a 12% en peso, preferiblemente de 0.5% en peso a 10% en peso, con base en el peso de la composición total.

20 Puede ser ventajoso cuando la composición tal como se ha descrito anteriormente contiene opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales (secuestrantes), tales como hidroxietildifosfonato (HEDP). En general, los agentes quelantes adecuados para su uso en el presente documento pueden ser seleccionados del grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes poli funcionales, quelantes aromáticos sustituidos y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para uso aquí son la serie comercial DEQUEST y quelantes de Nalco Inc.

25 Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietilenedi-aminetriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilenetetraaminehexacetatos, dietilenti-amina-pentaacetatos y etanoldiglicinas, metales alcalinos, amonio, y sales de amonio sustituido de los mismos y mezclas de los mismos.

Los aminofosfonatos también son adecuados para uso como agentes quelantes en las composiciones a niveles bajos. Se permiten fósforo en las composiciones detergentes, e incluyen etilendiaminotetrakis (metilfosfonatos).

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

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

35 Un quelante biodegradable muy preferido para su uso en esta invención es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS").

Se prefieren los siguientes agentes quelantes (secuestrantes): ácido cítrico, ácido oxálico, ácido metil-glicina-diacético (MGDA), etilendiamina-N, N'-disuccínico (EDDS), ácido etiliden-1,1-difosfónico 1-hidroxi (HEDP).

40 Si se utilizan, estos agentes quelantes o secuestrantes de metales de transición selectivos estarán presentes generalmente de aproximadamente 0.001% a 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0.05% a 1% en peso, con base en el peso de la composición total.

El componente a) de la composición puede ser H₂O₂, un precursor de H₂O₂ o una sustancia de formación de peróxido. Se prefieren precursores de H₂O₂, tales como peróxidos o perácidos descritos a continuación.

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

- 5 Preferiblemente, sin embargo, se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Se utilizan típicamente en una cantidad de 2-80% en peso, preferiblemente de 4-30% en peso, con base en el peso de la composición.

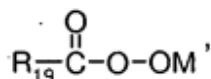
Típicamente, el compuesto de fórmula (1) está presente en la composición en una cantidad de 0.05-15% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10% en peso, con base en el peso de la composición total.

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

- 15 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poli-peróxidos, peróxidos de urea, una combinación de un alcohol oxidasa C_1-C_4 y alcohol C_1-C_4 (tal como metanol oxidasa y etanol como se describe en el documento WO95/07972), hidroxi alquil peróxidos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

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

Como oxidantes, ácidos peroxo también se pueden utilizar. Un ejemplo son los perácidos mono orgánicos de fórmula

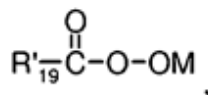


en donde

M denota hidrógeno o un catión,

- 25 R_{19} denota alquilo $C_1 - C_{18}$ no sustituido; alquilo $C_1 - C_{18}$ sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; arilo $C_1 - C_6$, en el que el alquileo y/o el grupo alquilo puede estar sustituido; y ftalimido $C_1 - C_8$, en el que el ftalimido y/o el grupo alquileo pueden estar sustituidos.

Se prefiere peroxiácidos mono orgánicos y sus sales de la fórmula



- 30 en donde

M denota hidrógeno o un metal alcalino, y

R'_{19} no sustituido denota alquilo $C_1 - C_4$; fenilo; alquenoalqueno-fenilo $C_1 - C_2$ o ftalimido $C_1 - C_8$.

Se prefiere especialmente CH_3COOOH y sus sales alcalinas.

También es especialmente preferido ϵ -ftalimido peroxi hexanoico y sus sales alcalinas.

También son adecuados los diperoxiácidos, por ejemplo, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA), ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxibrasílico, ácido diperoxysebasic, ácido diperoxiisoftálico, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-diótico y ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

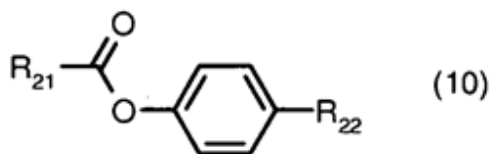
En algunos casos el uso de activadores de blanqueo adicionales puede ser ventajoso.

- 5 El término activador de blanqueo se utiliza con frecuencia como sinónimo de precursor de blanqueador peroxiácido. Todos los compuestos de peróxido antes mencionados se pueden utilizar solos o en conjunción con un precursor de blanqueo de peroxiácido.

10 Dichos precursores son los carboxílico correspondiente o la alanina correspondiente o de la correspondiente carbonilcloruros o amidas, o ésteres, que pueden formar los peroxiácidos por perhidrólisis. Tales reacciones se conocen comúnmente.

Los precursores de blanqueo de peroxiácidos son conocidos y están ampliamente descritos en la literatura, tal como en las Patentes Británicas 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 y 1.519.351; La patente alemana 3.337.921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP- A-0120591; y la patente de EE.UU.. Nos. 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

- 15 Los activadores del blanqueador adecuados incluyen los activadores de blanqueo, que llevan grupos O- y/o N-acilo y/o no sustituido o grupos benzoilo sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetiletildi-amina (TAED); glicolurilos acilados, especialmente tetraacetil glicol urea (TAGU), N, N-diacetil-N, N-dimetilurea (DDU); sodio-4-benzoiloxi benceno sulfonato (SBOBS); sodio-1-metil-2-benzoiloxi benceno-4-sulfonato; sodio-4-metil-3-benzoloxi benzoato de metilo; toluiloxibencen sulfonato de trimetilamonio; derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); compuestos de fórmula (6):
- 20

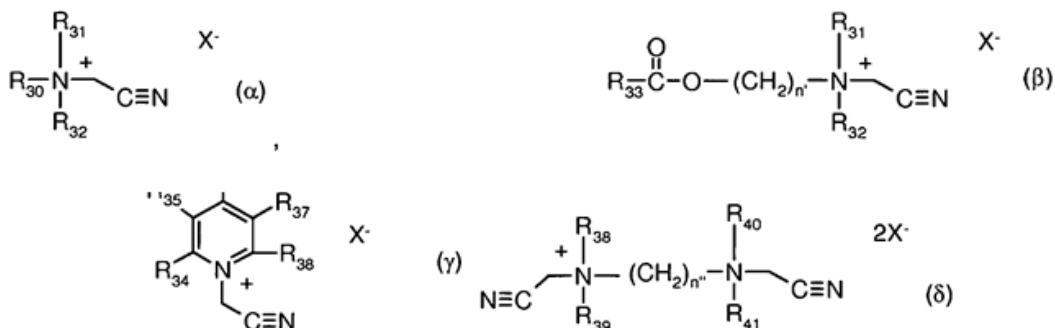


en donde

- 25 R_{22} es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en el que R_{21} es un alquilo $C_7 - C_{15}$ lineal o ramificado, especialmente los activadores conocidos con los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA; alcoholes polivalentes acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; y también acetilado sorbitol y manitol y derivados de azúcar acilados, especialmente penta acetil glucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), penta acetil fructosa, tetraacetilxilosa y octa acetillactosa así como acetilada, opcionalmente N glucamina alquilada y gluconolactona. También es posible usar las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales conocidas por la patente alemana Aplicación DE-A-43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos
- 30 perimina con peróxidos también entran en consideración como activadores de blanqueo.

- Otra clase útil de precursores de blanqueo de peroxiácidos es la de los catiónicos, es decir sustituidos con amonio cuaternario precursores de peroxiácidos como se describe en la patente de los Estados Unidos. Nos. 4.751.015 y 4.397.757, en el documento EP-A0284292 y EP-A-331229. Ejemplos de precursores de blanqueo de peroxiácidos de esta clase son: 2-(N, N, N-trimetil amonio) etil sodio-4-sulfonfenil cloruro de carbonato-(SPCC), N-octil, N, N-dimexil-N10
- 35 cloruro de decilo-carbofenoxi amonio-(ODC), 3-(N, N, N- trimetil amonio) propil-carboxilato de 4-sulfo-fenil sodio y N, N, N-trimetil amonio toluiloxi benceno sulfonato.

Una clase especial adicional de precursores de blanqueo está formada por los nitrilos catiónicos como se describe en el documento EP-A-303520, WO96/40661 y en la Patente Europea N° 458.396, 790.244 y 464.880. Estos nitrilos catiónicos también conocidos como cuaternarios de nitrilo, tienen la fórmula



en donde

5 R_{30} es un alquilo $C_1 - C_{24}$; un alquenilo $C_1 - C_{24}$; un alcarilo que tienen un grupo alquilo $C_1 - C_{24}$; un alquilo $C_1 - C_{24}$ sustituido; un alquenilo $C_1 - C_{24}$ sustituido; un arilo sustituido, R_{31} y R_{32} son cada uno independientemente un alquilo $C_1 - C_3$; hidroxialquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, $-(C_2H_4O)_nH$, siendo n 1 a 6; $-CH_2-CN$

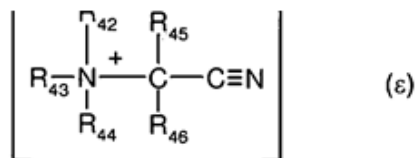
R_{33} es un alquilo $C_1 - C_{20}$; un alquenilo $C_1 - C_{20}$; un alquilo $C_1 - C_{20}$ sustituido; un alquenilo $C_1 - C_{20}$ sustituido; un alcarilo que tienen un grupo alquilo $C_1 - C_{24}$ y al menos otro sustituyente, R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} y R_{38} son cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo $C_1 - C_{10}$, un alquenilo $C_1 - C_{10}$, un alquilo $C_1 - C_{10}$ sustituido, un sustituido $C_1 - C_{10}$ alquenilo, carboxilo, sulfonilo o ciano R_{38} , R_{39} , R_{40} y R_{41} son cada uno independientemente un alquilo $C_1 - C_6$,

10 n es un número entero de 1 a 3,

n' es un número entero de 1 a 16, y

X es un anión.

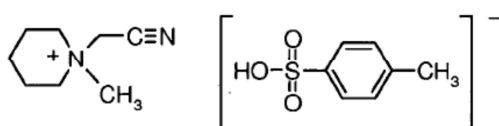
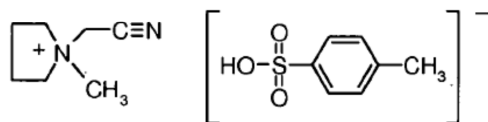
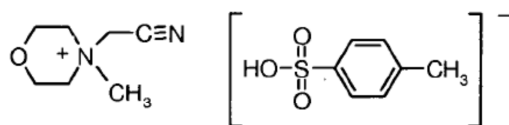
Otros cuaternarios de nitrilo tienen la siguiente fórmula



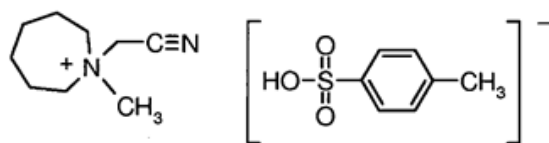
15 en donde

La forma R_{42} y R_{43} junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo que comprende 4 a 6 átomos de carbono, este anillo también puede ser sustituido por alquilo $C_1 - C_5$, alcoxi $C_1 - C_5$, alcanilo $C_1 - C_5$, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino o cloro y 1 o 2 heteroátomo(s) de carbono de este anillo también puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, por un átomo de oxígeno, por un R_{47} -grupo N y/o por un R_{44} -N- R_{47} -grupo, en el que R_{47} es hidrógeno, alquilo $C_1 - C_5$, alquenilo $C_2 - C_5$, alquinilo $C_2 - C_5$, fenilo, aralquilo $C_7 - C_9$, cicloalquilo $C_5 - C_7$, alcanilo $C_1 - C_5$, cianometilo o ciano, R_{44} es alquilo $C_1 - C_{24}$, preferiblemente alquilo $C_1 - C_{24}$; alquenilo $C_2 - C_{24}$, preferiblemente alquenilo $C_2 - C_4$, cianometilo o alcoxi $C_1 - C_4$, alquilo $C_1 - C_4$, R_{45} y R_{46} son independientemente uno del otro hidrógeno; alquilo $C_1 - C_4$; alquenilo $C_1 - C_4$; alcoxi $C_1 - C_4$, alquilo $C_1 - C_4$; fenilo o alquilfenilo $C_1 - C_3$, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, lo que preferiblemente el radical R_{45} denota hidrógeno, si R_{46} no es hidrógeno, y X es un anión.

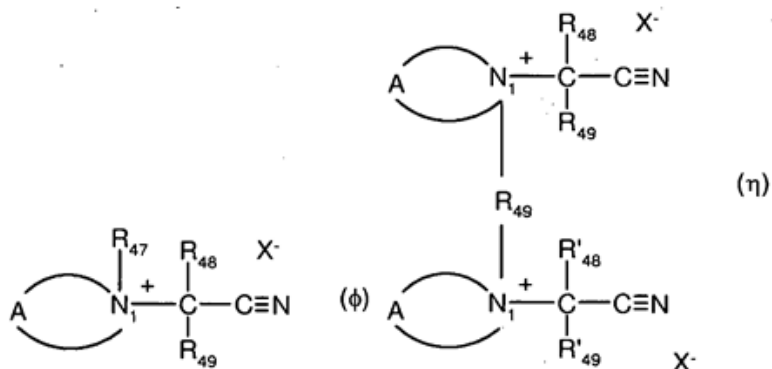
Los ejemplos adecuados de cuaternario de nitrilo de fórmula (ϵ) son



y



Otros cuaternarios de nitrilo tienen la fórmula



5

en donde

10

A es un anillo saturado formado por una pluralidad de átomos además del átomo N₁, los átomos del anillo saturado que incluye al menos un átomo de carbono y al menos un heteroátomo además del átomo N₁, dicho un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos O, S y N, el R₄₇ sustituyente unido al átomo N₁ de la estructura de la Fórmula (φ) es (a) un alquilo C₁ – C₈ o alquilo alcoxilado donde el alcoxi es C₂ – C₄, (b) un C₄ – C₂₄ cicloalquilo, (c) un alcarilo C₇ – C₂₄, (d) un alcohol de repetición o no repetitivo alcoxi o alcoxilado, donde la unidad alcoxi es C₂ – C₄, o (e) -CR₅₀R₅₁-C≡N donde R₅₀ y R₅₁, son cada uno H, un alquilo C₁ – C₂₄, cicloalquilo, o alcarilo, o un alcoxilo de repetición o no repetitivo o alcohol alcoxilado donde la unidad alcoxi es C₂ – C₄, en la Fórmula (φ) al menos uno de los sustituyentes

R₄₈ y R₄₉ es H y el otro de R₄₈ y R₄₉ es H, un alquilo C₁ – C₂₄, cicloalquilo, o alcarilo, o un alcoxilo de repetición o no repetitivo o alcohol alcoxlado donde la unidad alcoxi es, C₂₋₄ y es al menos un contraión.

5 En una realización preferida, los compuestos de fórmula (1) se utilizan junto con un precursor de peróxido o peróxido y un activador de blanqueo que se selecciona del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, pentaacetilglucosa, octanoiloxibenzensulfonato de sodio, nonanoiloxibencenosulfonato de sodio, decanoiloxibenzenesulfonato de sodio, undecanoiloxibenzensulfonato de sodio, dodecanoiloxibenzensulfonato de sodio, ácido octanoiloxibenzóico, ácido nonanoiloxibenzóico, ácido decanoiloxibenzóico, ácido undecanoiloxibenzóico, ácido dodecanoiloxibenzóico, octanoiloxibenzeno, nonanoiloxibenceno, decanoiloxibencenosulfonato, undecanoiloxibenzeno y dodecanoiloxibenzeno. Los activadores pueden ser utilizados en una cantidad de hasta 12% en peso, preferiblemente 0.5 a 10% en peso con base en el peso total de la composición.

Como los compuestos de la invención se usan para el blanqueo de manchas o de suciedad en materiales textiles o vajillas en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un eliminador de manchas, e se incorporan típicamente en un detergente, limpieza o la composición blanqueadora que comprende

15 I) de 0 a 50% en peso, con base en el peso total de la composición, A) de al menos un surfactante aniónico y/o B) de un surfactante no iónico,

II) de 0 a 70% en peso, con base en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia constructora,

III) 1 a 99% en peso, con base en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o un activador de peróxido, O₂ y/o aire,

20 IV) E) al menos un compuesto de fórmula (1) según la reivindicación 1 a 5 en una cantidad que, en licor, da una concentración de 0.5 a 100 mg/litro de producto, cuando de 0.5 a 50 g/litro del detergente, limpieza, desinfección o agente de blanqueo se añaden al producto,

V) 0 a 20% en peso, con base en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y

VI) agua ad 100% en peso, con base en el peso total de la composición.

25 La composición puede contener también, opcionalmente agua, o un material de carga, tal como Na₂SO₄. La suma de los componentes i) a iv) y opcionalmente otros componentes se suma a 100%.

Todos los % en peso se basan en el peso total de la composición del detergente, de limpieza o de blanqueo.

El detergente, las composiciones de limpieza o de blanqueo puede ser cualquier tipo de limpieza industrial o doméstica o formulación de blanqueo.

30 Los detergentes pueden estar en estado sólido, líquido, gel o pasta. Los detergentes también pueden estar en forma de polvos o (super) polvos o gránulos compactos, en forma de comprimidos simples o de múltiples capas (chapas), en forma de barras de agente de lavado, bloques de agente de lavado, láminas de agente de lavado, pastas de agente de lavado o geles de agente de lavado, o en forma de polvos, pastas, geles o líquidos utilizados en cápsulas o en bolsas (sachets).

35 Cuando la composición se utiliza en un proceso de lavado la concentración de la H₂O₂ o su precursor, tal como perborato o percarbonato puede variar en el intervalo de 0.01 g/L a 15 g/L, preferiblemente 0.03 g/L a 8 g/L y más preferiblemente de 0.05 g/L a 2,5 g/L. Si se utiliza un activador adicional, el activador, como tetraacetiletilendiamina puede variar de 0.01 g/L a 5 g/L, preferiblemente de 0.015 g/L a 3 g/L, más preferiblemente de 0.015 g/L a 1 g/L. El compuesto de la fórmula (1) puede variar de 1 mmol/L a 1 mmol/L, preferiblemente de 3 mmol/L a 0.5 mmol/L, más preferiblemente de 5 mmol/L a 0,3 mmol/L.

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

Cuando las composiciones detergentes comprenden un componente A) y/o B), la cantidad del mismo es preferiblemente de 0.5 a 50% en peso, especialmente de 0.5 a 30% en peso.

Cuando la composición del detergente comprende un componente C), la cantidad del mismo es preferiblemente de 1% a 70% en peso, Especialmente de 1 a 50% en peso. Se da especial preferencia a una cantidad de 5-50% en peso y, especialmente, una cantidad de 10 a 50% en peso.

- 5 La composición del detergente puede ser, por ejemplo, un detergente de alta resistencia que contiene peróxido o un aditivo separado blanqueador, o un eliminador de manchas para ser aplicado directamente. Un aditivo de blanqueo se utiliza para eliminar las manchas de color sobre el sector textil en un licor separado antes de la ropa se lave con un detergente. Un aditivo de blanqueo también se puede utilizar en un licor junto con un detergente.

Los eliminadores de manchas pueden ser aplicados directamente al tejido en cuestión y se utilizan especialmente para el tratamiento previo en el caso de suciedad local densa.

- 10 El eliminador de manchas se puede aplicar en forma líquida, por un método de pulverización o en forma de una sustancia sólida, tal como un polvo especialmente como un gránulo.

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

- 15 Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en los radicales alquilo, alquil sulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en radical alquilo, alquil éter sulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y sales de ácidos grasos derivados de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el resto del alquilo. El número molar medio de unidades de óxido de etileno añadido a los sulfatos de éter de alquilo es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10. El catión en los tensoactivos aniónicos es de preferencia un catión de metal alcalino, especialmente sodio o de potasio, más especialmente de sodio. Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de fórmula $R_{19}\text{-CON}(R_{20})\text{CH}_2\text{COOM}_1$ en el que R_{19} es alquino $C_9 - C_{17}$ o alqueniloalquenilo $C_9 - C_{17}$, R_{20} es alquilo $C_1 - C_4$ y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.
- 20

- El surfactante no iónico B) puede ser, por ejemplo, un etoxilato de un alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático etoxilado $C_8 - C_{20}$ con un promedio de 1 a 20 mol de óxido de etileno por grupo alcohol. De preferencia es dado a alcoholes alifáticos primarios $C_{10} - C_{15}$ y secundarios etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Surfactantes no etoxilados no iónicos, por ejemplo alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida), se puede utilizar igualmente.
- 25

- La cantidad total de surfactantes aniónicos y no iónicos es preferiblemente de 3 a 50% en peso, especialmente de 5 a 40% en peso y más especialmente de 5 a 30% en peso. El límite inferior de los surfactantes de mayor preferencia es 5% en peso.
- 30

Como sustancia constructora C) entran en consideración, por ejemplo, fosfatos de metal alcalino, especialmente tripolifosfatos, carbonatos y carbonatos de hidrógeno, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, poli aminoalquilenos (alquilenfosfonatos) y mezclas de tales compuestos.

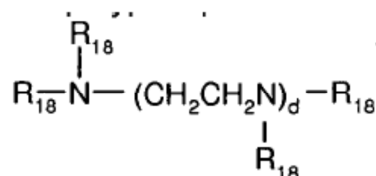
- 35 Los silicatos que son especialmente adecuados son las sales de sodio de silicatos laminares cristalinos de la fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ donde t es un número de 1,9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

- Entre los silicatos de aluminio, se da preferencia a los que están disponibles comercialmente bajo los nombres de Zeolita A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de tales componentes. Se prefiere especialmente la zeolita A. Entre los policarboxilatos, se da preferencia a polihidroxycarboxilatos, especialmente citratos y acrilatos, y también para sus copolímeros con anhídrido maléico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son: ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y disuccinato de etilendiamina ya sea en forma racémica o en forma enantioméricamente pura (S, S).
- 40

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

- 45 Los fosfonatos o poliaminoalquilenos (alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son las sales de metales alcalinos de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, nitrilotris (ácido metilfosfónico), ácido

etilendiaminotetrametilenfosfónico y ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, y también se prefieren sales de los mismos polifosfonatos y tienen la siguiente fórmula



en donde

- 5 R_{18} es $CH_2PO_3H_2$ o una sal soluble en agua del mismo y d es un entero de valor 0, 1, 2 o 3.

Son preferidos especialmente los polifosfonatos donde d es un número entero de valor 1.

Las composiciones pueden comprender, además de uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases ácido bis-triazinilamino-estilbendisulfónico, ácido bis-triazolilo-estilbendisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenil, α derivado bis-benzoxalil, bis-bencimidazolilo derivado o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

- 10 Las composiciones pueden comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos son, por ejemplo, la suciedad agentes de suspensión, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; reguladores de pH, por ejemplo silicatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo; reguladores de la espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar el secado por pulverización y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y agentes suavizantes tales como, por ejemplo, esmectita; agentes de blanqueo; pigmentos; y/o
- 15 agentes de tonificación. Estos constituyentes deben ser especialmente estables con cualquier agente blanqueador empleado.

Si la composición de detergente se usa en un lavavajillas automático también es común el uso de inhibidores de la corrosión de la plata. Tales agentes auxiliares se añaden en una cantidad total de 0.1 a 20% en peso, preferiblemente de 0.5-10% en peso, especialmente de 0.5-5% en peso, con base en el peso total de la formulación detergente.

- 20 Además, el detergente puede comprender también opcionalmente enzimas. Las enzimas se pueden añadir a los efectos de la eliminación de manchas. Las enzimas normalmente mejoran la acción en las manchas causadas por la proteína o almidón, tales como, por ejemplo, jugos, sangre, leche, hierba o de frutas. Las enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con celulosa y sus derivados y los hidrolizan para formar glucosa, celobiosa y cellooligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tiene el
- 25 efecto de mejorar el tacto suave del tejido. Ejemplos de enzimas habituales incluyen, pero no se limita a las siguientes: proteasas como se describe en US- B-6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32;

lipasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 33 a 46;

amilasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 47 a 56;

y celulasas como se describe en US-B-6 242 405, columna 14, líneas 57 a 64.

- 30 Proteasas de detergentes comercialmente disponibles, tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, SavinaseR, Kannase® y DURAZYM®, se venden, por ejemplo, por Novozymes A/S.

Amilasas de detergentes disponibles en el mercado, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, se venden por ejemplo, por Novozymes A/S.

- 35 Celulasas detergentes comercialmente disponibles, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, se venden, por ejemplo, por Novozymes A/S.

Lipasas de detergentes comercialmente disponibles, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, se venden, por ejemplo, por Novozymes A/S.

Mananastas adecuadas, tales como Mannanaway®, se venden por Novozymes A/S.

5 Además de productos de cuidado de ropa, en un detergentes para lavavajillas, especialmente en una composición utilizada en los lavavajillas automáticos se utilizan también comúnmente los siguientes enzimas: proteasas, amilasas, pululanastas, cutinasas y lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP®, Optimase® , Opticlean®, Maxacal®, MAXAPEM®, Esperase® y/o Savinase®, amilasas tales como Termamyl®, Amilasa-LT®, Maxamyl® y/o Duramyl®, lipasas tales como Lipolase®, Lipomax®, Luma-FAST y/o Lipozym®. Las enzimas que se pueden utilizar pueden, como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacionales WO 92/11347 y WO 94/23005, adsorberse en 10 vehículos y/o encapsular sustancias con el fin de protegerlos contra la inactivación prematura.

Están presentes en las formulaciones de limpieza preferiblemente en cantidades que no excedan 5% en peso, especialmente en cantidades de 0.1% en peso a 1,2% en peso.

15 Amilasas: Preferiblemente tienen una estabilidad mejorada en detergentes, especialmente una mejor estabilidad oxidativa se utilizan. Tales amilasas se ilustran de forma no limitativa por el siguiente: (a) una amilasa según el documento WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicado 03 de febrero 1994, como se ilustra adicionalmente por un mutante en el que se hace la sustitución, usando alanina o treonina (preferiblemente treonina), del residuo de metionina situado en la posición 197 de la alfa-amilasa de *B. licheniformis*, conocida como TERMAMYL®, o la variación de posición homóloga de una amilasa precursora similar, tal como *B. amiloliquefaciens*, *B. subtilis*, o *B. stearothermophilus*; amilasas (b) de estabilidad mejorada según lo descrito por Genencor International en un artículo titulado "Alfa-amilasas 20 oxidativamente resistentes" presentado en la 207ª Reunión Nacional de la Sociedad Americana de Química, de marzo 13-17 1994, por C. Mitchinson.

En ello se señaló que los blanqueadores en detergentes para lavavajillas automáticos inactivan las amilasas alfa, pero que amilasas de estabilidad oxidativa mejoradas han sido hechas por Genencor a partir de *B. licheniformis* NCIB8061. Cualquier otra amilasa de estabilidad oxidativa mejorada se puede utilizar.

25 Proteasas: Las enzimas proteasas están normalmente presentes en las realizaciones preferidas a niveles entre 0.001% en peso y 5% en peso. La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o preferiblemente de origen de microorganismos. Más preferida es la enzima proteolítica serina de origen bacteriano. Formas de enzimas purificadas o no purificadas se pueden utilizar.

30 Las enzimas proteolíticas producidas por mutantes modificados químicamente o genéticamente se incluyen por definición, como lo son cercanos a las variantes enzimáticas estructurales. Las enzimas proteolíticas comerciales adecuadas incluyen Alcalase®, Esperase®, Durazyme®, SavinaseR, Maxatase®, Maxacal®, y MAXAPEM® 15 (proteína de ingeniería Maxacal). Purafect® y subtilisina BPN y BPN 'también están comercialmente disponibles.

35 Cuando están presentes, las lipasas comprenden desde aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 0.01% en peso de las presentes composiciones y son opcionalmente combinadas con desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de un surfactante que tiene propiedades de dispersión del jabón de cal, tales como una N-óxido de alquildimetilamina o una sulfobetaína. Las lipasas adecuadas para uso en esta invención incluyen las de origen bacteriano, animal y fúngico, incluyendo los de mutantes modificados química o genéticamente. Al incorporar las lipasas a las presentes composiciones, su estabilidad y efectividad pueden en ciertos casos ser mejorada combinándolos con cantidades pequeñas (por ejemplo, menos de 0.5% en peso de la composición) de materiales 40 aceitosos pero no hidrolizantes.

Las enzimas, cuando se utilizan, pueden estar presentes en una cantidad total de 0.01 a 5% en peso, especialmente de 0.05 a 5% en peso y más especialmente de 0.1 a 4% en peso, con base en el peso total de la formulación detergente.

45 Si la formulación de detergente es una formulación de detergente para lavavajillas, más preferiblemente una formulación detergente para lavavajillas automáticos, entonces puede comprender también opcionalmente de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 8 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 6% en peso de un sistema estabilizador de enzimas. El sistema estabilizador de enzimas puede ser cualquier sistema estabilizador que sea compatible con la enzima detergente. Tal sistema puede ser proporcionado, inherentemente, por otras sustancias activas de formulación, o ser añadido por separado, por ejemplo, por el formulador o por un fabricante

de enzimas de detergente preparadas. Tales sistemas estabilizadores pueden, por ejemplo, comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos de cadena corta, ácidos borónicos, y mezclas de los mismos, y están diseñados para abordar diferentes problemas de estabilización dependiendo del tipo y forma física de la composición detergente.

- 5 Con el fin de mejorar la acción de blanqueo, las composiciones pueden, además de comprender los catalizadores descritos en el presente documento, comprender también fotocatalizadores acción que se basan en la generación de oxígeno singlete.

10 Otros aditivos preferidos para las composiciones son los agentes de fijación del tinte y/o polímeros que, durante el lavado de textiles, impiden manchas causadas por los tintes en la solución de licor que se han liberado de los textiles bajo las condiciones de lavado. Tales polímeros son preferiblemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o óxidos de N-polivinilpiridina, que pueden haber sido modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente los que tienen un peso molecular en el intervalo de 5000 a 60 000, más especialmente de 10 a 000 50 000. Tales polímeros se usan generalmente en una cantidad total de 0.01 a 5% en peso, especialmente de 0.05 a 5% en peso, más especialmente de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación detergente. Los polímeros preferidos son los mencionados en el documento WO-A-02/02865 (véase especialmente la página 1, último párrafo y página 2, primer párrafo) y aquellos en los documentos WO-A-04/05688.

15 Cuando la composición de detergente se usa como limpiador de superficies duras, especialmente cuando la composición se utiliza en formulaciones para lavavajillas automáticos, se ha descubierto a continuación, que es preferible evitar el uso de calcio para prevenir la precipitación de jabones como antiespumantes en las presentes composiciones, ya que tienden a depositarse sobre la vajilla. De hecho, los ésteres de fosfato no están completamente libres de tales problemas y el formulador generalmente elige para minimizar el contenido de antiespumantes que potencialmente se depositan en las presentes composiciones. Otros ejemplos de supresores de espuma son parafinas, combinaciones de parafina/o alcohol, o amidas de ácidos bis grasos.

20 Las formulaciones de detergentes para lavar platos, más formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos de preferencia en este documento también puede contener opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales pesados, tales como hidroxietildifosfonato (HEDP).

25 Más en general, los agentes quelantes adecuados para su uso aquí pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para su uso en este documento son la serie DEQUEST comercial, y quelantes de Nalco, Inc. Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietilendiami-aminotetraacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilendiaminotetraacetatos, dietilendiami-aminopentaacetatos y etanoldiglicinas, metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de los mismos y mezclas de los mismos.

30 Los aminofosfonatos también son adecuados para uso como agentes quelantes en las composiciones cuando se permiten al menos bajo niveles de fósforo total en las composiciones detergentes, e incluyen etilendiaminotetrakis (metilfosfonatos).

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

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

Un quelante biodegradable muy preferido para su uso en esta invención es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS").

40 Si se utilizan, estos agentes quelantes o secuestrantes de metales de transición selectivos comprenderán generalmente de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 1% en peso de las formulaciones detergentes para lavavajillas, preferentemente las formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos en el presente documento.

Las formulaciones de detergentes para lavavajillas, preferiblemente las formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos en el presente documento pueden contener adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, un polímero dispersante está típicamente a niveles en el intervalo de 0% en peso a aproximadamente 25% en

5 peso, preferiblemente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 8% en peso de la composición detergente. Los polímeros dispersantes son útiles para mejorar el rendimiento de rodaje de las presentes composiciones detergentes lavavajillas, especialmente en realizaciones de mayor pH, tales como aquellas en las que al lavar el pH excede de aproximadamente 9,5. Son particularmente preferidos los polímeros que inhiben la deposición de carbonato de calcio o silicato de magnesio en la vajilla.

10 Los polímeros adecuados son preferiblemente sales neutralizadas al menos parcialmente de metales alcalinos, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono-, di- o trietanolamónio) de ácidos policarboxílicos. El metal alcalino, especialmente sales de sodio son los más preferidos. Aunque el peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, preferiblemente es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000, más preferiblemente es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 250.000.

15 Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes adecuados, incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilomalónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato, tales como metil vinil éter, estireno, etileno, etc., es adecuada siempre que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente 50% en peso del polímero dispersante.

20 Pueden utilizarse también copolímeros de acrilamida y acrilato que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000, y un contenido de acrilamida de menos de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 20% en peso del polímero dispersante. Lo más indicado es un polímero dispersante que tenga un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 15% en peso, con base en el peso total del polímero.

Los polímeros dispersantes particularmente preferidos son copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Dichos copolímeros contienen como unidades monoméricas:

25 a) de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 80% en peso a alrededor de ácido acrílico 20% en peso o sus sales y

30 b) de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 80% en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tienen la general fórmula: $-(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c))_n-$ en el que las valencias aparentemente sin llenar están de hecho ocupadas por hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes R_a , R_b , R_c o, preferiblemente R_a o R_b , es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos; R_a o R_b puede ser un hidrógeno y R_c puede ser un hidrógeno o sal de metal alcalino. El más preferido es un monómero acrílico sustituido en el que R_a es metilo, R_b es hidrógeno y R_c es sodio.

35 Un polímero adecuado de bajo peso molecular poliacrilato dispersante tiene preferiblemente un peso molecular de menos de aproximadamente 15.000, preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, más preferiblemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000. El copolímero de poliacrilato más preferido para uso en esta invención tiene un peso molecular de aproximadamente 3.500 y es la forma totalmente neutralizada del polímero que comprende aproximadamente de ácido acrílico 70% en peso y ácido metacrílico sobre 30% en peso. Otros polímeros dispersantes útiles en la presente invención incluyen los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 30.000.

40 Sin embargo, otros polímeros dispersantes útiles en esta invención incluyen los ésteres de sulfato de celulosa tales como sulfato de acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa y sulfato de hidroxipropilcelulosa. Sulfato de celulosa sódico es el polímero más preferido de este grupo. Otros polímeros dispersantes adecuados son los polisacáridos carboxilados, particularmente almidones, celulosas y alginatos. Sin embargo, otro grupo de dispersantes aceptables son polímeros dispersantes orgánicos, tales como el poliaspartato.

45 Dependiendo de si se requiere un mayor o menor grado de compacidad, también pueden estar presentes materiales de relleno en las formulaciones de detergentes instantáneos para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos. Estos incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato de sodio, sulfato de potasio, etc., en cantidades de hasta aproximadamente 70% en peso, preferiblemente de 0.1% en peso a aproximadamente 40% en peso de las formulaciones detergentes para lavavajillas, preferiblemente formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos. La carga preferida es sulfato sódico, especialmente en buenas calidades que
50 tienen en la mayoría de los bajos niveles de impurezas trazas.

5 El sulfato de sodio que se utiliza aquí preferiblemente tiene una pureza suficiente para garantizar que es no reactivo con lejía; puede también ser tratado con niveles bajos de secuestrantes, tales como fosfonatos o EDDS en forma de sal de magnesio. Téngase en cuenta que las preferencias, en términos de pureza suficiente para evitar la descomposición de la lejía, se aplican también a componentes originales de ingredientes de ajuste del pH, incluyendo específicamente cualquier silicato usado en la presente invención.

10 Los disolventes orgánicos que se pueden utilizar en las formulaciones de limpieza, especialmente cuando estos últimos son en forma líquida o en forma de pasta, incluyen alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, especialmente etilenglicol y propilenglicol, y mezclas de los mismos, y los éteres derivables de la mencionada clases de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en las formulaciones de limpieza preferiblemente en cantidades que no excedan de 20% en peso, especialmente en cantidades de un 1% en peso a 15% en peso.

15 Muchas formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferentemente las formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos serán reguladas, es decir, son relativamente resistentes a la caída del pH en presencia de manchas ácidas. Sin embargo, otras composiciones de este documento pueden tener una capacidad reguladora excepcionalmente baja, o pueden ser sustancialmente no reguladas. Las técnicas para controlar o variar el pH a niveles de uso recomendados más generalmente incluyen el uso no solo de reguladores, sino también álcalis adicionales, ácidos, sistemas de salto de pH, recipientes de dos compartimentos, etc., y son bien conocidas por los expertos en la técnica. Ciertas formulaciones de detergente para lavar platos, más formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos, preferiblemente comprenden un componente de ajuste del pH seleccionado de sales inorgánicas alcalinas
20 solubles en agua y mejoradores orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes de ajuste del pH se seleccionan de manera que cuando la formulación detergente para lavavajillas, más preferiblemente la formulación de detergente para lavavajillas automático se disuelve en agua a una concentración de 1.000-5.000 ppm, el pH permanece en el intervalo de por encima de aproximadamente 8, preferiblemente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11. El componente sin fosfato preferido de ajuste del pH puede ser seleccionado del grupo que consiste en:

25 (I) carbonato o sesquicarbonato de sodio;

(II) Silicato de sodio, silicato de sodio hidratado que tiene preferiblemente $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, y mezclas de los mismos con cantidades limitadas de metasilicato sódico;

(III) citrato de sodio;

(IV) ácido cítrico;

30 (V) bicarbonato de sodio;

(VI) borato sódico, preferiblemente bórax;

(VII) hidróxido de sodio; y

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

35 Las caracterizaciones preferidas contienen bajos niveles de silicato (es decir, de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 10% en peso de SiO_2). Ejemplos ilustrativos de sistemas de componentes de ajuste del pH altamente preferidos de este tipo especializado son mezclas binarias de gránulos de citrato de sodio con carbonato sódico anhidro, y mezclas de tres componentes de gránulos de citrato de sodio de trihidrato, ácido cítrico monohidrato y carbonato sódico anhidro.

40 La cantidad del componente de ajuste del pH en composiciones utilizadas para lavado automático de vajillas es preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso de la composición. En una realización preferida, el componente de ajuste del pH está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso.

45 Para las composiciones en el presente documento que tienen un pH entre aproximadamente 9,5 y aproximadamente 11 en la solución inicial de lavado, se prefieren particularmente en las formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos las caracterizaciones comprenden, en peso para las formulaciones para detergentes para lavavajillas

5 automáticos; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 20% en peso, de citrato sódico; con aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 7% en peso a 25% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente el 20% en peso de carbonato de sodio.

10 El sistema esencial de ajuste del pH se puede complementar (es decir, para mejorar la captura de carbono en agua dura) por otras sales mejoradoras de la detergencia opcionales, con selección de adyuvantes de la detergencia no fosfatados conocidos en la técnica, que incluyen los diversos, boratos, hidroxisulfonatos, poliacetatos, y policarboxilatos de metales alcalinos, amonio o de amonio sustituido solubles en agua. Los preferidos son los metales alcalinos, especialmente sodio y las sales de tales materiales. Constructores orgánicos no fosforados solubles en agua
15 alternativos pueden ser utilizados por sus propiedades secuestrantes. Ejemplos de constructores de poliacetato y policarboxilato son sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido del ácido etilendiaminotetraacético; ácido nitrilotriacético, ácido tartrato monosuccínico, ácido tartrato disuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido carboximetoxisuccínico, ácido melítico y sales de bencenopolicarboxilato de sodio. Otros compuestos biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados de ácido asparagínico, como Baypure CX.

20 Las formulaciones de detergentes pueden tomar una variedad de formas físicas tales como, por ejemplo, gránulos de polvo, tabletas, gel y líquido. Ejemplos de los mismos incluyen, entre otras cosas, polvos detergentes de alto rendimiento convencionales, polvos detergentes super compactos de alto rendimiento y las tabletas. Una forma física importante es la llamada forma granular concentrada, que se añade a una lavadora.

25 También importantes son los llamados detergentes compactos o supercompactos. En el campo de la fabricación de detergentes, hay una tendencia hacia la producción de tales detergentes que contienen una mayor cantidad de sustancias activas. Con el fin de minimizar el consumo de energía durante el procedimiento de lavado, se necesitan detergentes compactos o supercompactos para actuar con eficacia a bajas temperaturas de lavado, por ejemplo por debajo de 40 ° C, o incluso a temperatura ambiente (25 ° C). Tales detergentes normalmente contienen únicamente pequeñas cantidades de materiales de carga o de sustancias, tales como sulfato de sodio o cloruro de sodio, que se requieren para la fabricación de detergentes. La cantidad total de tales sustancias es normalmente de 0 a 10% en peso, especialmente de 0 a 5% en peso,

30 más especialmente de 0 a 1% en peso, con base en el peso total de la formulación detergente. Tales (súper)detergentes compactos por lo general tienen una densidad aparente de 650 a 1000 g/l, especialmente desde 700 hasta 1000 g/l y más especialmente 750 a 1000 g/l.

Las formulaciones de detergentes también pueden estar en forma de tabletas. Las ventajas de las tabletas residen en la facilidad de dispensación y comodidad en el manejo. Las tabletas son la forma más compacta de la formulación de detergente sólido y por lo general tienen una densidad volumétrica de, por ejemplo, de 0.9 a 1.3 g/litro.

35 Para lograr una rápida disolución, tales tabletas contienen generalmente ayudas especiales de disolución:

- Carbonato/hidrógeno carbonato/ácido cítrico como efervescentes;
- disgregantes, tales como celulosa, carboximetil celulosa o poli(N-vinilpirrolidona) reticulada;
- Materiales de disolución rápida, tales como acetatos de sodio (potasio), citratos de sodio (potasio);
- Disolución rápida, agentes de recubrimiento rígidos solubles en agua, tales como ácidos dicarboxílicos. Las tabletas
40 también pueden comprender combinaciones de tales coadyuvantes de disolución.

45 La formulación detergente también puede estar en la forma de un líquido acuoso que contiene de 5% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 35% en peso, de agua o en la forma de un líquido no acuoso que contiene no más de 5% en peso, preferiblemente de 0% en peso a 1% en peso de agua. Las formulaciones de detergentes líquidas no acuosas pueden comprender otros disolventes como portadores: alcoholes primarios o secundarios de peso molecular bajo son adecuados para ese propósito, por ejemplo metanol, etanol, propanol e isopropanol. El surfactante solubilizante usado es preferiblemente un alcohol monohidroxilado but-poliol, tales como los que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol). Tales vehículos se utilizan generalmente en una cantidad total de desde 5% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 10%

en peso a 50% en peso, con base en el peso total de la formulación detergente. Las formulaciones detergentes pueden también utilizarse en forma llamada "dosis unitaria líquida".

Otra formulación preferida para un detergente es un gránulo que comprende:

- 5 a) 1 a 99% en peso, con base en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (1) como se describe anteriormente y de al menos un peróxido,
- b) 1 a 99% en peso, con base en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,
- c) 0 a 20% en peso, con base en el peso total del gránulo, de al menos un material de encapsulación,
- d) 0 a 20% en peso, con base en el peso total del gránulo, de al menos otro aditivo y
- e) 0 a 20% en peso con base en el peso total del gránulo, de agua.

- 10 Los gránulos comprenden un polímero orgánico soluble en agua como aglutinante. Tales polímeros pueden ser utilizados solos o en forma de mezclas de dos o más polímeros.

Polímeros solubles en agua que entran en consideración son, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliácridatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridina-N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona de cadena larga α -olefinas, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli (vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilatos), copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilacrilamidas, copolímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y dimetilaminoetil metacrilatos, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio. terpolímeros caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcoholes de polivinilo, acetato de polivinilo, acetato de polivinilo hidrolizados, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados, y también la polimerización mixta de los productos de los polímeros mencionados.

De los polímeros orgánicos, se da preferencia especial a los polietilenglicoles, carboximetilcelulosa, poli acrilamidas, alcoholes de polivinilo, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliácridatos, copolímeros de etilacrilato con metacrilato y ácido metacrílico, y polymatacrlatos.

Los materiales encapsulantes incluyen especialmente polímeros y ceras solubles en agua y dispersables en agua De estos

30 materiales, se da preferencia a los polietilenglicoles, poliamidas, poliacrilamidas, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidones, gelatina, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliácridatos, parafinas, ácidos grasos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y polimetacrilatos.

Otros aditivos (d) que entran en consideración son, por ejemplo, agentes humectantes, eliminadores de polvo, al agua colorantes insolubles o solubles en agua o pigmentos, y también aceleradores de disolución, abrillantadores ópticos y agentes secuestrantes. Ejemplos que ya se han dado anteriormente.

Los compuestos de fórmula (1) son útiles en un proceso para el blanqueo de manchas o de suciedad en los materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un eliminador de manchas y para la limpieza de superficies duras que comprende poner en contacto un material textil o un material de superficie dura en un medio acuoso, un compuesto de fórmula (1) como se describe anteriormente y un peróxido o un precursor de peróxido o O_2 y o aire.

Los compuestos de fórmula (1) se pueden usar como un catalizador para reacciones de oxidación.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (1) se utilizan como catalizadores, junto con peróxido o un precursor de peróxido, O₂ y/o aire para el blanqueo de manchas o de suciedad en los materiales textiles en el contexto de un proceso de lavado o por la aplicación directa de un eliminador de manchas; para la limpieza de superficies duras.

5 En una realización específica de un activador de blanqueo adicional se utiliza junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido o O₂ y o aire.

En otra realización específica un agente quelante de metales (secuestrante) se usa junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido o O₂ y o aire.

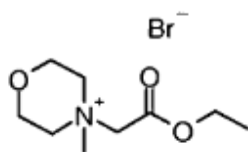
En muchos casos, el activador de blanqueo y el agente quelante de metales (secuestrante) se utilizan junto con el compuesto de fórmula (1) y un peróxido o un precursor de peróxido o O₂ y o aire

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

A) Ejemplos de síntesis

Ejemplo A2

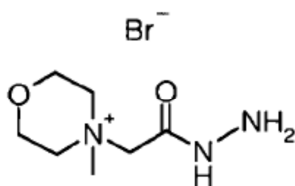
(Compuesto 1 B, precursor)



15 Bromuro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetato de etilo. El compuesto indicado se sintetizó como se describe en Koumoto, Kazuya; Ochiai, Hirofumi; Sugimoto, Naoki Tetrahedron 2007, 64, 168.

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

(Compuesto 1C, precursor)



20

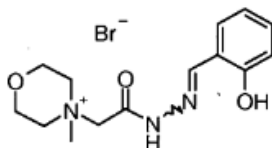
Bromuro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetohidazida

24,1 g (0.09 mol) de compuesto 1B se agitó con 100 ml de etanol. 7,7 g (0.15 mol) de monohidrato de hidrazina se añaden gota a gota a temperatura ambiente. 5 min después del final de la adición, se inicia la formación de un precipitado sólido de color blanco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. El sólido se filtró entonces rápidamente y se secó para dar 18,2 g de Compuesto 1C.

25

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

Compuesto 101B

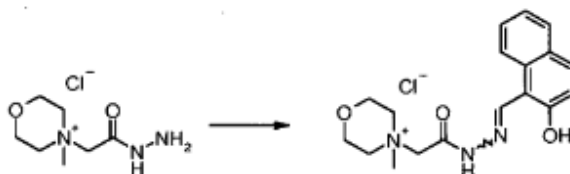


Bromuro de N-[(2-hidroxifenil) metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida:

- 5 17,8 g (0.07 mol) de compuesto 1C se agitó con 100 ml de etanol, se añadieron 8,7 g (0.07 moles) de salicilaldehído gota a gota a temperatura ambiente. Se obtiene una suspensión espesa de color blanco y se agita a temperatura ambiente durante la noche. El sólido se filtró entonces y se secó para dar 23,4 g de un sólido blanco como una mezcla de dos isómeros del compuesto 101B.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO), δ [ppm]: 3,45 (s, 3H), 3,64-3,87 (m, 4H), 3,94-4,06 (m, 4H), 4,54 y 4,95 (2 s, 1 H), 6,85-6,95 (m, 2H), 7,25 -7,34 (m, 1 H), 7,62 y 7,80 (2 dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7,8$ Hz y $J_1 = 1,5$ Hz, $J_2 = 7,8$ Hz, 1 H), 8,39 y 8,56 (2s, 1 H), 10.08 y 10,75 (amplio 2S, 1 H), 11.95 y 12.51 (amplio 2S, 1 H).

10 Compuesto 102



Lit. previamente preparado

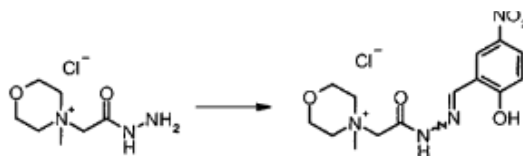
Compuesto 102

- 15 Cloruro de N-(2-hidroxil-1-naftil) metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida: 2-hidroxil naftaldehído (98%; 5,08 g, 0.0289mol) se añade a 25 ° C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5,77 g, 0.0275mol; preparado de acuerdo con US3398147) en etanol (50 ml) y la suspensión resultante se agitó a continuación a 25 ° C (durante la noche) y 50 ° C (una hora). La mezcla de reacción se filtra, la torta de filtro se resuspendió en etanol fresco (70 ml) y la suspensión resultante se calentó a reflujo (una hora). Se calentó (45°C) se filtró y secó de la torta de filtración para proporcionar el compuesto indicado (7,1 g). Un sólido Amarillo beige;

- 20 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]: 3,48 (s) y 3,50 (s; 3H), 3,65-3,88 (m, 4H), 3,97-4,08 (m, 4H), 4,62 (s) y 5,03 (s; 2H), 7,25 a 7,27 (m, d-like) y 7,31-7,33 (m, d-similares; 1 H), 7,37-7,43 (m, 1 H), 7,57-7,62 (m, 1 H), 7,85-7,87 (M, parecido a d), 7,89-7,91 (m, parecido a d) y 7,94-7,96 (m, parecido a d; 2H), 8,41-8,43 (m, parecido a d) a 8,80-8,82 (m, d -como; 1H), 8,96 (s) y 9,47 (s; 1H), 10,84 (s ancho), 12,07 (s ancho), 12,16 (s ancho) y 13,54 (s ancho; 2H); LC/MS (Pos. ESI), zona% (m/z): 98,6 (328,2); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3$: 328;

El Análisis elemental (para Cl solamente) encontró un 9,4%; calc. para $\text{C}_{18}\text{ClH}_{22}\text{N}_3\text{O}_3$: 9,7%.

25 Compuesto 103



Lit. previamente preparado

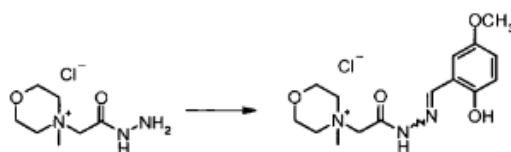
Compuesto 103

5 Cloruro de N-(2-hidroxi-5-nitro-fenil)metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida: 2-Hidroxi-5-nitrobenzaldehído (99%; 5,0 g, 0.0296mol) se añade a 25 ° C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5.91g, 0.0282mol; preparado de acuerdo con US3398147) en etanol (50 ml) y la suspensión resultante se agitó posteriormente a 25°C (durante la noche) y 5°C (15 minutos). La mezcla de reacción se filtra y se seca la torta del filtro para proporcionar el compuesto indicado (9,9 g). Sólido de color beige;

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ [ppm]: 3,45 (s, 3H), 3,62-3,85 (m, 4H), 3,95-4,06 (m, 4H), 4,59 (s) y 5,01 (s; 2H), 7,21 (d, J = 9,1 Hz) y 7,26 (d, J = 9,1 Hz; 1H), 8,19 (dd, J = 9,1 y 2,9 Hz, 1H), 8,42 (s), 8,57 (d, J = 2,9 Hz), 8,59 (d, J = 2,9 Hz) y 8,67 (s; 2H), 12,11 (s ancho), 12,19 (s ancho) y 13,26 (s ancho; 2H); LC/MS (Pos. ESI), zona% (m/z): encontró 99,0 (323,2); calc. para C₁₄H₁₉N₄O₅: 323;

10 El Análisis elemental (para Cl solamente): encontró un 9,5%; calc. para C₁₄ClH₁₉N₄O₅: 9,9%.

Compuesto 104



Lit. previamente preparado

Compuesto 104

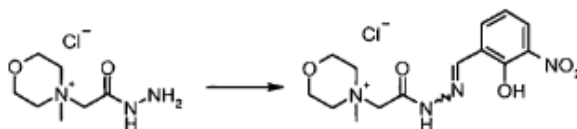
15 Cloruro de N-(2-hidroxi-5-metoxi-fenil) metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida: 2-Hidroxi-5-metoxibenaldehído (98%; 4,74 g, 0.0305mol) se añade mediante una jeringa, dentro de los dos minutos a 25°C a una suspensión agitada de 2-(cloruro de acetohidrazida 4-metilmorfolin-4-io-4-il) (6,1 g, 0.0291 mol; preparada de acuerdo como indica US3398147) en etanol (50 ml), dando como resultado la formación de un precipitado voluminoso. La mezcla de reacción se diluye con etanol (20 ml) y posteriormente se agitó a 50 ° C (una hora) y 25 ° C (durante la noche). La filtración y el secado de la torta de filtración proporciona el compuesto indicado (9.38g). Un sólido de color amarillento;

20 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ [ppm]: 3,44 (s, 3H), 3,61-3,62 (m, 1H), 3,69-3,74 (m, 2H), 3,72 (s) y 3,73 (s; 3H), 3,79-3,85 (m, 1 H), 3,95-4,05 (m, 4H), 4,58 (s ancho) y 4,95 (s; 2H), 6,88-6,94 (m; 2H), 7.15 hasta 7.16 (m, d-como) y 7.305-7.310 (m, parecido a d; 1H), 8,37 (s) y 8,59 (s, 1H), 9,78-9,79 (m, parecido a d), 10,31 (s), 12,00 (s) y 13.08-13.13 (m, parecido a d; 2H);

LC/MS (Pos. ESI), zona% (m/z): 100.0 encontrado (308,2); calc. para C₁₅H₂₂N₃O₄: 308;

25 El Análisis elemental (para Cl solamente): encontró un 10.1%; calc. para C₁₅ClH₂₂N₃O₄: 10,3%.

Compuesto 105



Lit. previamente preparado

Compuesto 105

30 Cloruro de N-(2-hidroxi-3-nitro-fenil) metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il) acetamida: 2-Hidroxi-3-nitrobenaldehído (4,9 g, 0.0287mol 98%) se añade a 25°C a una suspensión agitada de cloruro de 2-(4-metilmorfolin-4-io-4-il)acetohidrazida (5.73g, 0.0273mol; preparado de acuerdo con US3398147) en etanol (50 ml). La mezcla de reacción se lleva a 50°C, se diluyó con etanol (20 ml), se agitó durante dos horas a 50 ° C, se enfrió a 10°C y se filtró. La torta de

filtración se disuelve en metanol a reflujo (400 ml), se filtró y el filtrado caliente claro se dejó enfriar. El precipitado resultante se separa y se secó para dar el compuesto indicado (7,8 g). un sólido amarillo;

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), delta [ppm]: 3,36 (s ancho, 1H), 3,45 (s) y 3,46 (s; 3H), 3,62-3,68 (m, 1 H), 3,70-3,76 (m, 2H), 3,80-3,86 (m, 1H), 3,95-4,05 (m, 4H), 4,66 (s) y 5,00 (s; 2H), 7,12-7,18 (m, q-como, 1H), 7,97-8,00 (m, dD-like), 8.2 hasta 8.5 (m, dD-like), 8.7 hasta 8.9 (m, dD-like) y 8.20 hasta 8.22 (m, dd-similares; 2H), 8,50 (s) y 8,74 (s; 1H), 12,29 (S, 1 H);

LC/MS (Pos. ESI), zona% (m/z): 100.0 encontrado (323,2); calc. para C₁₄H₁₉N₄O₅: 323;

El Análisis elemental (para Cl solamente): encontró un 9,0%; calc. para C₁₄ClH₁₉N₄O₅: 9,9%.

B) Ejemplos de aplicación (detergente que contiene fosfato)

10 Ejemplo de aplicación B1_ (blanqueo con peróxido, rendimiento con TAED): 50 g de tejido de algodón blanco y 0.5 g cada BC01, BC03 (manchas de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella roja) sobre tejido de algodón se tratan de 250 ml de solución de licor. El licor contiene AATCC detergente estándar, detergente normal en una concentración de 4,7 g/l, y 0,66 g/l de percarbonato de sodio (SPC), 144 mg/l de TAED, 43 mg HEDP, pH 10.1, agua del grifo. La concentración de los diferentes compuestos es 20 mmol/l.

15 La referencia contiene SPC + TAED como sistema de blanqueo.

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 30°C. Para la evaluación de los resultados de blanqueo, se determina espectrofotométricamente el aumento de la DY ligereza (diferencia de luminosidad de acuerdo con CIE) de las manchas provocadas por el tratamiento. Cuanto mayor sea el valor DY, mejor será el rendimiento de blanqueo.

	BC01	BC02	BC03	CS12
Referencia	8.5	6.9	9.0	46.0
Referencia + Comp. 102	12.1	8.8	15.1	47.0
Referencia + Comp. 103	10.2	7.5	10.6	47.1
Referencia + Comp. 104	10.0	7.1	10.1	45.9
Referencia + Comp. 105	9.6	7.0	10.6	48.2

20

Ejemplo de aplicación B2, otros compuestos (blanqueo con peróxido, rendimiento sin TAED)

50 g de tejido de algodón blanco y 0.5 g cada BC01, BC03 (manchas de té), BC02 (mancha de café), CS12 (mancha de grosella roja) sobre tejido de algodón son tratados en 250 ml de solución de licor. El licor contiene detergente base de la UE en una concentración de 4,7 g/l, y 0,66 g/l percarbonato de sodio (SPC), 43 mg HEDP, pH 10,2, agua del grifo. La concentración de los diferentes compuestos es 20 mmol/l.

25

La referencia contiene SPC como sistema de blanqueo.

El proceso de lavado se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 60 minutos a 40°C. Para la evaluación de los resultados de blanqueo, se determina espectrofotométricamente el aumento de la DY ligereza (diferencia de luminosidad de acuerdo con CIE) de las manchas provocadas por el tratamiento. Cuanto mayor sea el valor DY, mejor será el rendimiento de blanqueo.

30

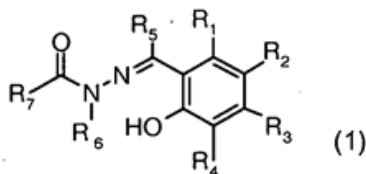
	BC01	BC02	BC03	CS12
Referencia	8.1	6.1	8.2	43.4
Referencia + Comp. 102	11.7	8.9	15.4	47.8

ES 2 576 504 T3

	BC01	BC02	BC03	CS12
Referencia + Comp. 104	10.7	7.8	12.8	46.1

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (1)



en donde

5 R₁, R₂, R₃, R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆ no sustituido o sustituido, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido, en el que los sustituyentes para los radicales se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ – C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di- alquilamino C₁ – C₄ o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; N-naftilamino, en el que los grupos amino pueden ser cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

o

R₁, R₂, R₃, R₄, independientemente uno de otro son OR₁₁, NR₁₁R₁₂, NO₂ o halógeno;

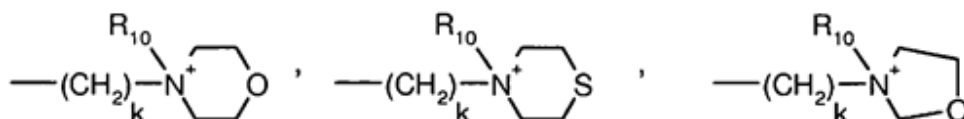
o

15 R₁ y R₂, R₂ y R₃ o R₃ y R₄ están unidos entre sí para formar 1, 2 o 3 carbocíclicos o heterocíclicos anillos, que pueden estar interrumpidos por uno o más -O-, -S- o -NR₁₃- y que pueden estar condensados adicionalmente con otros anillos aromáticos y/o que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ – C₆.

20 R₅ denota hidrógeno, alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆ no sustituido o sustituido, fenilo no sustituido o sustituido, o heteroarilo no sustituido o sustituido; en donde los sustituyentes para los radicales se seleccionan del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄; C₁-C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di-C₁-C₄ alquilamino no sustituido o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; naftilamino N- en el que los grupos amino pueden ser cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

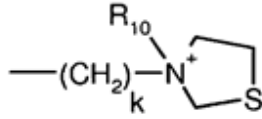
25 R₆ denota hidrógeno, alquilo C₁ – C₂₈ alcoxi C₁-C₂₈, alqueno C₂ – C₂₈, alquino C₂ – C₂₂, cicloalquilo C₃ – C₁₂, cicloalqueno C₃ – C₁₂, aralquilo C₇ – C₉, heteroalquilo C₃ – C₂₀, cicloheteroalquilo C₃ – C₁₂, heteroaralquilo C₅ – C₁₆, fenilo no sustituido o sustituido o naftilo, o heteroarilo no sustituido o sustituido; en donde los sustituyentes para los radicales se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ – C₄; hidroxilo; sulfo; sulfato; halógeno; ciano; nitro; carboxi; aminado; N-mono- o N, N-di-C₁-C₄ alquilamino no sustituido o sustituido con hidroxilo en el fragmento alquilo; N-fenilamino; amino N-naftilo en el que los grupos amino pueden ser cuaternarios; fenilo; fenoxi o naftiloxi;

R₇ es un grupo



30

o



en donde

cada grupo con un anión A⁻;

k es un número entero de 1 a 4;

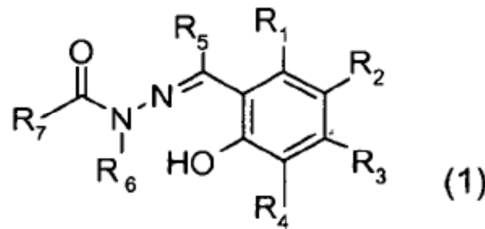
5 A⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁₀ denota hidrógeno, alquilo C₁-C₂₈, alquenilo C₂-C₂₈, alquinilo C₂-C₂₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquenilo C₃-C₁₂, aralquilo C₇-C₉, heteroalquilo C₃-C₂₀, cicloheteroalquilo C₃-C₁₂, heteroaralquilo C₅-C₁₆;

R₁₁, R₁₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo; o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo de 5 miembros-o 6 que puede contener un átomo adicional de N, O o S.

10 R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈; con la condición de que se excluye (N-[(2-hidroxifenil) metilnamino] -2-(4-metilmorfolin-4-ilo-4-il) acetamida cloruro

2. Un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1



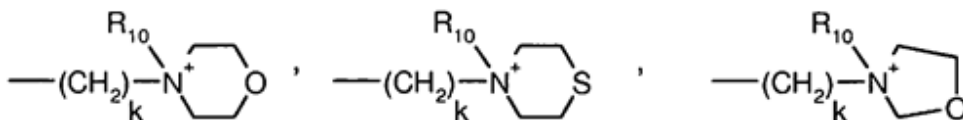
15 en donde

R₁, R₂, R₃, R₄; Independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, halógeno, OR₁₁ o NR₁₁R₁₂;

R₅ Denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

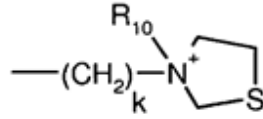
R₆ Denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈

R₇ es un grupo



20

o



cada grupo con un anión A⁻:

K es un número entero de 1 a 4;

A⁻ es Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻ PF₆⁻;

5 R₁₀ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

R₁₁, R₁₂ independientemente son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o fenilo;

R₁₃ denota hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

3. Un compuesto de formula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2

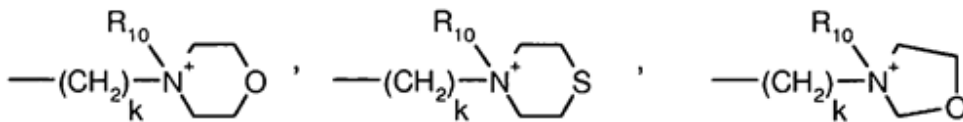
en donde

10 R₁, R₂, R₃, R₄ Independientemente uno de otro son hidrógeno, OH, metoxi, halógeno o metilo.

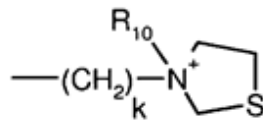
R₅ Denota hidrógeno o metilo

R₆ Denota hidrógeno o metilo

R₇ Es un grupo



15 o



cada grupo con un anión A⁻

K es un número entero de 1 a 2;

A⁻ es un Cl⁻, , Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻; o PF₆⁻

20 R₁₀ Denota hidrógeno o un alquilo C₁ - C₄.

4. Un compuesto de formula (1) de acuerdo con alguna reivindicación precedente.

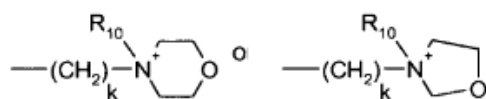
en donde

R₁, R₂, R₃, R₄ Independientemente uno de otro son hidrógeno, OH o metilo.

R₅ Denota hidrógeno

R₆ Denota hidrógeno

5 R₇ Es un grupo



cada grupo con un anión A⁻

K es 1;

A⁻ es un Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻; o PF₆⁻

10 R₁₀ Denota un metilo

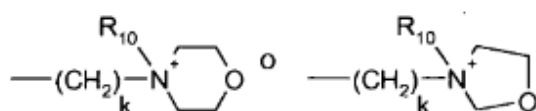
5. Un compuesto de formula (1) de acuerdo con alguna reivindicación precedente en donde

R₁, R₂, R₃, R₄ son hidrógeno,

R₅ denota hidrógeno

R₆ denota hidrógeno

15 R₇ es un grupo



cada grupo con un anión A⁻

K es 1;

A⁻ es un Cl⁻ o Br⁻

20 R₁₀ denota un metilo