

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 319**

51 Int. Cl.:

C07C 225/10	(2006.01)	C11D 7/32	(2006.01)
C11D 3/39	(2006.01)	C11D 7/34	(2006.01)
C07D 223/04	(2006.01)	D06L 4/12	(2007.01)
C07C 317/32	(2006.01)		
C07C 225/06	(2006.01)		
C07C 225/22	(2006.01)		
C07C 323/32	(2006.01)		
C07C 381/12	(2006.01)		
C11D 3/30	(2006.01)		
C11D 3/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011 PCT/EP2011/060367**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12000846**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11727167 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2585431**

54 Título: **Composición blanqueadora libre de metales**

30 Prioridad:

28.06.2010 EP 10167513
28.06.2010 US 358965 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FREY, MARKUS;
ROHWER, HAUKE;
WENDEBORN, FRÉDÉRIQUE y
HAZENKAMP, MENNO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 651 319 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

Composición blanqueadora libre de metales

5 La presente invención se relaciona con el uso de una composición que comprende α -aminocetonas específicas, H_2O_2 , un precursor de H_2O_2 o un perácido y, opcionalmente, un activador como una mezcla blanqueadora para materiales textiles o vajilla, ya sea manualmente o en un lavarropas o lavavajillas automático. Aspectos adicionales de la invención se refieren a una composición que comprende α -aminocetonas específicas y H_2O_2 , un precursor de H_2O_2 o un perácido y un proceso para el blanqueado de manchas o de la suciedad de textiles o vajilla en el contexto de un proceso de lavado ya sea manual o en un lavarropas o lavavajillas automático. Otros aspectos de la invención se refieren a formulaciones de detergente que comprenden dicha composición y compuestos nuevos.

10 Se han utilizado por mucho tiempo agentes blanqueadores que contienen peróxido en los procesos de lavado y limpieza. Tienen una acción excelente a una temperatura del licor de $90^\circ C$ y superior, pero su desempeño disminuye notablemente con temperaturas más bajas. Es un hecho conocido que algunos metales de transición agregados en la forma de sales adecuadas, y compuestos de coordinación que contienen dichos cationes activan el H_2O_2 . De esa manera es posible aumentar el efecto blanqueador, que no es satisfactorio temperaturas más bajas, del H_2O_2 o de sus precursores que liberan H_2O_2 y de otros compuestos peroxi. En este sentido, a los fines prácticos son especialmente importantes las combinaciones de iones de metales de transición y sus ligandos que permitan activar el peróxido con una tendencia manifiesta hacia la oxidación con relación a los sustratos y no solo como una desprotonación tipo catalasa. Esta última activación, que en el presente caso tiende a ser bastante indeseable, hasta podría afectar los efectos blanqueadores, que son inadecuados a temperaturas bajas, del H_2O_2 y sus derivados.

15 En términos de la activación del H_2O_2 que presenta una acción blanqueadora efectiva, actualmente se considera que son especialmente eficaces las variantes mononucleares y polinucleares de los complejos de manganeso que tienen varios ligandos, en especial 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano y opcionalmente ligandos que contienen puentes de oxígeno. Dichos catalizadores son adecuadamente estables en condiciones prácticas y, al incluir Mn^{n+} , contienen un catión metálico ecológicamente aceptable pero, desafortunadamente, su uso está asociado con daños considerables a colorantes y fibras.

20 Otra posibilidad bien conocida para mejorar el efecto blanqueador a una temperatura más baja es el uso de activadores de blanqueo junto con precursores de H_2O_2 . Los activadores de blanqueo típicos son tetraacetiletilendiamina, pentaacetilglucosa, octanoiloxibencensulfonato de sodio, nonanoiloxibencensulfonato de sodio, decanoiloxibencensulfonato de sodio, undecanoiloxibencensulfonato de sodio, dodecanoiloxibencensulfonato de sodio, ácido octanoiloxibenzoico, ácido nonanoiloxibenzoico, ácido decanoiloxibenzoico, ácido undecanoiloxibenzoico, ácido dodecanoiloxibenzoico, octanoiloxibenceno, nonanoiloxibenceno, decanoiloxibenceno, undecanoiloxibenceno y dodecanoiloxibenceno.

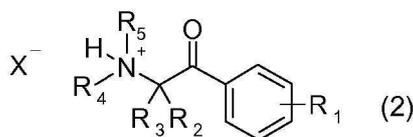
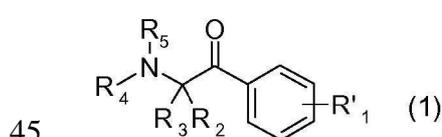
25 Recientemente se ha sugerido, en WO 2008/014965, utilizar derivados de dialquilaminoacetona, o sales de los mismos, como activadores de blanqueo junto con compuestos peroxi inorgánicos, en especial peroximonosulfato (Oxone[®], Caroot[®]) en lugar de los activadores de blanqueo clásicos descritos previamente.

30 El objeto de la presente invención consiste en mejorar adicionalmente el proceso de blanqueo y extender la eficacia del blanqueado a valores de pH mayores. Sorprendentemente se ha encontrado que α -aminocetonas específicas, H_2O_2 , un precursor de H_2O_2 o un perácido y, opcionalmente, un activador conocido proporcionan una composición blanqueadora altamente eficiente. Dado que la presente composición blanqueadora está libre de complejos de metales, no se producen daños apreciables en las fibras, al tiempo que mejora considerablemente la acción de los compuestos de peróxido en los campos de aplicación más variados.

Un aspecto de la invención es el uso de una composición que comprende

a) H_2O_2 , un precursor de H_2O_2 o un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o m(CO)OR₆;

o R₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

5 o R₁ es S⁺(R₇)(R₈) X⁻;

R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆ alquilo lineal o ramificado;

o R₇ o R₈ es C₂-C₃ alquenilo lineal o ramificado;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

o R₁ es N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁) X⁻;

10 R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

o R₇ o R₈ o R₁₁ es C₂-C₃ alquenilo lineal o ramificado;

o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y X⁻ y es el mismo o diferente;

15 R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁;

o R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde dicho C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

o R'₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

20 R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

25 o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilénimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

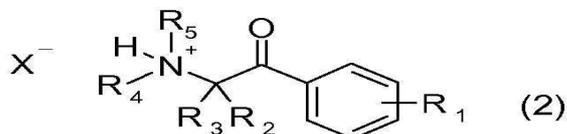
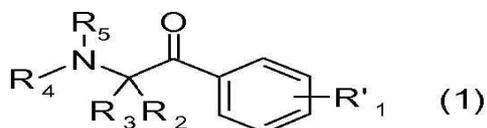
Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

30 En una forma de realización específica se describe el uso de una composición que comprende

a) H₂O₂, un precursor de H₂O₂ un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

5 R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆;

o R₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁;

o R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O-Z⁺;

10 o R'₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O-Z⁺;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo;

o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

15 o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo; R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilénimina;

20 R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

25 El anión inorgánico u orgánico X⁻ puede ser un anión tal como RCOO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, OCN⁻, SCN⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ o HCO₃⁻, en donde R es hidrógeno, C₁-C₂₄alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Algunos ejemplos son ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico.

Para aniones con una carga mayor a -1 el equilibrio de la carga se establece mediante cationes adicionales, tales como H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ o la forma protonada de un compuesto de fórmula (1).

Preferentemente X⁻ es RCOO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ y I⁻ donde R es C₁-C₁₈alquilo lineal o ramificado o fenilo.

30 Preferentemente R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina, morfolina o hexametilénimina, en particular un grupo morfolina.

Preferentemente R₂ y R₃ son C₁-C₄alquilo, en particular metilo.

Los distintos grupos C₁-C₆ alquilo son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo y sus distintos isómeros.

35 Los compuestos son parcialmente conocidos y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos estándar, tales como por ejemplo los descritos en GB 2 320 027.

El componente a) de la composición puede ser H₂O₂, un precursor de H₂O₂ o un perácido, que están presentes en un proceso de lavado acuoso. Se prefieren precursores de H₂O₂, tales como los peróxidos o perácidos que se indican a continuación. En particular, se prefieren peróxidos inorgánicos.

40 Cuando se consideran los precursores de peróxidos de H₂O₂, es decir, cada compuesto que es capaz de producir

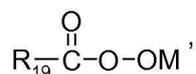
peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, se emplearán, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la literatura y disponibles en el comercio que blanquean los materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo entre 10 y 95°C.

5 Preferentemente, sin embargo, se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Ejemplos de peróxidos inorgánicos adecuados son tetrahidrato de perborato sódico o perborato de sodio monohidratado, percarbonato sódico, compuestos de peroxiácidos inorgánicos, tal como por ejemplo monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto peroxígeno, la cantidad del mismo estará en el rango de aproximadamente 2-80% en peso, preferentemente de 4-30% en peso.

10 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poliperóxidos, peróxidos de urea, una combinación de una C₁-C₄alcohol oxidasa y C₁-C₄alcohol (tal como metanol oxidasa y etanol como se describe en WO95/07972), hidroxialquilperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

Los peróxidos se pueden encontrar en una variedad de formas cristalinas y tienen distintos contenidos de agua, y también se pueden usar junto con otros compuestos inorgánicos u orgánicos para mejorar su capacidad de almacenamiento.

15 Como oxidantes también se pueden usar peroxiácidos. Un ejemplo son monoperácidos orgánicos de fórmula

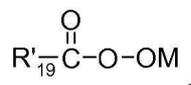


donde

M significa hidrógeno o un catión,

20 R₁₉ significa C₁-C₁₈alquilo no sustituido; C₁-C₁₈alquilo sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; -(C₁-C₆alquilen)-arilo, donde el alquilen y/o el grupo alquilo pueden estar sustituidos; y ftalimidoC₁-C₈alquilen, donde el grupo ftalimida y/o alquilen pueden estar sustituidos.

Los monoperoxiácidos orgánicos y sus sales son de fórmula



donde

25 M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

R'₁₉ significa C₁-C₄alquilo no sustituido; fenilo; -C₁-C₂alquilen-fenilo o ftalimidoC₁-C₈alquilen.

Se prefiere especialmente CH₃COOOH y sus sales alcalinas.

También se prefiere especialmente el ácido ϵ -ftalimida peroxi hexanoico y sus sales alcalinas.

30 También son adecuados los diperoxiácidos, por ejemplo, ácido 1,12-diperoxidodecandioico (DPDA), ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxibrasílico, ácido diperoxisebásico, ácido diperoxiisoftálico, ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-diótico y ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

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

En una forma de realización específica el componente a) comprende un precursor de H₂O₂ y un activador de blanqueo.

35 La relación ponderal entre el precursor de H₂O₂ y el activador de blanqueo puede variar entre 10:1 y 1:1.

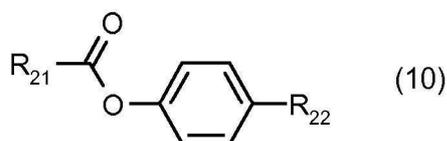
El término activador de blanqueo frecuentemente se usa como sinónimo de precursor de blanqueo de peroxiácido. Todos los compuestos peroxi mencionados precedentemente se pueden usar solos o junto con un precursor de blanqueo de peroxiácido. Generalmente, la composición blanqueadora de la invención se puede formular convenientemente para que contengan entre 0,25 y 60% en peso, preferentemente entre 0,5 y 30% en peso, del

agente blanqueador de peroxi.

Dichos precursores comprenden el correspondiente carboxiácido o el correspondiente carboxianhídrido o el correspondiente cloruro de carbonilo, o amidas o ésteres, que pueden formar los peroxiácidos con perhidrólisis. Dichas reacciones son conocidas comúnmente.

5 Los precursores de blanqueo de peroxiácidos son conocidos y están descritos ampliamente en la literatura, tal como en las Patentes del Reino Unido 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 y 1.519.351; Patente de Alemania 3.337.921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; y las Patentes de los EEUU N°: 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

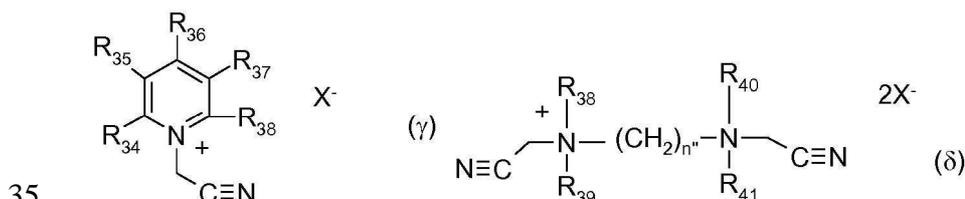
10 Los activadores de blanqueo adecuados incluyen los activadores del blanqueo, que llevan grupos O- y/o N-acilo y/o grupos benzoilo no sustituidos o sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas poliacyladas, especialmente tetraacetiletilendiamina (TAED); glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurea (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU); 4-benzoiloxibencensulfonato de sodio (SBOBS); 1-metil-2-benzoiloxibencen-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxibenzoato de sodio; toluiloxi-bencensulfonato de trimetilamonio; derivados triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); compuestos de fórmula (6):



20 donde R₂₂ es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y donde R₂₁ es lineal o ramificado (C₇-C₁₅)alquilo, especialmente activadores conocidos con los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA; alcoholes polihídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; y también sorbitol y manitol acetilado y derivados de azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como también glucamina y gluconolactona acetilado, opcionalmente N-alquilado. También es posible usar las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales conocidas de la Solicitud de Patente de Alemania DE-A-44 43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos de perimina con peróxidos también se pueden considerar como activadores de blanqueo.

25 Otra clase útil de precursores de blanqueo peroxiácido es la de los precursores de peroxiácidos catiónicos, es decir precursores sustituidos con amonio cuaternario como se revela en las Patentes de los EEUU N°: 4.751.015 y 4.397.757, en EP-A0284292 y en EP-A-331,229. Ejemplos de precursores de blanqueo de peroxiácido de esta clase son: cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etil-carbonato-4-sulfonfenilo sódico - (SPCC), N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenoxidecilcloruro de amonio (ODC), carboxilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propil-4-sulfonfenilo sódico y sulfonato de N,N,N-trimetilamonio-toluiloxibenceno.

Otra clase especial de precursores de blanqueo está formada por los nitrilos catiónicos como se revela en EP-A-303,520, WO 96/40661 y en la Descripción de las Patentes Europeas N° 458.396, 790.244 y 464.880. Estos nitrilos catiónicos también se conocen como cuats de nitrilo de la fórmula



donde

R³⁰ es un C₁-C₂₄alquilo; un C₁-C₂₄alqueno; un alcarilo que tiene un C₁-C₂₄alquilo; un C₁-C₂₄alquilo sustituido; un C₁-C₂₄alqueno sustituido; un arilo sustituido,

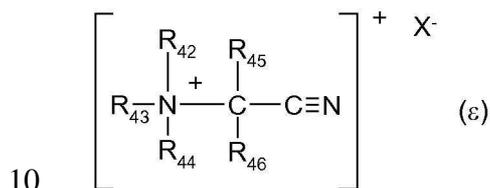
R₃₁ y R₃₂ son independientemente entre sí un C₁-C₃alquilo; hidroxialquilo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, - (C₂H₄O)_nH, siendo n entre 1 y 6; -CH₂-CN

R₃₃ es un C₁-C₂₀alquilo; un C₁-C₂₀alquenilo; un C₁-C₂₀alquilo sustituido; un C₁-C₂₀alquenilo sustituido; un alcarilo que tiene un C₁-C₂₄alquilo y al menos un sustituyente adicional,

5 R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ y R₃₈ son independientemente entre sí hidrógeno, un C₁-C₁₀alquilo, un C₁-C₁₀alquenilo, un C₁-C₁₀alquilo sustituido, un C₁-C₁₀alquenilo sustituido, carboxilo, sulfonilo o ciano

R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁ son independientemente entre sí un C₁-C₆alquilo, n' es un entero entre 1 y 3, n'' es un entero entre 1 y 16 y X es un anión

Otros cuats de nitrilo presentan la siguiente fórmula



donde

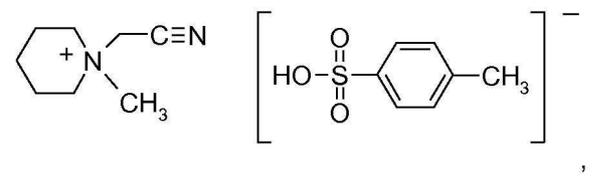
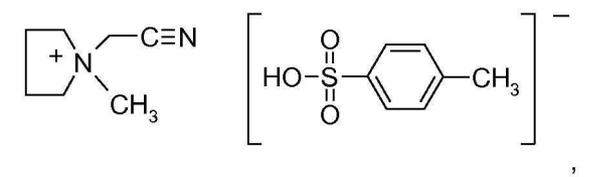
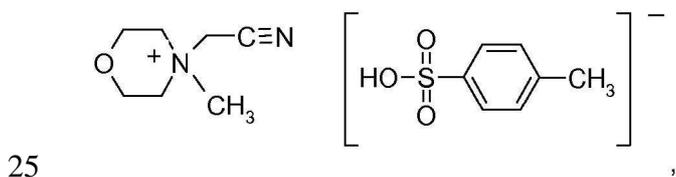
15 R₄₂ y R₄₃ forman, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un anillo que comprende 4 a 6 átomos de carbono, este anillo también se puede sustituir con C₁-C₅-alquilo, C₁-C₅-alcoxi, C₁-C₅-alcanoílo, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino o cloro y 1 ó 2 átomos de carbono de este anillo también pueden estar sustituidos con un átomo de nitrógeno, con un átomo de oxígeno, con un grupo N-R₄₇-y/o con un grupo R₄₄-N-R₄₇, donde R₄₇ es hidrógeno, C₁-C₅-alquilo, C₂-C₅-alquenilo, C₂-C₅-alquinilo, fenilo, C₇-C₉-aralquilo, C₅-C₇-cicloalquilo, C₁-C₅-alcanoílo, cianometilo o ciano,

R₄₄ es C₁-C₂₄-, preferentemente C₁-C₄-alquilo; C₂-C₂₄-alquenilo, preferentemente C₂-C₄-alquenilo, cianometilo o C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquilo,

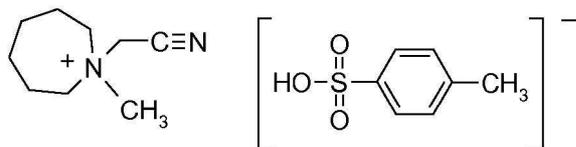
20 R₄₅ y R₄₆ son de manera independiente entre sí hidrógeno; C₁-C₄-alquilo; C₁-C₄-alquenilo; C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquilo; fenilo o C₁-C₃-alquilfenilo, preferentemente hidrógeno, metilo o fenilo, donde preferentemente la unidad R₄₅ significa hidrógeno, si R₄₆ no es hidrógeno, y

X- es un anión.

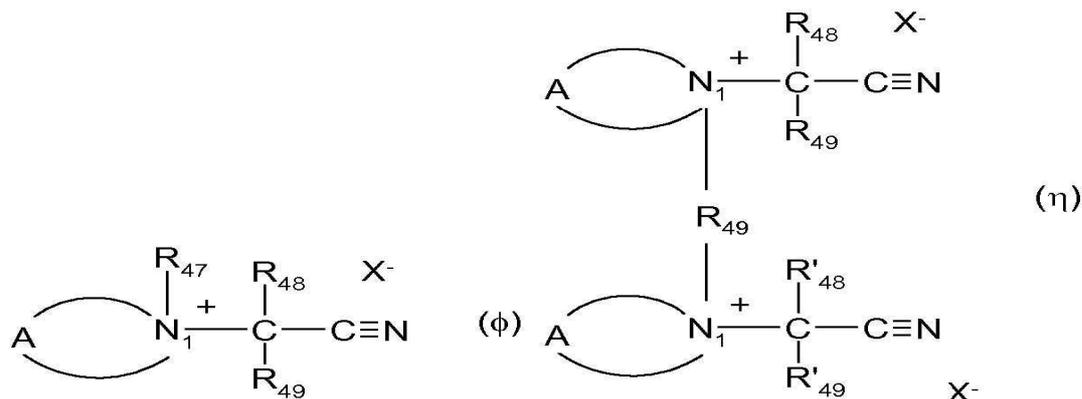
Los ejemplos de cuats de nitrilo de fórmula (ε) adecuados son



y



Otros cuats de nitrilo presentan la fórmula



5 donde

A es un anillo saturado formado por una pluralidad de átomos además del átomo de N₁, los átomos saturados del anillo incluyen al menos un átomo de carbono y al menos un heteroátomo además del átomo de N₁, donde dicho un heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en átomos de O, S y N, el sustituyente R₄₇ unido al átomo N₁ de la estructura de fórmula (φ) es (a) un C₁-C₈-alquilo o un alquilo alcoxilado donde el alcoxi es C₂₋₄, (b) un C₄-C₂₄cicloalquilo, (c) un C₇-C₂₄alcarilo, (d) alcoxi o alcohol alcoxilado que se repite, o no, donde la unidad alcoxi es C₂₋₄, o (e) -CR₅₀R₅₁-C≡N donde R₅₀ y R₅₁ son cada uno H, un C₁-C₂₄alquilo, cicloalquilo o alcarilo, o un alcoxi o alcohol alcoxilado que se repite, o no, donde la unidad alcoxi es C₂₋₄; 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 C₁-C₂₄alquilo, cicloalquilo o alcarilo, o un alcoxi o alcohol alcoxilado que se repite, o no, donde la unidad alcoxi es C₂₋₄, e Y es al menos un contraión.

15 En una forma de realización preferida de la invención, los compuestos de fórmula (1) o (2) se usan junto con un peróxido o precursor de peróxido y un activador de blanqueo que se selecciona entre el grupo que consiste en tetraacetiltilendiamina, pentaacetilglucosa, octanoiloxibencensulfonato de sodio, nonanoiloxibencensulfonato de sodio, decanoiloxibencensulfonato de sodio, undecanoiloxibencensulfonato de sodio, dodecanoiloxibencensulfonato de sodio, ácido octanoiloxibenzoico, ácido nonanoiloxibenzoico, ácido decanoiloxibenzoico, ácido undecanoiloxibenzoico, ácido dodecanoiloxibenzoico, octanoiloxibenceno, nonanoiloxibenceno, decanoiloxibenceno, undecanoiloxibenceno y dodecanoiloxibenceno.

Los activadores del blanqueo (precursores) se pueden usar en una cantidad de hasta 12% en peso, preferentemente de 2-10% en peso en base al peso total de la composición.

25 También es posible usar otros catalizadores del blanqueo, que son comúnmente conocidos, por ejemplo complejos de metales de transición como se revela en EP 1194514, EP 1383857 o WO04/007657. Otros catalizadores del blanqueo se divulgan en: US2001044401, EP0458397, WO9606154, EP1038946, EP0900264, EP0909809, EP1001009, WO9965905, WO0248301, WO0060045, WO02077145, WO0185717, WO0164826, EP0923635, DE 19639603, DE102007017654, DE102007017657, DE102007017656, US20030060388, EP0918840B1, EP1174491A2, EP0805794B1, WO9707192A1, US6235695B1, EP0912690B1, EP832969B1, US6479450B1, WO9933947A1, WO0032731A, WO03054128A1, DE102004003710, EP1083730, EP1148117, EP1445305, US6476996, EP0877078, EP0869171, EP0783035, EP0761809 y EP1520910.

Preferentemente el compuesto de fórmula (1) o (2) es soluble en agua.

El término soluble en agua en el contexto de la presente invención significa una solubilidad en agua desmineralizada a 25°C y presión atmosférica de al menos 0,5 g en 100 g de agua.

35 Típicamente el componente a) se encuentra presente en una cantidad de entre 2 partes y 90 partes en peso y el

componente b) está presente en una cantidad de entre 0,02 partes y 20 partes en peso; siendo la suma 100 partes.

Típicamente la composición se usa para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas a un pH de entre 7 y 11.

5 Por ejemplo, la temperatura del proceso de lavado es de entre 5° C y 95° C. Preferentemente la temperatura es de entre 10° C y 60° C, más preferentemente entre 10° C y 40° C. En particular de 30° C.

Por ejemplo en las fórmulas (1) y (2)

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-;

o R₁ es S⁺(R₇)(R₈) X⁻;

10 R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆ alquilo lineal o ramificado;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

o R₁ es N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁)X⁻;

R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

15 o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y X⁻ y es el mismo o diferente;

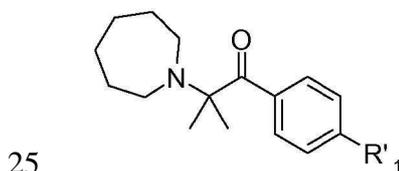
R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

20 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

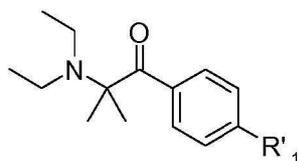
o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilenoimina.

Por ejemplo, el compuesto de fórmula (1) o (2) se conforma a un compuesto de fórmula (3)



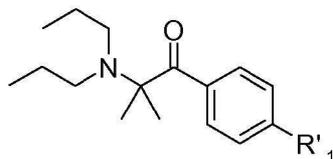
donde

R'₁ es SCH₃, S(O₂)CH₃ H, CH₃, S(O)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o a un compuesto de fórmula (4)



donde

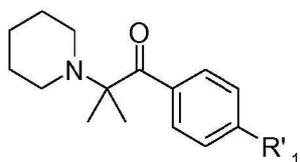
R'₁ es H, CH₃, SCH₃, S(O)CH₃, S(O₂)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o a un compuesto de fórmula (5)



donde

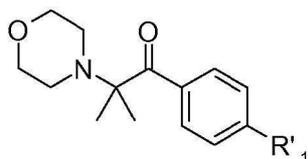
R'₁ es SCH₃, S(O₂)CH₃, H, CH₃, S(O)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o a un compuesto de fórmula (6)

5



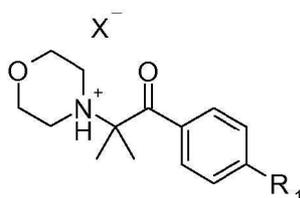
donde

R'₁ = SCH₃, S(O)CH₃, S(O₂)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o a un compuesto de fórmula (7)



10

donde R'₁ = H, SCH₃, S(O)CH₃, S(O₂)CH₃, (CH₃)(CH₃CH₂)S⁺ BF₄⁻, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻, (CH₃)₂S⁺ PF₆⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o a un compuesto de fórmula (8)

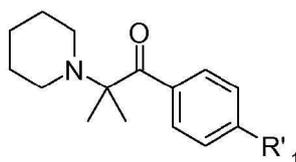


donde R₁ es SCH₃ y X⁻ es Cl⁻ o BF₄⁻

Son preferidos los compuestos de la fórmula (1) donde R₂ y R₃ = metilo, R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo piperidina y R'₁ es como se define a continuación:

15

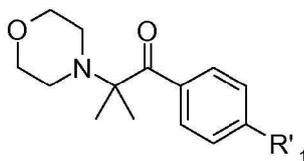
Fórmula (6)



R'₁ = SCH₃ (compuesto 29), S(O)CH₃ (compuesto 40), S(O₂)CH₃ (compuesto 41), (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ (compuesto 44) y (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻ (compuesto 43); o un compuestos de la fórmula (1) donde R₂ y R₃ = metilo, R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo morfolina y R'₁ es como se define a continuación:

20

Fórmula (7)



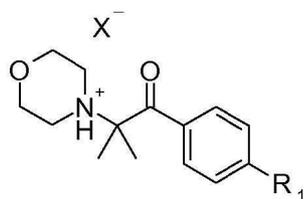
5

R'₁ = H (compuesto 7), SCH₃ (compuesto 1), S(O)CH₃ (compuesto 5), S(O₂)CH₃ (compuesto 6), (CH₃)(CH₃CH₂)S⁺ BF₄⁻ (compuesto 13), (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ (compuesto 28), (CH₃)₂S⁺ PF₆⁻ (compuesto 27) y (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻ (compuesto 26);

o

compuestos de la fórmula (2) donde R₂ y R₃ = metilo, R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo morfolina, R₁ = SCH₃ y X⁻ es como se define a continuación:

Fórmula (8)



10

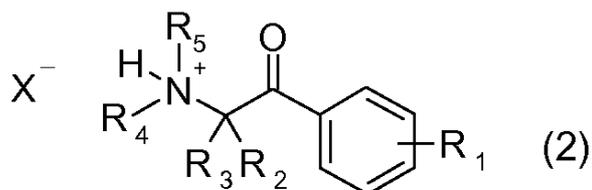
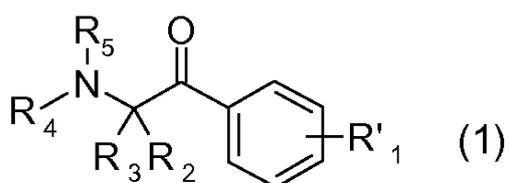
X⁻ = Cl⁻ (compuesto 3), BF₄⁻ (compuesto 2).

Otro aspecto de la invención es una composición que comprende

a) H₂O₂ o un precursor de H₂O₂ o un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)

15



donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

20

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, fenilitio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquilitio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆;

o R₁ es C₂-C₃alqueno lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

o R₁ es S⁺(R₇)(R₈) X⁻;

R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆ alquilo lineal o ramificado;

o R₇ o R₈ es C₂-C₃ alqueno lineal o ramificado;

25

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

o R₁ es N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁) X⁻;

R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

o R₇ o R₈ o R₁₁ es C₂-C₃ alqueno lineal o ramificado;

5 o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente; R'₁

tiene uno de los valores definidos para R₁;

o R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

10 o R'₁ es C₂-C₃alqueno lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

15 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilenoimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

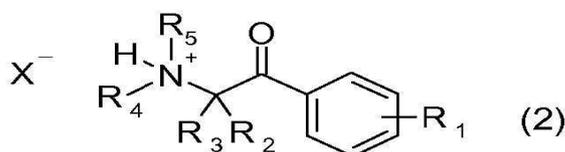
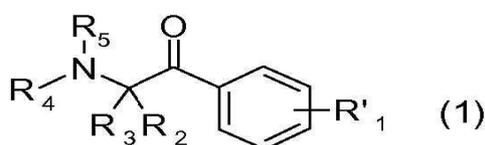
20 Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

25 Otro aspecto de la invención es un proceso para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o vajilla en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas que comprende tratar un material textil o vajilla en un medio acuoso ya sea manualmente o en un lavarropas o lavavajillas automático, junto con una mezcla que comprende

a) H₂O₂, un precursor de H₂O₂ o un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

30 X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆;

o R₁ es C₂-C₃alqueno lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

- o R_1 es $S^+(R_7)(R_8) X^-$; R_7 y R_8 en forma independiente entre sí son C_1 - C_6 alquilo lineal o ramificado;
- o R_7 o R_8 es C_2 - C_3 alqueno lineal o ramificado;
- X^- tiene uno de los valores definidos para X^- y es el mismo o diferente;
- o R_1 es $N^+(R_9)(R_{10})(R_{11}) X^-$;
- 5 R_9 , R_{10} y R_{11} en forma independiente entre sí son C_1 - C_6 alquilo lineal o ramificado;
- o R_7 o R_8 o R_{11} es C_2 - C_3 alqueno lineal o ramificado;
- o R_9 y R_{10} o R_9 y R_{11} o R_{10} y R_{11} junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;
- X^- tiene uno de los valores definidos para X^- y X^- y es el mismo o diferente;
- 10 R'_1 tiene uno de los valores definidos para R_1 ;
- o R'_1 es C_1 - C_6 alquilo lineal o ramificado, C_1 - C_6 alcoxi, C_1 - C_6 alquiltio, C_1 - C_6 alquil-S(O)-, C_1 - C_6 alquil-SO₂- en donde C_1 - C_6 alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺;
- o R'_1 es C_2 - C_3 alqueno lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;
- 15 R_2 y R_3 en forma independiente entre sí son C_1 - C_6 alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C_2 - C_3 alqueno lineal o ramificado;
- o R_2 y R_3 , junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;
- R_4 y R_5 en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C_1 - C_{12} alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH;
- C_2 - C_6 alqueno no sustituido, C_1 - C_6 alquilo que está interrumpido por uno o más O o C_5 - C_8 cicloalquilo;
- 20 o R_4 y R_5 junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilenoimina;
- R_6 es hidrógeno o C_1 - C_3 alquilo lineal o ramificado;
- Z^+ es Na^+ , K^+ o NH_4^+ ;
- para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla;
- 25 con la condición de que en las fórmulas (1) y (2) R_1 , R'_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno, R_4 y R_5 no son C_1 - C_{12} alquilo no sustituido o C_2 - C_6 alqueno no sustituido.
- Como el objeto de la invención se usa para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o vajilla en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas, un aspecto adicional es una composición detergente, de limpieza o blanqueadora que comprende
- 30 I) entre 0,1 y 50% en peso, en base al peso total de la composición, A) de al menos uno agente tensioactivo aniónico y/o B)
- de un tensioactivo no iónico,
- II) entre 0 y 70% en peso, en base al peso total de la composición, C) de al menos una sustancia formadora de espuma,
- 35 III) entre 0,02 y 80% en peso de a composición como se describe precedentemente,
- IV) entre 0 -20% en peso, en base al peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional.

La composición también puede contener agua, o un material de relleno, tal como Na₂SO₄. La suma de los componentes I) a IV) y opcionalmente otros componentes forma el 100%.

Todos los % en peso son en base al peso total de la composición de detergente, limpieza o blanqueadora.

5 Las composiciones de detergente, de limpieza o blanqueadoras pueden ser cualquier tipo de formulación de limpieza o blanqueo industrial o doméstica.

10 Los detergentes se pueden encontrar en una forma sólida, líquida, tipo gel o tipo pasta. Los detergentes también se pueden encontrar en la forma de polvos o de polvos o gránulos (super-) compactos, en la forma de tabletas de capa simple o de múltiples capas (tabs), en la forma de barras de agentes de lavado, bloques de agentes de lavado, hojas de agentes de lavado, pastas de agentes de lavado o geles de agentes de lavado, o en la forma de polvos, pastas, geles o líquidos usados en cápsulas o en bolsas (sachéts).

15 Cuando la composición se usa en un proceso de lavado, la concentración de H₂O₂ o su precursor, tal como perborato o percarbonato, puede variar en el rango entre 0,05 g/l y 15 g/l, preferentemente entre 0,05 g/l y 8 g/l y más preferentemente entre 0,05 g/l y 2 g/l. Si se usa un activador adicional, dicho activador, tal como tetraacetiletilendiamina puede variar entre 0,01 g/l y 5 g/l, preferentemente entre 0,015 g/l y 3 g/l, más preferentemente entre 0,015 g/l y 1 g/l. El compuesto de fórmula (1) o (2) puede variar entre 5 mmol/l y 1 mmol/l, preferentemente entre 5 mmol/l y 0,5 mmol/l, más preferentemente entre 20 mmol/l y 0,3 mmol/l.

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

20 Cuando las composiciones de detergente de acuerdo a la invención comprenden un componente A) y/o B), la cantidad del mismo preferentemente es de entre 0,5 y 50% en peso, especialmente entre 0,5 y 30% en peso.

Quando las composiciones de detergente de acuerdo a la invención comprenden un componente C), la cantidad del mismo preferentemente es de entre 1 y 70% en peso, especialmente entre 1 y 50% en peso. Se prefiere especialmente una cantidad de entre 5 y 50% en peso y especialmente una cantidad de entre 10 y 50% en peso.

25 La composición de acuerdo a la invención puede ser, por ejemplo, un detergente de uso intensivo que contiene peróxido o un aditivo blanqueador separado o una quitamanchas que se aplicará directamente. Un aditivo blanqueador se usa para eliminar manchas coloreadas sobre telas en un licor separado antes de lavar la ropa con un detergente. El aditivo blanqueador también se puede usar en un licor junto con un detergente.

Los quitamanchas se pueden aplicar directamente a la tela en cuestión y se usan especialmente para un pretratamiento en el caso de mucha suciedad local.

30 El quitamanchas se puede aplicar en una forma líquida, mediante un método de rociado o en la forma de una sustancia sólida, tal como un polvo, especialmente como gránulos.

35 El agente tensioactivo aniónico A) puede ser, por ejemplo, un agente tensioactivo de sulfato, sulfonato o carboxilato, o una mezcla de los mismos. Se prefieren los alquilbencensulfonatos, alquilsulfatos, alquilo éter sulfatos, olefinsulfonatos, sales de ácidos grasos, alquilo y alquenilo éter carboxilatos o una sal de un ácido graso α-sulfónico o un éster del mismo.

40 Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquilbencensulfonatos que tienen entre 10 y 20 átomos de carbono en el radical alquilo, alquilsulfatos que tienen entre 8 y 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquiléter sulfatos que tienen entre 8 y 18 átomos de carbono en el radical alquilo, y sales de ácidos grasos derivados de aceite de palma o sebo y que tienen entre 8 y 18 átomos de carbono en la unidad alquilo. El número molar promedio de unidades de óxido de etileno que se agregan a los alquiléter sulfatos es de entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10. El catión en los agentes tensioactivos aniónicos preferentemente es un catión de metal alcalino, especialmente sodio o potasio, más especialmente sodio. Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula R₁₉-CON(R₂₀)CH₂COOM₁ donde R₁₉ es C₉-C₁₇alquilo o C₉-C₁₇alquenilo, R₂₀ es C₁-C₄alquilo y M₁ es un metal alcalino, especialmente sodio.

45 El agente tensioactivo no iónico B) puede ser, por ejemplo, un etoxilato de un alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol C₈-C₂₀ alifático etoxilado con un promedio de entre 1 y 20 mol de óxido de etileno por grupo alcohol. Se prefieren los alcoholes C₁₀-C₁₅ primarios y secundarios alifáticos etoxilados con un promedio de entre 1 y 10 mol de óxido de etileno por grupo alcohol. Asimismo se pueden utilizar agentes tensioactivos no iónicos, no etoxilados, por ejemplo, alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

La cantidad total de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos preferentemente es de entre 3 y 50% en peso, especialmente entre 5 y 40% en peso y más especialmente entre 5 y 30% en peso. El límite inferior de los agentes tensioactivos aún más preferidos es de un 5% en peso.

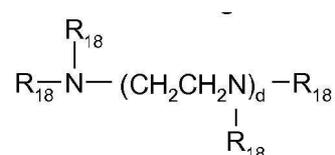
5 Como sustancia aglutinante C) se pueden considerar, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos y carbonatos ácidos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) y mezclas de dichos compuestos.

Los silicatos que son especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos de capas cristalinas de la fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, donde t es un número entre 1,9 y 4 y p es un número entre 0 y 20.

10 Entre los silicatos de aluminio, se prefieren aquellos que se encuentran disponibles comercialmente con los nombres zeolita A, B, X y HS, y también las mezclas que comprenden dos o más de dichos componentes. Se prefiere en especial la zeolita A. Entre los policarboxilatos, se prefieren los polihidroxycarboxilatos, en especial citratos, y acrilatos, y también copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético y disuccinato de etilendiamina ya sea en una forma racémica o
15 en la forma enantioméricamente pura (S,S).

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

20 Los fosfonatos o aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son sales de metal alcalino del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido nitrilotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetrametilenfosfónico y ácido dietilentriammina-pentametilenfosfónico, y sus sales. Otros polifosfonatos preferidos tienen la siguiente fórmula



donde

R_{18} es $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ o una sal soluble en agua del mismo y

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

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

30 Las composiciones pueden comprender, además de la combinación de acuerdo a la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases del ácido bis-triazinilamino-estilbendisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbendisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, derivado de α bis-benzoxalilo, derivado de bis-bencimidazolilo o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

35 Las composiciones también pueden comprender uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos son, por ejemplo, agentes de suspensión de la suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa sódica; reguladores del pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o alcalino térreos; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar el secado por aspersión y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y además, si corresponde, agentes antiestática y suavizantes tales como, por ejemplo, esmectita; agentes blanqueadores; pigmentos; y/o agentes entonantes. Estos componentes deberían ser especialmente estables con cualquier agente blanqueador que se utilice.

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

40 Dichos auxiliares se agregan en una cantidad total de entre 0,1-20% en peso, preferentemente de 0,5-10% en peso, especialmente de 0,5-5% en peso, en base al peso total de la formulación de detergente.

Además, el detergente opcionalmente también puede comprender enzimas. Se pueden agregar enzimas con el fin de eliminar manchas. Las enzimas habitualmente mejoran la acción sobre manchas causadas por proteínas o almidón, tal como, por ejemplo, sangre, leche, pasto o jugos de frutas. Las enzimas preferidas son celulasas y

proteasas, en especial proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con celulosas y sus derivados y las hidroliza para formar glucosa, celobiosa y celooligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tienen el efecto de mejorar la suavidad al tacto de la tela.

Ejemplos de enzimas comunes incluyen, pero en un sentido no taxativo, las siguientes:

5 proteasas como se describe en US-B-6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32;

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

amilasas como se describe en 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.

10 Las proteasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Alcalase[®], Esperase[®], Everlase[®], Savinase[®], Kannase[®] y Durazym[®], son comercializadas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S. Las amilasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Termamyl[®], Duramyl[®], Manchazyme[®], Natalase[®], Ban[®] y Fungamyl[®], son comercializadas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

15 Las celulasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Celluzyme[®], Carezyme[®] y Endolase[®], son comercializadas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S. Las lipasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Lipolase[®], Lipolase Ultra[®] y Lipoprime[®], son comercializadas, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S. Las mananasas adecuadas, tal como Mannanaway[®], son comercializadas por NOVOZYMES A/S.

20 Además de los productos de cuidado de la limpieza, en un detergente para lavavajillas, especialmente en una composición usada en lavavajillas automáticos también se utilizan comúnmente las siguientes enzimas: proteasas, amilasas, pululaninas, cutinasas y lipasas, por ejemplo proteasas tales como BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] y/o Savinase[®], amilasas tales como Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®] y/o Duramyl[®], lipasas tales como Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®]. Las enzimas que se pueden usar, como se describe por ejemplo en las Solicitudes de Patente Internacional WO 92/11347 y WO 94/23005, adsorber sobre vehículos y/o embeber en sustancias encapsulantes con el fin de protegerlas contra una inactivación prematura. Están presentes en las formulaciones limpiadoras de acuerdo a la invención preferentemente en cantidades que no exceden un 5% en peso, especialmente en cantidades de entre 0,1% en peso y 1,2% en peso.

25 Amilasas: La presente invención preferentemente emplea amilasas que tienen una estabilidad mejorada en detergentes, especialmente una estabilidad oxidativa mejorada. Dichas amilasas se ilustran, en un sentido no taxativo, con las siguientes: (a) Una amilasa de acuerdo a WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicada el 3 de febrero, 1994, ilustrada adicionalmente por un mutante en el cual se ha efectuado una sustitución, usando alanina o treonina (preferentemente treonina), por el residuo metionina ubicado en la posición 197 de la alfa-amilasa de *B. licheniformis*, conocida como TERMAMYL[®], o la variación de posición homóloga de una amilasa parental similar, tal como de *B. amiloliquefaciens*, *B. subtilis* o *B. stearothermophilus*; (b) Las amilasas de estabilidad mejorada como se describe en Genencor International en un artículo con el título "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" presentado en el 207th American Chemical Society National Meeting, 13-17 de marzo, 1994, por C. Mitchinson. En dicho artículo se describió que los blanqueadores presentes en los detergentes para lavavajillas automáticos inactivan la alfa-amilasas pero que Genencor había elaborado amilasas de estabilidad oxidativa mejorada a partir de NCIB8061 de *B. licheniformis*. Se puede usar cualquier otra amilasa estabilidad oxidativa mejorada.

40 Proteasas: Las enzimas proteasas habitualmente están presentes en las formas de realización preferidas de la invención a niveles entre 0,001% en peso y 5% en peso. La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o de microorganismos (preferido). Más preferido es una enzima serina proteolítica de origen bacteriano. Se pueden usar formas purificadas o no purificadas de la enzima. Las enzimas proteolíticas producidas por mutantes modificados química o genéticamente están incluidas por definición, así como también las variantes de enzimas estructuralmente próximas. Las enzimas proteolíticas comerciales adecuadas incluyen Alcalase[®], Esperase[®], Durazyme[®], Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®] y Maxapem[®]15 (proteína Maxacal modificada). BPN y BPN' Purafect[®] y de subtilisina también se encuentran disponibles comercialmente.

45 Cuando están presentes, las lipasas comprenden entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 0,01% en peso de las composiciones de la presente y opcionalmente se combinan con entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 5% en peso de un agente tensioactivo que tiene propiedades de dispersión de jabones de cal, tal como un N-óxido de alquildimetilamina o una sulfobetaina. Las lipasas adecuadas para su uso en la presente incluyen las que son de origen bacteriano, animal y fúngico, que incluyen las que provienen de mutantes modificadas químicamente o genéticamente.

50 Cuando se incorporan lipasas en las composiciones de la presente, en algunos casos se pueden mejorar la

estabilidad y la eficacia si se combinan con cantidades pequeñas (por ejemplo, menos de 0,5% en peso de la composición) de materiales oleosos pero no hidrolizantes.

5 Las enzimas, cuando se utilizan, pueden estar presentes en una cantidad total de entre 0,01 y 5% en peso, especialmente entre 0,05 y 5% en peso y más especialmente entre 0,1 y 4% en peso, en base al peso total de la formulación de detergente.

10 Si la formulación de detergente es una formulación de detergente para lavavajillas, más preferentemente una formulación de detergente para lavavajillas automático, entonces opcionalmente también puede comprender entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 10% en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,005% en peso y aproximadamente 8% en peso, más preferentemente entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 6% en peso de un sistema estabilizante de enzimas. El sistema estabilizante de enzimas puede ser cualquier sistema estabilizante que sea compatible con la enzima detergente. Dicho sistema puede ser provisto inherentemente por otros activos de la formulación o se puede agregar por separado, por ejemplo, por el formulador o por el proveedor de enzimas para detergente listas. Dichos sistemas estabilizantes pueden comprender, por ejemplo, iones de calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos, ácidos borónicos de cadena corta y mezclas de los mismos, y están diseñados para abordar diferentes problemas de estabilización dependiendo del tipo y la forma física de la composición de detergente.

A fin de mejorar la acción blanqueadora, las composiciones también pueden comprender, además de comprender los catalizadores que se describen en la presente, fotocatalizadores cuya acción se basa en la generación de oxígeno singlete.

20 Otros aditivos preferidos para las composiciones de acuerdo a la invención son agentes y/o polímeros fijadores de colorantes que, durante el lavado de textiles, impide el manchado causado por los colorantes en el licor de lavado que fueron liberados de los textiles en las condiciones de lavado. Dichos polímeros son preferentemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o polivinilpiridin-N-óxidos, que pueden estar modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, en especial aquellos que tienen un peso molecular en el rango de entre 5000 y 60 000, más especialmente entre 10 000 y 50 000. Dichos polímeros habitualmente se usan en una cantidad total de entre 0,01 y 5% en peso, especialmente entre 0,05 y 5% en peso, más especialmente entre 0,1 y 2% en peso, en base al peso total de la formulación de detergente. Los polímeros preferidos son los mencionados en WO-A-02/02865 (véase en especial la página 1, último párrafo y página 2, primer párrafo) y los indicados en WO-A-04/05688.

30 Cuando la composición de detergente de la invención se usa como un limpiador de superficies duras, especialmente cuando la composición se usa en una formulación para lavavajillas automático entonces se ha encontrado que es preferible evitar el uso de jabones que precipitan calcio simple como antiespumantes en las composiciones de la presente ya que tienden a depositarse sobre la vajilla. De hecho, los ésteres de fosfato no están completamente libres de presentar tales problemas y el formulador generalmente elegirá minimizar el contenido de antiespumantes que potencialmente pueden depositarse en las composiciones de la presente. Otros ejemplos de supresores de espuma son parafina, combinaciones de parafina/alcohol o amidas de ácidos grasos dobles.

40 Las formulaciones de detergente para lavavajillas, más preferentemente las formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos de la presente, también pueden contener opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales pesados, tal como hidroxietildifosfonato (HEDP). Más generalmente, los agentes quelantes adecuados para usar en la presente se pueden seleccionar del grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para usar en la presente pertenecen a la serie comercial DEQUEST, y los quelantes de Nalco, Inc.

45 Los aminocarboxilatos que son útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiamintetracetatos, N-hidroxietilendiamintriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamintetrapropionatos, trietilentetraaminahexacetatos, dietilentriaminapentaacetatos y etanoldiglicinas, metales alcalinos, sales de amonio, y de amonio sustituido de los mismos y mezclas de los mismos.

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

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

Preferentemente, los aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alqueno de más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Un quelante biodegradable muy preferido para usar en la presente es disuccinato de etilendiamina ("EDDS").

Si se utiliza, estos agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metales de transición generalmente comprenderán entre aproximadamente 0,001% en peso y aproximadamente 10% en peso, más preferentemente entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 1% en peso de las formulaciones de detergente para lavavajillas, más preferentemente de las formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos de la presente.

Las formulaciones de detergente para lavavajillas preferidas, más preferentemente las formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos de la presente, pueden contener adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, un polímero dispersante típicamente se encuentra a niveles en el rango entre 0% en peso y aproximadamente 25% en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 20% en peso, más preferentemente entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 8% en peso de la composición de detergente. Los dispersantes poliméricos son de utilidad para mejorar el desempeño de formación de películas de las composiciones de detergente para lavavajillas de la presente, en especial en formas de realización de pH más alto, tal como aquellas en donde el pH de lavado excede aproximadamente 9,5. Se prefieren particularmente polímeros que inhiban la deposición de carbonato de calcio o silicato de magnesio sobre la vajilla.

Los polímeros adecuados son preferentemente sales de ácidos policarboxílicos al menos parcialmente neutralizados o de metal alcalino, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono, dio trietanolamonio). Se prefieren más las sales de metales alcalinos, en especial de sodio. Aunque el peso molecular del polímero puede variar sobre un rango amplio, preferentemente es de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 500.000, más preferentemente es entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 250.000.

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

También se pueden usar copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 100.000, preferentemente entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 20.000, y un contenido de acrilamida menor que aproximadamente 50% en peso, preferentemente menor que aproximadamente 20% en peso del dispersante de polímeros. Más preferentemente, dicho dispersante polimérico tiene un peso molecular de entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de entre aproximadamente 0% en peso y aproximadamente 15% en peso, en base al peso total del polímero.

Los dispersantes de polímeros particularmente preferidos son copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Dichos copolímeros contienen como unidades monoméricas: a) entre aproximadamente 90% en peso y aproximadamente 10% en peso, preferentemente entre aproximadamente 80% en peso y aproximadamente 20% en peso de ácido acrílico o sus sales y b) entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 90% en peso, preferentemente entre aproximadamente 20% en peso y aproximadamente 80% en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y son de la fórmula general: $-(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c))_n$, donde las valencias aparentemente sin completar están de hecho ocupadas por hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes R_a , R_b , o R_c , preferentemente R_a o R_b , es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos; R_a o R_b pueden ser hidrógeno y R_c puede ser hidrógeno o una sal de un metal alcalino. El más preferido es un monómero acrílico sustituido, donde R_a es metilo, R_b es hidrógeno y R_c es sodio.

Un dispersante polimérico de poliacrilato de bajo peso molecular adecuado preferentemente tiene un peso molecular menor que aproximadamente 15.000, preferentemente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 10.000, más preferentemente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 5.000. El copolímero de poliacrilato más preferido para su uso en la presente tiene un peso molecular de aproximadamente 3.500 y se encuentra en una forma completamente neutralizada del polímero que comprende aproximadamente 70% en peso de ácido acrílico y aproximadamente 30% en peso de ácido metacrílico.

Otros dispersantes de polímero que son de utilidad en la presente incluyen los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de entre aproximadamente 950 y aproximadamente 30.000.

Aún otros dispersantes de polímero que son de utilidad en la presente incluyen los ésteres de sulfato de celulosa, tales como acetato sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa sódico es el polímero más preferido de este grupo.

Otros dispersantes de polímeros adecuados son los polisacáridos carboxilazos, en particular, almidones, celulosas y alginatos. Aún otro grupo de dispersantes aceptables son los dispersantes de polímeros orgánicos, tal como

poliaspartato.

5 Dependiendo de si se requiere un mayor o menor grado de compacidad, también puede haber materiales de relleno en las formulaciones de detergente para lavavajillas de la presente, más preferentemente formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos. Las mismas incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato de sodio, sulfato de potasio, etc., en cantidades de hasta aproximadamente 70% en peso, preferentemente entre 0% en peso y aproximadamente 40% en peso de las formulaciones de detergente para lavavajillas, más preferentemente formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos. Un relleno preferido es sulfato de sodio, especialmente de los grados buenos que tienen como mucho niveles de traza de impurezas.

10 El sulfato de sodio usado en la presente preferentemente tiene una pureza suficiente para asegurar que no sea reactivo con el blanqueador; también se puede tratar con niveles bajos de secuestrantes, tales como fosfonatos o EDDS, en la forma de una sal de magnesio. Nótese que las preferencias, en términos de la pureza suficiente para impedir la descomposición del blanqueador, también se aplican a los ingredientes del componente para ajustar el pH, específicamente, incluyen cualquiera de los silicatos usados en la presente.

15 Los solventes orgánicos que se pueden usar en las formulaciones limpiadoras de acuerdo a la invención, especialmente cuando estas últimas se encuentran en una forma líquida o de pasta, incluyen alcoholes que tienen entre 1 y 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol y ter-butanol, dioles que tienen entre 2 y 4 átomos de carbono, especialmente etilenglicol y propilenglicol, y mezclas de los mismos, y los éteres derivables de las clases mencionadas de compuestos. Dichos solventes miscibles en agua preferentemente están presentes en las formulaciones limpiadoras de acuerdo a la invención en cantidades que no exceden un 20% en peso, especialmente en cantidades de entre 1% en peso y 15% en peso.

25 El pH de muchas formulaciones de detergentes para lavavajillas, más preferentemente formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos, de la presente será amortiguado, por ejemplo, para que sean relativamente resistentes a una caída del pH en la presencia de una suciedad ácida. Sin embargo, otras composiciones de la presente pueden tener una capacidad amortiguadora excepcionalmente baja, o pueden ser composiciones sustancialmente no amortiguadas. Las técnicas para controlar o variar el pH a los niveles de uso recomendados, más generalmente no solo incluyen el uso de agentes amortiguadores, sino también otros álcalis, ácidos, sistemas de salto del pH, contenedores de compartimento doble, etc., y son bien conocidos por los especialistas en el arte. Algunas formulaciones de detergentes para lavavajillas, más preferentemente formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos, comprenden un componente para ajustar el pH seleccionado entre sales inorgánicas alcalinas solubles en agua y aglutinantes orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes para ajustar el pH se seleccionan de manera tal que cuando la formulación de detergente para lavavajillas, más preferentemente 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 rango por encima de aproximadamente 8, preferentemente entre aproximadamente 9,5 y aproximadamente 11. El componente para ajustar el pH que no es fosfato preferido se puede seleccionar entre el grupo que consiste en:

(i) carbonato o sesquicarbonato de sodio;

(ii) silicato de sodio, preferentemente silicato de sodio hidrato que tiene una relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1, y mezclas de los mismos, con cantidades limitadas de metasilicato de sodio;

40 (iii) citrato de sodio;

(iv) ácido cítrico;

(v) bicarbonato de sodio;

(vi) borato de sodio, preferentemente bórax;

(vii) hidróxido de sodio; y

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

50 Las formas de realización preferidas contienen niveles bajos de silicato (por ejemplo, entre aproximadamente 3% en peso y aproximadamente 10% en peso de SiO_2). Son ilustrativas de sistemas de componentes para ajustar el pH muy preferidos de este tipo especializado son mezclas binarias granuladas de citrato de sodio con carbonato de sodio anhidro, y mezclas de tres componentes granulados de citrato de sodio trihidrato, ácido cítrico monohidrato y carbonato de sodio anhidro. La cantidad del componente para ajustar el pH en las composiciones usadas para los

lavavajillas automáticos preferentemente es de entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 50% en peso de la composición. En una realización preferida, el componente para ajustar el pH está presente en la composición en una cantidad de entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 40% en peso, preferentemente entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 30% en peso. Para las composiciones de la presente que tienen un pH entre aproximadamente 9,5 y aproximadamente 11 en la solución de lavado inicial, las formas de realización de formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos particularmente preferidas comprenden, en peso de las formulaciones de detergente para lavavajillas automáticos, entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 40% en peso, preferentemente entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 30% en peso, más preferentemente entre aproximadamente 15% en peso y aproximadamente 20% en peso, de citrato de sodio con entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 30% en peso, preferentemente entre aproximadamente 7% en peso y 25% en peso, más preferentemente entre aproximadamente 8% en peso y aproximadamente 20% en peso de carbonato de sodio. El sistema para ajustar el pH esencial se puede complementar (por ejemplo, para mejorar el secuestro en aguas duras) con otras sales de aglutinantes de detergencia opcionales seleccionadas entre aglutinantes de detergencia que no son fosfato conocidos en el arte, que incluyen diversos boratos, hidroxisulfonatos, poliactatos y policarboxilatos de metales alcalinos, de amonio o amonio sustituido solubles en agua. Se prefieren las sales de metal alcalinos, especialmente de sodio, de dichos materiales. Se pueden usar aglutinantes orgánicos, no de fósforo, solubles en agua alternativos, por sus propiedades secuestrantes. Los ejemplos de aglutinantes de poliactato y policarboxilato son las sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido de ácido etilendiamintetraacético; ácido nitrilotriacético, tartrato del ácido monosuccínico, tartrato del ácido disuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido carboximetoxisuccínico, ácido melítico y sales de bencenpolicarboxilato de sodio. Otros aglutinantes biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como también derivados de ácido asparagínico, tal como Baypure CX.

Las formulaciones de detergente se pueden encontrar una variedad de formas físicas tales como, por ejemplo, polvos, gránulos, tabletas (tabs), gel y líquido. Los ejemplos de los mismos incluyen, entre otros, polvos de detergente de alto desempeño, detergente en polvos y tabs supercompactas, de alto desempeño. Una forma física importante es la denominada granulada concentrada, que se agrega a un lavarropas.

También son de importancia los denominados detergentes compactos o súper compactos. En el campo de la elaboración de detergentes, existe una tendencia hacia la producción de aquellos detergentes que contienen una cantidad mayor de sustancias activas. Con el fin de minimizar el consumo de energía durante el procedimiento de lavado, los detergentes compactos o supercompactos deben actuar eficazmente a temperaturas de lavado bajas, por ejemplo, por debajo de 40 °C, o aún a temperatura ambiente (25°C). Dichos detergentes habitualmente contienen solo las cantidades pequeñas de rellenos o de sustancias, tal como sulfato de sodio o cloruro de sodio, requeridas para la elaboración de detergente. La cantidad total de dichas sustancias habitualmente es de entre 0 y 10% en peso, especialmente entre 0 y 5% en peso, más especialmente entre 0 y 1% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente. Dichos detergentes (súper)compactos habitualmente tienen una densidad aparente de entre 650 y 1000 g/l, especialmente entre 700 y 1000 g/l y más especialmente entre 750 y 1000 g/l.

Las formulaciones de detergente también se pueden encontrar en la forma de tabletas (tabs). Las ventajas de tabs residen en la facilidad de dispensar y conveniencia en el manejo. Las tabs son la forma más compacta de una formulación de detergente sólida y habitualmente tienen una densidad volumétrica de, por ejemplo, entre 0,9 y 1,3 kg/litro. Para lograr una disolución rápida, dichas tabs generalmente contienen auxiliares de disolución especiales:

- carbonato/carbonato ácido/ácido cítrico como efervescentes;
- desintegrantes, tales como celulosa, carboximetilcelulosa o poli(N-vinilpirrolidona) entrecruzada;
- materiales que se disuelven rápidamente, tales como acetatos de sodio (potasio) o citratos de sodio (potasio);
- agentes de recubrimiento rígidos, de disolución rápida, solubles en agua, tal como ácidos dicarboxílicos.

Las tabs también pueden comprender combinaciones de dichos auxiliares de disolución.

La formulación de detergente también se puede encontrar en la forma de un líquido acuoso que contiene entre 5% en peso y 50% en peso, preferentemente entre 10% en peso y 35% en peso, de agua o en la forma de un líquido no acuoso que no contiene más que un 5% en peso, preferentemente entre 0% en peso y 1% en peso de agua. Las formulaciones de detergente líquida no acuosa pueden comprender otros solventes como vehículos. Los alcoholes primario o secundario de bajo peso molecular, por ejemplo metanol, etanol, propanol e isopropanol, son adecuados para dicho propósito. También se puede usar agente tensioactivo solubilizante utilizado preferentemente es un monohidroxi alcohol pero polioles, tales como aquellos que contienen entre 2 y 6 átomos de carbono y entre 2 y 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propandiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propandiol). Dichos vehículos habitualmente se usan en una cantidad total de entre 5% en peso y 90% en peso, preferentemente entre 10% en peso y 50% en peso,

en base al peso total de la formulación de detergente. Las formulaciones de detergente también se usan en la forma de la denominada "dosis líquida unitaria".

Otro aspecto de la invención es un gránulo que comprende

5 a) entre 1 -99% en peso, en base al peso total del gránulo, de una composición como se describe en la reivindicación 1;

b) entre 1 -99% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

c) entre 0-20% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un material encapsulante, d) entre 0-20% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y e) entre 0-20% en peso en base al peso total del gránulo, de agua; donde la suma de los porcentajes es 100%.

10 Los gránulos de acuerdo a la invención comprenden un polímero orgánico soluble en agua como aglutinante. Dichos polímeros se pueden usar individualmente o en la forma de mezclas de dos o más polímeros.

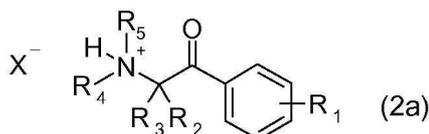
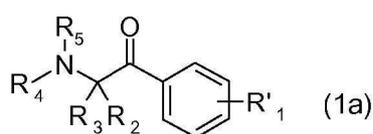
15 Los polímeros solubles en agua que se pueden considerar son, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliácridatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridin-N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona con α -olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo metacrilatos), copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamidas de dimetilaminopropilo, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilamidas de dimetilaminopropilo, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y metacrilatos de dimetilaminoetilo, terpolímeros de vinilcaprolactam/ vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de caprolactam/vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliácridamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcoholes polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polivinilo hidrolizado, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados, y también productos de polimerización mixtos de los polímeros mencionados.

25 Entre dichos polímeros orgánicos, se prefieren en especial los polietilenglicoles, carboximetilcelulosa, poliácridamidas, alcoholes polivinílico, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliácridatos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y polimetacrilatos.

30 Los materiales encapsulantes incluyen especialmente polímeros y ceras solubles en agua y dispersables en agua. Entre dichos materiales, se prefieren los polietilenglicoles, poliamidas, poliácridamidas, alcoholes polivinílico, polivinilpirrolidonas, 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.

35 Otros aditivos (d) que se pueden considerar son, por ejemplo, agentes humectantes, eliminadores de polvillo, colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua, y también aceleradores de disolución, abrillantadores ópticos y agentes secuestrantes. Ya se han descrito ejemplos de ellos precedentemente.

Los compuestos de fórmula 1 y 2 son parcialmente nuevos. Los compuestos nuevos son aquellos que son iónicos, es decir, el compuesto lleva una carga positiva o negativa que es equilibrado por un contraión. Por ello, otro aspecto es un compuesto de fórmula (1a) o (2a)



40 donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)⁻, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)⁻, C₁-C₆alquil-SO₂⁻, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆;

o R₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)⁻, C₁-C₆alquil-SO₂⁻, donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

o R'₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

5 R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido por fenilo; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

10 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametenimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

15 y donde los compuestos de las fórmulas (1a) y (2a) son iónicos,

y con la condición de que las sales de α-dietilaminoisobutirofenona con ácidos farmacéuticamente aceptables,

sal clorhidrato de α-di(n-propil)aminoisobutirofenona,

sal clorhidrato y ácido cítrico de α-etilmetilaminoisobutirofenona,

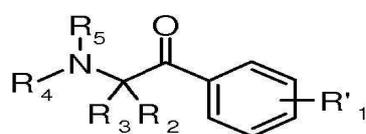
sal clorhidrato de α-n-propilmetilaminoisobutirofenona,

20 sal clorhidrato de α-iso-propilaminoisobutirofenona y la

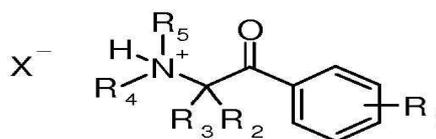
sal clorhidrato de α-etilaminoisobutirofenona

quedan excluidas.

En una forma de realización específica el compuesto es de las fórmulas (1a) y (2a)



(1a)



(2a)

25 donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)⁻, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)⁻, C₁-C₆alquil-SO₂⁻, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆;

30 o R₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)⁻, C₁-C₆alquil-SO₂⁻, donde el C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

o R'₁ es C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

5 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametiliminina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

10 Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

y donde los compuestos de las fórmulas (1a) y (2a) son iónicos,

y con la condición de que las sales de α-dietilaminoisobutirofenona con ácidos farmacéuticamente aceptables,

sal clorhidrato de α-di(n-propil)aminoisobutirofenona,

sal clorhidrato y ácido cítrico de α-etilmetilaminoisobutirofenona,

15 sal clorhidrato de α-n-propilmetilaminoisobutirofenona,

sal clorhidrato de α-iso-propilaminoisobutirofenona y

la sal clorhidrato de α-etilaminoisobutirofenona

quedan excluidas.

Se prefieren los compuestos de fórmula (2a) definidos precedentemente.

20 Las definiciones y preferencias indicadas precedentemente se aplican por igual a todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos de Preparación

Compuesto 1

25 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona: El compuesto del título está disponible en el comercio bajo el nombre comercial Irgacure 907 [CAS 71868-10-5].

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,53 (s, 3H), 2,56-2,59 (m, 4H), 3,68-3,71 (m, 4H), 7,21-7,24 (m, tipo d, 2H), 8,50-8,53 (m, tipo d, 2H).

Compuesto 2

30 Tetrafluoroborato de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolin-4-ilo-propan-1-ona: Se agrega lentamente ácido tetrafluorobórico (54% en éter dietílico; 1,47 g, 9 mmol) a una solución helada de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (2,29 g, 8,2 mmol) en éter dietílico (65 ml). La suspensión resultante se agita por dos horas y luego se filtró. La torta de filtrado se lava con éter dietílico y se secó para dar el compuesto del título como un sólido blanco (3 g).

35 ¹H-RMN (300 MHz, CD₃OD), δ [ppm]: 1,75 (s ancho, 6H), 2,46 (s, 3H), 3,21 (s ancho, 4H), 3,85 (s ancho, 2H), 4,00 (s ancho, 2H), 7,27-7,29 (m, tipo d, 2H), 7,86 (s ancho, 2H).

Compuesto 3

Cloruro de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-ona: Se agrega ácido clorhídrico (32% en agua; 0,57 g, 5 mmol) a una solución caliente de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (1,4 g, 5 mmol) en n-propanol (15 ml). La mezcla resultante se agita una hora y luego se concentró con un evaporador rotatorio para dar el compuesto del título como un sólido blanco (1,58 g).

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6), δ [ppm]: 1,83 (s ancho, 6H), 2,55 (s, 3H), 3,33 (s ancho, 4H), 4,01 (s ancho, 4H), 7,36-7,39 (m, tipo d, 2H), 7,90 (s ancho, 2H), 10,73 (s ancho, 1H).

Compuesto 4

1-(4-butilsulfanilfenil)-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona: El compuesto del título se sintetiza de acuerdo con el procedimiento publicado (EP 88050 A2).

- 10 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,97 (t, $J = 7,35$ Hz; 3H), 1,32 (s, 6H), 1,46-1,55 (m, 2H), 1,68-1,75 (m, 2H), 2,57-2,60 (m, 4H), 3,00-3,03 (m, tipo t, 2H), 3,69-3,72 (m, 4H), 7,25-7,27 (m, tipo d, 2H), 8,49-8,51 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 322,12 (100); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$: 321.

Compuesto 5

- 15 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona: Se agrega lentamente ácido 3-cloroperoxibenzoico (70%; 0,84 g, 3,41 mmol), disuelto en diclorometano (10 ml), a una solución enfriada con hielo de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (0,95 g, 3,4 mmol) en diclorometano (10 ml). La mezcla de la reacción se agita por 2,5 horas y luego se filtró. El material filtrado se lava con hidróxido de sodio (2 mol/l en agua), la fase orgánica se separó y el solvente se evaporó con un evaporador rotatorio para dar el compuesto del título como un aceite ligeramente amarillo que se solidificó tras almacenamiento en un refrigerador (1,06 g).

- 20 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,33 (s, 6H), 2,57-2,60 (m, 4H), 2,77 (s, 3H), 3,68-3,71 (m, 4H), 7,68-7,71 (m, tipo d, 2H), 8,68-8,71 (m, tipo d, 2H).

LC/MS (APCI pos.), m/z (% de área): hallado 296,0 (99); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$: 295.

Compuesto 6

- 25 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona: Se disuelve 1-(4-fluoro-fenil)-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-ona (preparada de acuerdo a DE19753655; 5 g, 19,9 mmol) en DMSO (25 ml) seguido por la adición de metansulfinato de sodio (12,08 g, 118,3 mmol). La mezcla de la reacción se lleva a 140 °C y se agitó por 30 horas, para obtener una suspensión anaranjada. La mezcla se vierte sobre tolueno/agua, la fase orgánica se separó, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y el solvente se evaporó bajo presión reducida para dar un sólido (5,5 g). la recristalización a partir de metanol dio el compuesto del título (4,4 g).

- 30 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,33 (s, 6H), 2,57-2,60 (m, 4H), 3,09 (s, 3H), 3,69-3,72 (m, 4H), 7,98-8,01 (m, tipo d, 2H), 8,69-8,72 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 312 (100); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$: 311.

Compuesto 7

- 35 2-metil-2-morfolino-1-fenil-propan-1-ona: El compuesto del título se sintetiza de acuerdo al procedimiento publicado (Calvin L. Stevens, Charles Hung Chang *J. Org. Chem.* 1962, 27, 4392).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,35 (s, 6H), 2,60-2,62 (m, 4H), 3,71-3,73 (m, 4H), 7,41-7,45 (m, 2H), 7,52-7,56 (m, 1H), 8,55 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 234,04 (100); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: 233.

Compuesto 8

- 40 Cloruro de ácido 2-[4-(2-metil-2-morfolin-4-il-propanoil)fenil]sulfanilacético: Se agita una solución de 2-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]sulfanilacetato de metilo (preparado como se describe más adelante; 1,15 g, 3,4 mmol) en ácido clorhídrico (2 mol/l en agua; 10 g) a 25°C durante la noche. La mezcla de la reacción se filtra y el material filtrado se extrae con éter dietílico. La fase acuosa se separa y se concentra con un evaporador rotatorio

para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (1,2 g).

^1H -RMN (300 MHz, D_2O), δ [ppm]: 1,75 (s, 6H), 3,28-3,37 (m, 4H), 3,88 (s, 2H), 3,91-3,97 (m, 2H), 4,08-4,12 (m, 2H), 7,34-7,37 (m, tipo d, 2H), 7,75-7,78 (m, tipo d, 2H).

LC/MS (APCI pos.), m/z (% de área): hallado 324,15 (83); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S} \times \text{H}^+$: 324.

5 2-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]sulfanilacetato de metilo: Se agregaron N,N-diisopropiletilamina (98%; 1,27 g, 9,6 mmol), mercaptoacetato de metilo (99%; 0,47 g, 4,38 mmol), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) (0,2 g, 0,22 mmol) y 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (97%; 0,25 g, 0,42 mmol) a una solución de 1-(4-bromofenil)-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona (preparada como se describe más adelante; 1,36 g, 4,36 mmol) en 1,4-dioxano (9 ml). La solución se lleva a reflujo y se agita por 21 horas. La mezcla de la reacción se enfría a 25°C, se diluye con éter dietílico y luego se extrae con ácido clorhídrico (2 mol/l en agua). La fase acuosa se separa, se enfría con hielo y luego se alcaliniza por adición lenta de hidróxido de sodio (2 mol/l en agua). El precipitado se retira por filtración, la torta de filtrado se lava con agua y se seca en un horno de vacío. El sólido resultante se lava con éter dietílico para dar, después del secado, el compuesto del título como un sólido anaranjado (1,2 g).

15 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,55-2,58 (m, 4H), 3,67-3,70 (m, 4H), 3,75 (s, 2H), 3,76 (s, 3H), 7,32-7,35 (m, tipo d, 2H), 8,49-8,52 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 338,09 (100); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$: 337.

20 1-(4-bromofenil)-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona: Se agrega 2-(4-bromo-fenil)-2-metoxi-3,3-dimetil-oxirano (preparado como se describe más adelante; 192 g, 0,75 mol) a morfolina (203 g, 2,33 mol). La mezcla resultante se lleva a 130°C y se agita por 21 horas. La mezcla de la reacción se evapora bajo presión reducida para dar un aceite rojo oscuro (228 g) que se toma en tolueno (200 ml), se filtra y se lava con HCl (16% en agua). La fase orgánica se separa y el solvente se evapora bajo presión reducida para dar el compuesto del título (154 g).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,55-2,58 (m, 4H), 3,67-3,70 (m, 4H), 7,54-7,57 (m, tipo d, 2H), 8,43-8,46 (m, tipo d, 2H).

25 GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 312 (100), 314 (ca. 95); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}^{(79}\text{Br})\text{NO}_2$: 311, para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}^{(81}\text{Br})\text{NO}_2$: 313.

30 2-(4-bromofenil)-2-metoxi-3,3-dimetil-oxirano: Se agrega lentamente 2-bromo-1-(4-bromo-fenil)-2-metil-propan-1-ona (preparada como se describe más adelante; 208 g, 0,68 mol), disuelto en una mezcla de clorobenceno (180 ml) y metanol (100 ml), a metilato de sodio (30% en metanol; 125 g, 0,69 mol) manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 20°C. Después de 1,5 horas, se separa el bromuro de sodio precipitado por filtración y el material filtrado se evapora bajo presión reducida para dar el compuesto del título (192 g) que se usa sin purificación adicional.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 1,00 (s, 3H), 1,53 (s, 3H), 3,20 (s, 3H), 7,16-7,35 (m, 2H; las señales adicionales se deben a la presencia de clorobenceno residual), 7,52 (d, $J = 9$ Hz, 2H).

35 2-bromo-1-(4-bromofenil)-2-metil-propan-1-ona: Se bromo 1-(4-bromofenil)-2-metil-propan-1-ona (preparada de acuerdo a Gonzalo Blay et al, *Tetrahedron* 2001, 57, 1075) en clorobenceno con bromo (1 eq) en presencia de ácido clorosulfónico a temperatura ambiente. El compuesto del título se obtiene como un aceite amarillo (208 g; que aún contiene algo de clorobenceno) y se usa sin purificación adicional.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 2,02 (s, 6H), 7,27-7,34 (m, clorobenceno), 7,58 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8,03 (d, $J = 9$ Hz, 2H).

40 Compuesto 9

1-[4-(2-hidroxietilsulfanil)fenil]-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona: El compuesto del título se sintetiza de acuerdo al procedimiento publicado (EP88050 A2).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,55-2,59 (m, 4H), 3,20-3,24 (m, tipo t, 2H), 3,68-3,71 (m, 4H), 3,83-3,87 (m, tipo t, 2H), 7,32-7,34 (m, tipo d, 2H), 8,49-8,52 (m, tipo d, 2H).

45 GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 310 (100); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$: 309.

Compuesto 10

1-[4-(2-hidroxietilsulfinil)fenil]-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona: El compuesto del título se sintetiza a partir del compuesto 9 de acuerdo al procedimiento descrito para la preparación del compuesto 5.

5 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,33 (s, 3H), 1,34 (s, 3H), 2,57-2,60 (m, 4H), 2,87-2,94 (m, 1H), 3,07 (ca., s ancho, 1H), 3,20-3,29 (m, 1H), 3,68-3,72 (m, 4H), 4,03-4,10 (m, 1H), 4,16-4,24 (m, 1H), 7,68-7,71 (m, tipo d, 2H), 8,69-8,72 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 326 (100); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$: 325.

Compuesto 11

1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona: El compuesto del título se sintetiza de acuerdo al procedimiento publicado (WO9621167 y EP88050).

10 ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,04 (ca., s ancho, 1H), 2,56-2,59 (m, 4H), 3,68-3,71 (m, 4H), 3,98-4,01 (m, tipo t, 2H), 4,14-4,17 (m, tipo t, 2H), 6,90-6,93 (m, tipo d, 2H), 8,58-8,61 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 294,04 (100); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 293.

Compuesto 12

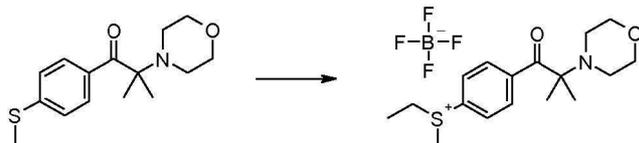
15 Ácido 3-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]propanoico: El compuesto del título se prepara mediante hidrólisis de 3-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]propanoato de metilo (preparado como se describe más adelante).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,56-2,59 (m, 4H), 2,69-2,74 (m, tipo t, 2H), 2,98-3,03 (m, tipo t, 2H), 3,68-3,71 (m, 4H), 5,84 (ca., s ancho, 1H), 7,24-7,27 (m, tipo d, 2H), 8,47-8,50 (m, tipo d, 2H).

MS (APCI pos.), m/z (%): hallado 306,13 (100); calcd. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 305.

20 3-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]propanoato: El compuesto del título se prepara de acuerdo al método descrito para la preparación de 1-(4-bromofenil)-2-metil-2-morfolino-propan-1-ona a partir de bromobenceno, pero usando 3-fenilpropanoato de etilo en su lugar.

Compuesto 13



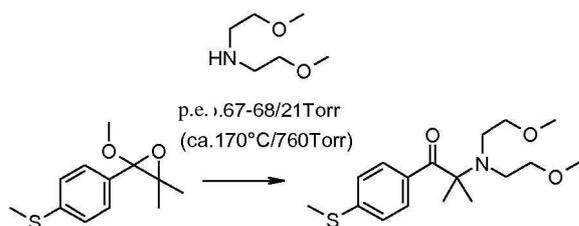
25 Tetrafluoroborato de etil-metil-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]sulfonio: Se agrega lentamente tetrafluoroborato de trietiloxonio (97%; 0,45 g, 0,0023 mol), disuelto en diclorometano (2 ml), a una solución de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (0,73 g, 0,0026 mol) en diclorometano (6 ml) y la mezcla de la reacción se mantuvo con agitación durante 5 horas a 25°C. Se agrega metanol (5 gotas) y la solución resultante se evapora hasta sequedad. El residuo oleoso (1,2 g) se disuelve en acetona y luego se agrega lentamente a éter dietílico agitado. Los sobrenadantes se separan por decantación y el aceite precipitado se seca con una bomba de aceite para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (ensayo 90% por ^1H -RMN; 1,0 g).

30

^1H -RMN (300 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 1,30-1,35 (m, tipo t, 3H), 1,33 (s, 6H), 2,56 (s ancho, 4H), 3,20 (s, 3H), 3,52-3,70 (m, 2H), 3,64 (s ancho, 4H), 7,95-7,97 (m, tipo d, 2H), 8,71-8,73 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 308,1 (100)/87,0 (100); calc. para $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}]^+ / [\text{BF}_4]^-$: 308/87.

Compuesto 14

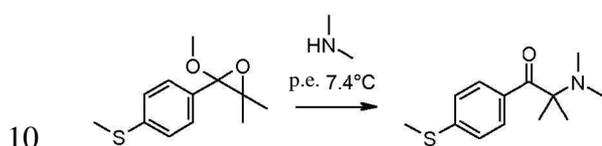


2-bis(2-metoxietil)amino-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y bis(2-metoxietil)amina (6,4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (160°C, 50 horas). Líquido amarillo;

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,30 (s, 6H), 2,50 (s, 3H), 2,70-2,74 (m, tipo t, 4H), 3,27 (s, 6H), 3,35-3,37 (m, tipo t, 4H), 7,17-7,21 (m, tipo d, 2H), 8,42-8,45 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 326 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$: 325.

Compuesto 15

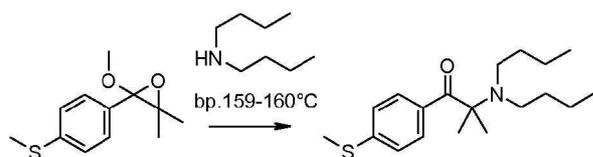


- 10 2-dimetilamino-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y dimetilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 24 horas). Líquido amarillo;

- 15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,28 (s, 6H), 2,27 (s, 6H), 2,52 (s, 3H), 7,20-7,22 (m, tipo d, 2H), 8,45-8,48 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 238 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NOS}$: 237.

Compuesto 16



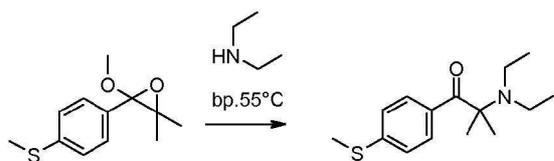
2-(dibutilamino)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona:

- 20 El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y dibutilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (presión ambiente, reflujo, 160 horas). Líquido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: (ca.) 0,8-0,85 (m, tipo t, 6H), 1,15-1,22 (m, 4H), 1,3 (s, 6H), 1,4-1,5 (m, 4H), 2,4-2,47 (m, 4H), 2,5 (s, 3H), 7,21-7,25 (m, tipo d, 2H), 8,45-8,51 (m, tipo d, 2H);

- 25 MS (CI), m/z (%): hallado 322 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NOS}$: 321.

Compuesto 17

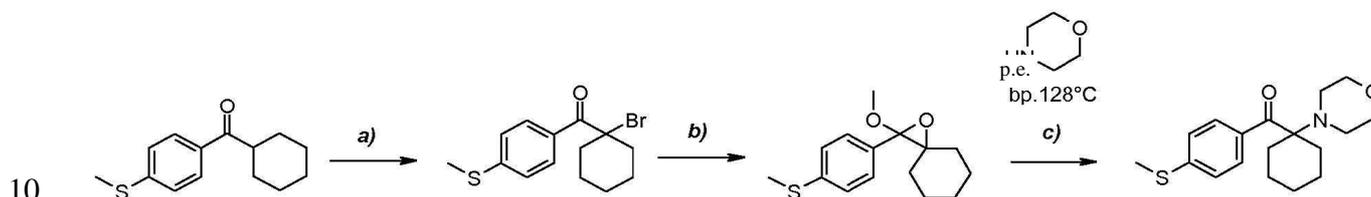


2-dietilamino-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y dietilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 15 horas). Líquido anaranjado;

5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,04-1,09 (m, tipo t, 6H), 1,33 (s, 6H), 2,54 (s, 3H), 2,54-2,62 (m, tipo q, 4H), 7,21-7,24 (m, tipo d, 2H), 8,54-8,57 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 266 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOS}$: 265.

Compuesto 18



c) (4-metilsulfanilfenil)-(1-morfolinociclohexil)metanona: El compuesto del título se prepara a partir de 1-metoxi-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-oxaespиро[2,5]octano (preparado como se describe más adelante) y morfolina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (presión ambiente, reflujo, 96 horas). Sólido amarillento;

15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,04-1,34 (m, 3H), 1,50-1,63 (m, 5H), 2,19-2,23 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 2,67-2,70 (m, 4H), 3,71-3,74 (m, 4H), 7,21-7,24 (m, tipo d, 2H), 8,32-8,35 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 320 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$: 319.

b) 1-metoxi-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-oxaespиро[2,5]octano: Se agrega lentamente metóxido de sodio (30% en metanol; 19,8 g, 0,11 mol) a una solución de (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfanilfenil)metanona (preparada como se describe más adelante; 98%, 31,9 g, 0,1 mol) en metanol (15 ml) y la mezcla de la reacción se agitó durante la noche a 25°C. Se agregan tolueno y agua, la fase orgánica se separa y se lava con agua. La evaporación de la fase orgánica permite obtener el compuesto del título (25,6 g). Líquido amarillento;

20 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,14-1,34 (m, 3H), 1,39-1,68 (m, 4H), 1,76-1,88 (m, 2H), 1,94-2,01 (m, 1H), 2,52 (s, 3H), 3,21 (s, 3H), 7,25-7,28 (m, tipo d, 2H), 7,39-7,41 (m, tipo d, 2H);

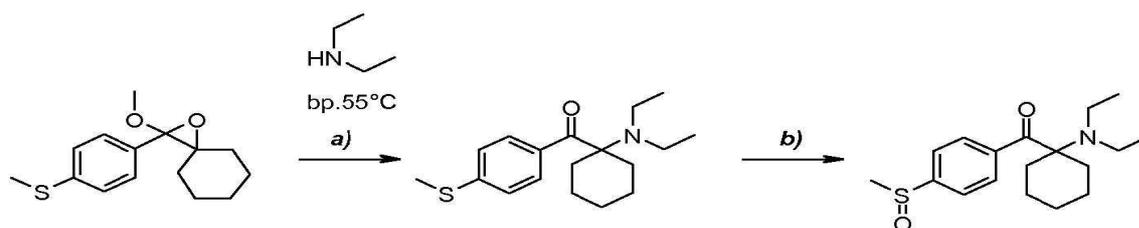
MS (CI), m/z (%): hallado 265 (80; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: 264.

a) (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfanilfenil)metanona: Se agrega lentamente bromo (99%; 43,1 g, 0,267 mol) a 19°C a una suspensión de ciclohexil-(4-metilsulfanilfenil)metanona (preparado de acuerdo a US6180651; 63,3 g, 0,270 mol) en dicloroetano (200 ml) y la mezcla de la reacción se agitó durante la noche con algo de burbujeo de nitrógeno por debajo del nivel de líquido con el fin de eliminar de manera constante bromuro de hidrógeno. La solución resultante se evapora hasta sequedad para dar el compuesto del título (86,8 g). Líquido anaranjado;

30 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,35-1,45 (m, 1H), 1,49-1,59 (m, 3H), 1,75-1,89 (m, 2H), 2,15-2,23 (m, 2H), 2,32-2,39 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 7,23 (m, tipo d, 2H), 8,06-8,08 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 313 (90); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrOS}$: 313.

Compuesto 19



5 b) (1-dietilaminociclohexil)-(4-metilsulfonilfenil)metanona: El compuesto del título se prepara a partir de (1-dietilaminociclohexil)-(4-metilsulfanilfenil)metanona (preparada como se describe más adelante) y ácido 3-cloroperoxisulfónico (1 p.e.ivalente) de acuerdo a la preparación del compuesto 22 (reacción durante la noche; si adición adicional de ácido 3-cloroperoxisulfónico y sin reacción posterior). Líquido anaranjado;

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,08-1,11 (m, tipo t, 6H), 1,14-1,27 (m, 3H), 1,51-1,61 (m, 5H), 2,23-2,26 (m, 2H), 2,68-2,74 (m, tipo q, 4H), 2,77 (s, 3H), 7,65-7,67 (m, tipo d, 2H), 8,53-8,55 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 322 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$: 321.

10 a) (1-dietilaminociclohexil)-(4-metilsulfanilfenil)metanona: El compuesto del título se prepara a partir de 1-metoxi-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-oxaespиро[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18) y dietilamina (5,5 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 72 horas). Líquido anaranjado;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,06-1,11 (m, tipo t, 6H), 1,16-1,36 (m, 3H), 1,47-1,60 (m, 5H), 2,25-2,29 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,64-2,72 (m, tipo q, 4H), 7,20-7,22 (m, tipo d, 2H), 8,37-8,40 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 306 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NOS}$: 305.

15 Compuesto 20

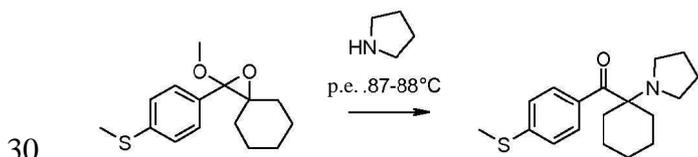
20 Cloruro de dietil-[2-(4-metoxifenil)-2-oxo-etil]amonio: Se agrega ácido clorhídrico (1 mol/l en agua; 8 ml, 8 mmol) a una dispersión de 2-dietilamino-1-(4-metoxifenil)etanona (preparada como se describe más adelante; 88%; 2 g, 7,9 mmol) en agua (8 ml). La mezcla resultante se agita a 25°C por 20 minutos, se filtró sobre un tapón de Hyflo y el material filtrado se evaporó con un evaporador rotatorio para dar el compuesto del título como un aceite parduzco viscoso (1,3 g). El espectro de $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO-d_6) corresponde a la estructura del compuesto 20.

25 2-dietilamino-1-(4-metoxifenil)etanona: Se agrega lentamente 2-bromo-1-(4-metoxifenil)etanona (2,35 g, 10,3 mmol), disuelto en éter dietílico (10 ml), a una solución de dietilamina (99%; 1,47 g, 19,9 mmol) en éter dietílico (8 ml). La mezcla de la reacción se lleva a reflujo y se agita por 6 horas. La suspensión resultante se enfría a 25°C, se filtra y el material filtrado se evapora con un evaporador rotatorio para dar el compuesto del título como un aceite anaranjado (2,25 g).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO-d_6), δ [ppm]: 0,93-0,98 (m, tipo t, 6H), 2,51-2,58 (m, tipo q, 4H), 3,77 (s, 2H), 3,83 (s, 3H), 7,00-7,02 (m, tipo d, 2H), 7,99-8,01 (m, tipo d, 2H).

GLC/MS (CI pos.), m/z (%): hallado 222 (100); calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: 221.

Compuesto 21

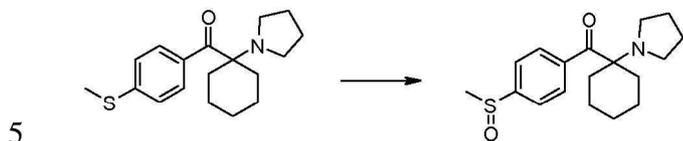


35 (4-metilsulfanilfenil)-(1-pirrolidin-1-ilciclohexil)metanona: Se agitan juntos 1-metoxi-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-oxaespиро[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18; 7 g, 0,0265 mol) y pirrolidina (99%; 7,6 g, 0,1069 mol) durante 24 horas en un autoclave a 140°C. El autoclave se enfría hasta 25°C, se descarga y el exceso de pirrolidina se separa por destilación. Se agrega ácido clorhídrico acuoso (2 mol/l; 20 ml) al residuo (8,1 g) y la mezcla resultante se extrae con éter dietílico. La fase acuosa es se separa, se alcaliniza mediante la adición de una solución conc. acuosa de hidróxido de sodio y se extrae con éter dietílico. La fase orgánica se separa, se seca sobre K_2CO_3 , se filtra y se evapora. La cromatografía en columna (silicio, hexano/acetato de etilo) del residuo (6,6 g) permite obtener el compuesto del título como un aceite amarillo (3,2 g).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,07-1,32 (m, 3H), 1,51-1,62 (m, 5H), 1,74 (s ancho, 4H), 2,25-2,29 (m, tipo d, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,73 (s ancho, 4H), 7,20-7,22 (m, tipo d, 2H), 8,21-8,24 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 304 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NOS}$: 303.

Compuesto 22

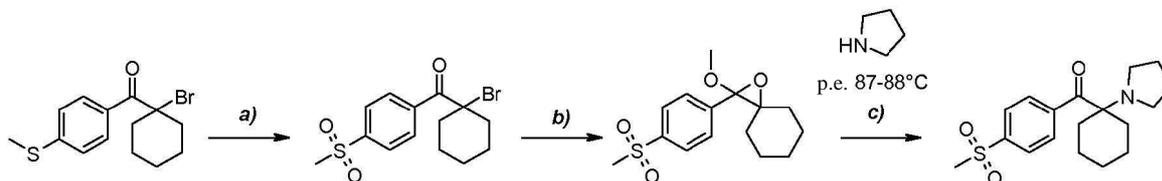


10 (4-metilsulfinilfenil)-(1-pirrolidin-1-ilciclohexil)metanona: Se agrega lentamente ácido 3-cloroperoxibenzoico (77%; 1,59 g, 0,0071 mol), disuelto en diclorometano (15 ml), a una solución enfriada con hielo de (4-metilsulfanilfenil)-(1-pirrolidin-1-ilciclohexil)metanona (compuesto 21; 2,15 g, 0,0071 mol) en diclorometano (10 ml). Se retira el baño de hielo y la mezcla de la reacción se agita durante la noche. Se agrega otro ácido 3-cloroperoxibenzoico (77%; 0,24 g, 0,0011 mol) y la mezcla de la reacción se agita por 40 horas adicionales a 25°C. La solución resultante se lava en forma secuencial con una solución acuosa de hidróxido de sodio (2 mol/l) y salmuera, se seca sobre MgSO_4 , se filtra y luego se evapora hasta sequedad. La cromatografía en columna (silicio; hexano/acetato de etilo) del residuo permite obtener el compuesto del título como un sólido amarillo.

15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,10-1,29 (m, 3H), 1,53-1,62 (m, 5H), 1,76 (s ancho, 4H), 2,21-2,24 (m, tipo d, 2H), 2,73 (s ancho, 4H), 2,76 (s, 3H), 7,64-7,66 (m, tipo d, 2H), 8,35-8,37 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 320 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$: 319.

Compuesto 23



c) (4-metilsulfonylfenil)-(1-pirrolidin-1-ilciclohexil)metanona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-2-(4-metilsulfonylfenil)-1-oxaespiro[2,5]octano (preparado como se describe más adelante) y pirrolidina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (140°C, 48 horas). Sólido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,14-1,22 (m, 3H), 1,54-1,66 (m, 5H), 1,74-1,81 (m, 4H), 2,18-2,22 (m, 2H), 2,72-2,75 (m, 4H), 3,09 (s, 3H), 7,95-7,97 (m, tipo d, 2H), 8,36-8,38 (m, tipo d, 2H);

25 MS (CI), m/z (%): hallado 336 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$: 335.

b) 2-metoxi-2-(4-metilsulfonylfenil)-1-oxaespiro[2,5]octano: El compuesto del título se prepara a partir de (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfonylfenil)metanona (preparada como se describe más adelante) y metóxido de sodio de acuerdo con el método descrito para la preparación de 2-metoxi-2-(4-metilsulfanilfenil)-1-oxaespiro[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18). Sólido anaranjado;

30 $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,08-1,13 (m, 1H), 1,17-1,34 (m, 2H), 1,39-1,68 (m, 4H), 1,76-1,87 (m, 2H), 1,94-2,00 (m, 1H), 3,11 (s, 3H), 3,21 (s, 3H), 7,69-7,71 (m, tipo d, 2H), 7,97-7,99 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 297 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$: 296.

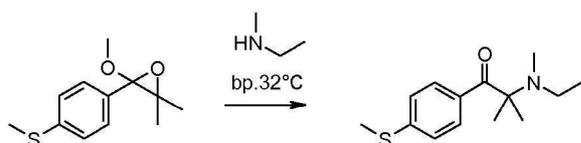
35 a) (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfonylfenil)metanona: Se agrega lentamente ácido 3-cloroperoxibenzoico (77%; 19,6 g, 0,0875 mol), disuelto en diclorometano (120 ml), a una solución enfriada con hielo de (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfanilfenil)metanona (intermediario para la preparación del compuesto 18; 13,4 g, 0,0428 mol) en diclorometano (80 ml). Se retira el baño de hielo y la mezcla de la reacción se agita durante 6 horas a 25°C. La suspensión resultante se filtra y el material filtrado se lava con una solución de carbonato de sodio (2 mol/l). La fase orgánica se

separa, se seca sobre MgSO_4 , se filtra y se evapora hasta sequedad para dar el compuesto del título (15,6 g) como un sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,38-1,46 (m, 1H), 1,50-1,65 (m, 3H), 1,77-1,88 (m, 2H), 2,14-2,19 (m, 2H), 2,28-2,34 (m, 2H), 3,11 (s, 3H), 8,01-8,03 (m, tipo d, 2H), 8,21-8,23 (m, tipo d, 2H);

5 LC/MS (APCI pos.), m/z (% de área): hallado 344,8 (93); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$: 345.

Compuesto 24

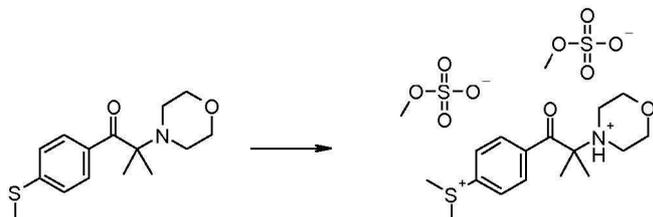


10 2-(etil(metil)amino)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y *N*-etilmetilamina (3 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 48 horas). Líquido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,99 (t, $J = 7,05$ Hz, 3H), 1,29 (s, 6H), 2,26 (s, 3H), 2,40 (q, $J = 7,05$ Hz, 2H), 2,53 (s, 3H), 7,21-7,24 (m, tipo d, 2H), 8,50-8,53 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 252 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NOS}$: 251.

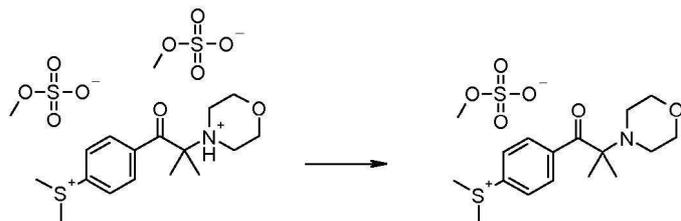
15 Compuesto 25



20 Metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolino-4-ilo-4-il-propanoilo)fenil]sulfonio: Se agrega lentamente sulfato de dimetilo (99%; 24,5 g, 0,1923 mol) a 25°C a una solución de 2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-morfolino-propan-1-ona (5,4 g, 0,0193 mol) en acetonitrilo (50 ml) que contiene agua (0,35 g, 0,0194 mol). La mezcla de la reacción se lleva a 60°C y se agita durante la noche. Luego de enfriar hasta 25°C se agrega tolueno (40 ml) y se dejó que se asentara la dispersión resultante. Los sobrenadantes se decantan y el aceite restante se secó para dar el compuesto del título (10,48 g). Aceite amarillo; Análisis elemental (solo S y N, %): hallado S 19,0, N 2,83, correspondiente a una relación molar S/N = 2,9/1; calcd. S 18,6, N 2,71, correspondiente a una relación molar S/N = 3/1;

25 MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 294,0 (100; M-H^+)/111,0 (100); calc. para $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}]^+ / [\text{CH}_3\text{O}_4\text{S}]^-$: 295/111.

Compuesto 26

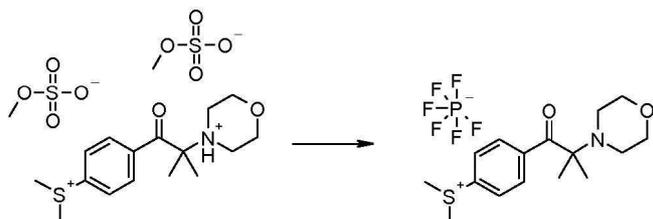


Metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoilo)fenil]sulfonio: Se disuelve metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolino-4-ilo-4-il-propanoilo)fenil]sulfonio (compuesto 25; 4,5 g, 0,0087 mol) en una solución acuosa de hidróxido de

sodio (2 mol/l; 5 g, aproximadamente 0,0093 mol). La solución resultante (pH aproximadamente 4,5) se lleva a pH 9,0 mediante adición por porciones de carbonato de sodio sólido (aproximadamente 0,3 g) y luego se agita a 25°C por 30 minutos. La extracción con diclorometano y evaporación del solvente orgánico permite obtener el compuesto del título como un sólido amarillo (2,39 g).

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 2,55-2,58 (m, 4H), 3,55 (s, 6H), 3,69-3,72 (m, 4H), 3,70 (s, 3H), 8,16-8,19 (m, tipo d, 2H), 8,76-8,79 (m, tipo d, 2H); MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 294,1 (100)/111,1 (100); calc. para $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+[\text{CH}_3\text{O}_4\text{S}]^-$: 294/111.

Compuesto 27

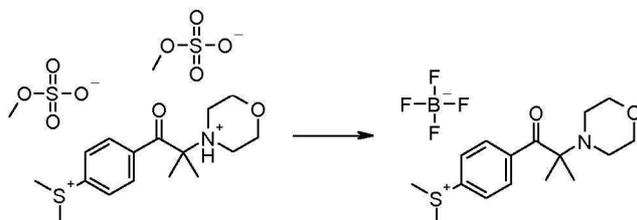


- 10 Hexafluorofosfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]sulfonio: Se agrega lentamente hexafluorofosfato de sodio (98%; 5,21 g, 0,0304 mol), disuelto en agua (16 ml), a una solución de metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolin-4-io-4-il-propanoil)fenil]sulfonio (compuesto 25; 5,25 g, 0,0101 mol) en agua (47 ml). La solución resultante (pH de aproximadamente 0,8) se lleva a pH 9,2 mediante la adición por porciones de una solución acuosa de carbonato de sodio (2 mol/l; aproximadamente 19,3 g). El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (3,26 g).
- 15

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 1,32 (s, 6H), 2,55-2,57 (m, 4H), 3,19 (s, 6H), 3,63-3,65 (m, 4H), 7,97-7,99 (m, tipo d, 2H), 8,71-8,73 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 294,1 (100)/145,1 (100); calc. para $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+[\text{PF}_6]^-$: 294/145.

Compuesto 28

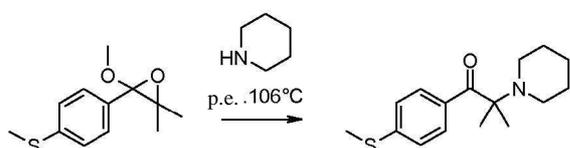


- 20 Tetrafluoroborato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolino-propanoil)fenil]sulfonio: Se disuelve metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-morfolin-4-io-4-il-propanoil)fenil]sulfonio (compuesto 25; 5,18 g, 0,01 mol) en una solución acuosa de hidróxido de sodio (2 mol/l; 5,4 g, aproximadamente 0,01 mol). La solución resultante (pH de aproximadamente 4,6) se lleva a pH 10,0 mediante la adición por porciones de carbonato de sodio sólido (aproximadamente 0,95 g) seguido por la adición de una solución de tetrafluoroborato de sodio (98%; 2,24 g, 0,02 mol) en agua (9 ml). El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (2,65 g).
- 25

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_3CN), δ [ppm]: 1,32 (s, 6H), 2,55-2,58 (m, 4H), 3,21 (s, 6H), 3,63-3,67 (m, 4H), 7,98-8,01 (m, tipo d, 2H), 8,71-8,74 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 294 (100)/87 (100); calc. para $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+[\text{BF}_4]^-$: 294/87.

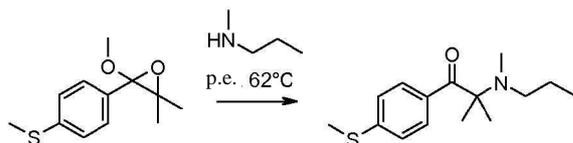
30 Compuesto 29



2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-(1-piperidil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y piperidina de acuerdo con EP88050A2. Sólido amarillento;

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,29 (s, 6H), 1,46-1,51 (m, 2H), 1,51-1,59 (m, 4H), 2,49-2,52 (m, 4H), 2,54 (s, 3H), 7,22-7,25 (m, tipo d, 2H), 8,57-8,60 (m, tipo d, 2H); MS (CI), m/z (%): hallado 278 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NOS}$: 277.

Compuesto 30

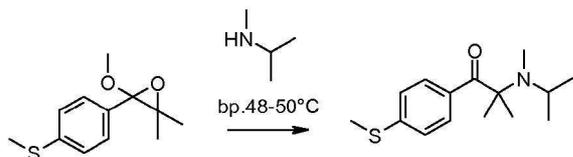


- 10 2-metil-2-(metil(propil)amino)-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y *N*-metilpropilamina (3 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 22 horas). Líquido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 1,30 (s, 6H), 1,40-1,52 (m, sexteto t, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,31-2,36 (m, tipo t, 2H), 2,53 (s, 3H), 7,20-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,49-8,51 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 266 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOS}$: 265.

- 15 Compuesto 31

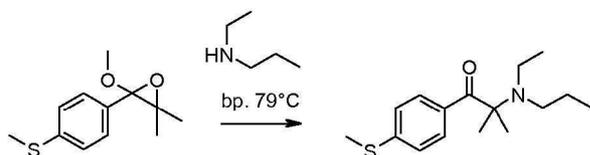


2-(isopropil(metil)amino)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y *N*-isopropilmetilamina (3 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 23 horas). Líquido amarillo;

- 20 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,99 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H), 1,34 (s, 6H), 2,24 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 3,03 (septuplete, $J = 6,4$ Hz, 1H), 7,20-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,40-8,43 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 266 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOS}$: 265.

Compuesto 32

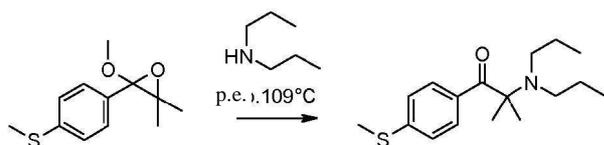


- 25 2-(etil(propil)amino)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y *N*-etilpropilamina (3 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 70 horas). Líquido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 1,03 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,33 (s, 6H), 1,47-1,60 (m, sexteto t, 2H), 2,43-2,48 (m, 2H), 2,52-2,59 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 7,21-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,53-8,55 (m, tipo d, 2H);

- 30 MS (CI), m/z (%): hallado 280 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NOS}$: 279.

Compuesto 33

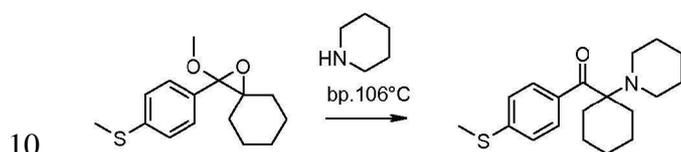


2-(dipropilamino)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y dipropilamina (3 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 45 horas). Líquido amarillo;

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,79 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H), 1,33 (s, 6H), 1,43-1,56 (m, sexteto t, 4H), 2,40-2,45 (m, 4H), 2,53 (s, 3H), 7,21-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,51-8,54 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 294 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NOS}$: 293.

Compuesto 34

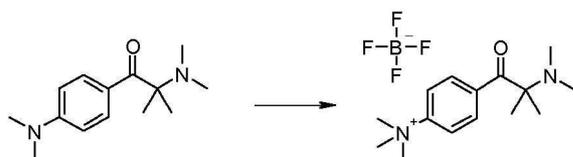


- 10 (4-metilsulfanilfenil)-[1-(1-piperidil)ciclohexil]metanona: El compuesto del título se prepara a partir de 1-metoxi-1-(4-metilsulfanilfenil)-2-oxaespiro[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18) y piperidina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 22 horas). Aceite parduzco;

- 15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,06-1,16 (m, 1H), 1,20-1,35 (m, 2H), 1,42-1,52 (m, 2H), 1,52-1,61 (m, 9H), 2,14-2,18 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 2,61-2,64 (m, 4H), 7,20-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,39-8,41 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 318 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NOS}$: 317.

Compuesto 35

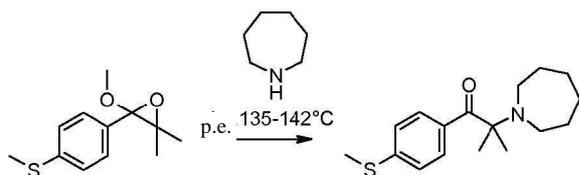


- 20 tetrafluoroborato de[4-(2-dimetilamino-2-metil-propanoil)fenil]-trimetil-amonio: Se agrega lentamente sulfato de dimetilo (99%; 26,7 g, 0,21 mol) a 25°C a una solución de 2-dimetilamino-1-(4-dimetilaminofenil)-2-metil-propan-1-ona (preparada de acuerdo a EP138754A2; 4,96 g, 0,021 mol) en acetonitrilo (50 ml) que contiene agua (0,38 g, 0,021 mol), la mezcla de la reacción se agita a 25°C por aproximadamente 40 horas y la suspensión resultante se filtra. Se agrega tolueno (50 ml) al material filtrado y se decanta el sobrenadante. El aceite remanente (6,8 g) se seca y se disuelve nuevamente en agua (6,8 ml). La solución resultante (pH aproximadamente 0,3) se lleva a pH 9,2
- 25 mediante la adición por porciones de una solución acuosa de carbonato de sodio (2 mol/l; aproximadamente 5,5 g) seguido por la adición de una solución de tetrafluoroborato de sodio (98%; 4,24 g, 0,0378 mol) en agua (8 ml). La suspensión resultante (pH aproximadamente 8,3) es llevada nuevamente a pH 9,2 mediante adición de carbonato de sodio sólido (2,5 g). El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (1,8 g).

- 30 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, D_2O), δ [ppm]: 1,29 (s, 6H), 2,16 (s, 6H), 3,56 (s, 9H), 7,80-7,83 (m, tipo d, 2H), 8,00-8,02 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 249 (100)/87 (100); calc. para $[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]^+ / [\text{BF}_4]^-$: 249/87.

Compuesto 36

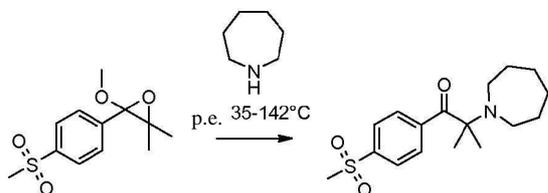


2-(azepan-1-il)-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfanilfenil)oxirano (preparado de acuerdo a EP88050A2) y hexametenimina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (presión ambiente, 140°C, 18 horas). Líquido parduzco;

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,32 (s, 6H), 1,48-1,64 (m, 8H), 2,54 (s, 3H), 2,62-2,65 (m, tipo t, 4H), 7,22-7,23 (m, tipo d, 2H), 8,53-8,56 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 293 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NOS}$: 291.

Compuesto 37

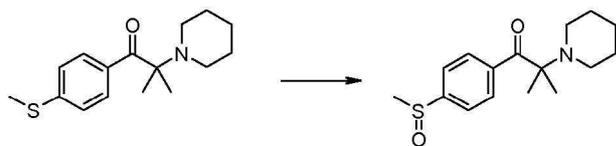


- 10 2-(azepan-1-il)-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfonilfenil)oxirano (intermediario para la preparación del compuesto 41) y hexametenimina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (presión ambiente, reflujo, durante la noche). Sólido amarillo;

- 15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,34 (s, 6H), 1,48-1,64 (m, 8H), 2,63-2,67 (m, tipo t, 4H), 3,11 (s, 3H), 7,99-8,02 (m, 20 tipo d, 2H), 8,75-8,78 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 324,2 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$: 323.

Compuesto 40

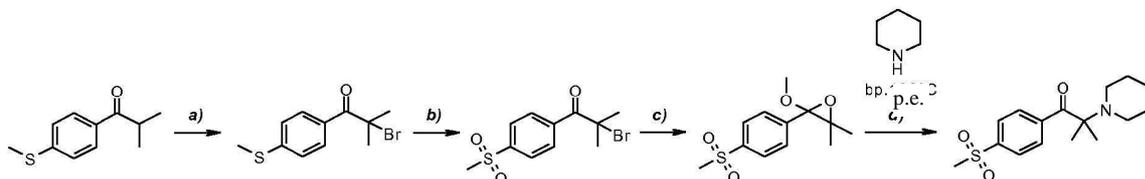


- 20 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-(1-piperidil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-(1-piperidil)propan-1-ona (compuesto 29) y ácido 3-cloroperoxibenzoico (1 equivalente) de acuerdo a la preparación del compuesto 22 (reacción durante la noche; sin adición de ácido 3-cloroperoxibenzoico adicional y sin reacción posterior). Sólido ligeramente amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,307 (s, 3H), 1,311 (s, 3H), 1,43-1,60 (m, 6H), 2,50-2,54 (m, tipo t, 4H), 2,78 (s, 3H), 7,67-7,70 (m, tipo d, 2H), 8,75-8,78 (m, tipo d, 2H);

- 25 MS (CI), m/z (%): hallado 294 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$: 293.

Compuesto 41



d) 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-(1-piperidil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfonilfenil)oxirano (preparado como se describe más adelante) y piperidina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (presión ambiente, reflujo, durante la noche). Sólido beige;

5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,45-1,64 (m, 6H), 2,50-2,53 (m, 4H), 3,11 (s, 3H), 7,98-8,01 (m, tipo d, 2H), 8,77-8,80 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 310 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$: 309.

10 c) 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfonilfenil)oxirano: El compuesto del título se prepara a partir de 2-bromo-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona (preparada como se describe más adelante) y metóxido de sodio de acuerdo con el método descrito para la preparación de 2-metoxi-2-(4-metilsulfonilfenil)-1-oxaespиро[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18). Sólido amarillo a anaranjado;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,02 (s, 3H), 1,57 (s, 3H), 3,11 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 7,68-7,71 (m, tipo d, 2H), 7,97-8,00 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 257 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$: 256.

15 b) 2-bromo-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-bromo-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona (preparada como se describe más adelante) y ácido 3-cloroperoxibenzoico de acuerdo al método descrito para la preparación de (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfonilfenil)metanona (intermediario para la preparación del compuesto 23). Sólido blanco;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 2,05 (s, 6H), 3,11 (s, 3H), 8,03-8,05 (m, tipo d, 2H), 8,26-8,29 (m, tipo d, 2H);

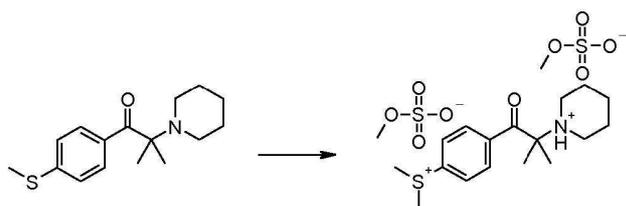
MS (CI), m/z (%): hallado 305 (100); calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{S}$: 305.

20 a) 2-bromo-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona (preparada de acuerdo, por ejemplo, a Tetrahedron 2003, 59, 7915-7920) y bromo de acuerdo al método descrito para la preparación de (1-bromociclohexil)-(4-metilsulfonilfenil)metanona (intermediario para la preparación del compuesto 18). Líquido anaranjado;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 2,05 (s, 6H), 2,55 (s, 3H), 7,25-7,28 (m, tipo d, 2H), 8,13-8,16 (m, tipo d, 2H);

25 MS (CI), m/z (%): hallado 274,9 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrOS}$: 273.

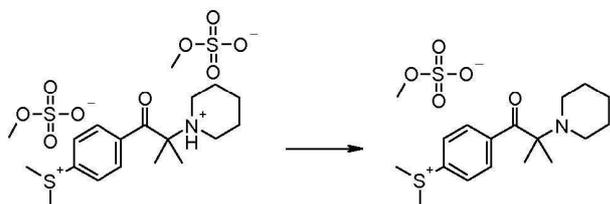
Compuesto 42



30 Metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-piperidin-1-ilo-1-il-propanoil)fenil]sulfonio: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-(1-piperidil)propan-1-ona (compuesto 29), agua y sulfato de dimetilo de acuerdo a la preparación del compuesto 25. Líquido anaranjado;

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 292,0 (40; M-H^+)/111,0 (100); calc. para $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NOS}]^+ / [\text{CH}_3\text{O}_4\text{S}]^-$: 293/111.

Compuesto 43

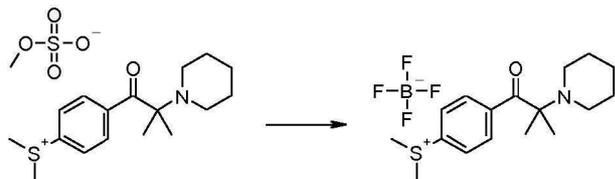


Metilsulfato de dimetil-[4-[2-metil-2-(1-piperidil)propanoil]fenil]sulfonio: El compuesto del título se prepara a partir de metilsulfato de dimetil-[4-(2-metil-2-piperidin-1-ilo-1-il-propanoil)fenil]sulfonio (compuesto 42) de acuerdo a la preparación del compuesto 26. Sólido amarillo;

5 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, D_2O), δ [ppm]: 1,22 (s, 6H), 1,29-1,49 (m, 6H), 2,39-2,48 (m, 4H), 3,19 (s, 6H), 3,64 (s, 3H), 7,91-7,94 (m, tipo d, 2H), 8,36-8,38 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 292,1 (30)/111,1 (100); calc. para $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NOS}]^+[\text{CH}_3\text{O}_4\text{S}]^-$: 292/111.

Compuesto 44

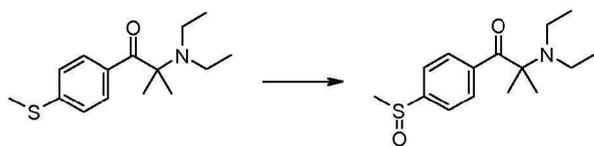


10 Tetrafluoroborato de dimetil-[4-[2-metil-2-(1-piperidil)propanoil]fenil]sulfonio: Una suspensión de metilsulfato de dimetil-[4-[2-metil-2-(1-piperidil)propanoil]fenil]sulfonio (compuesto 43; 1,0 g, 0,0025 mol) en agua (5,6 ml) se lleva a pH 2,9 mediante la adición por porciones de ácido clorhídrico acuoso (4 mol/l) seguido por la adición de una solución de tetrafluoroborato de sodio (0,45 g, 0,0041 mol) en agua (0,45 g). La solución resultante se lleva a pH 9 mediante la adición por porciones de una solución acuosa de carbonato de sodio (2 mol/l). La filtración y el secado de la torta de filtrado permite obtener el compuesto del título (0,76 g). Sólido amarillo;

15 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, D_2O), δ [ppm]: 1,24 (s, 6H), 1,29-1,39 (m, 2H), 1,39-1,49 (m, 4H), 2,42-2,50 (m, 4H), 3,18 (s, 6H), 7,90-7,93 (m, tipo d, 2H), 8,32-8,35 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 292 (30)/87 (100); calc. para $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NOS}]^+[\text{BF}_4]^-$: 292/87.

Compuesto 45

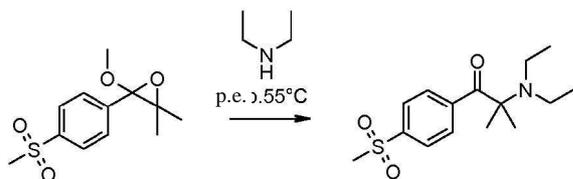


20 2-dietilamino-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-dietilamino-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona (compuesto 17) y ácido 3-cloroperoxibenzoico (1 equivalente) de acuerdo a la preparación del compuesto 22 (reacción durante la noche; si adición de ácido 3-cloroperoxibenzoico adicional y sin reacción posterior). Líquido amarillo;

25 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,05 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 1,35 (s, 6H), 2,58 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 2,77 (s, 3H), 7,66-7,69 (m, tipo d, 2H), 8,71-8,73 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 282 (100; MH^+); calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$: 281.

Compuesto 46



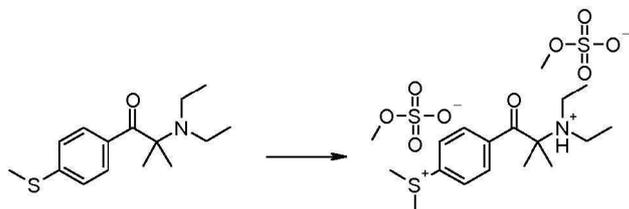
30 2-dietilamino-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfonilfenil)oxirano (intermediario para la preparación del compuesto 41) y dietilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 44 horas). Sólido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,06 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 1,35 (s, 6H), 2,59 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 3,1 (s, 3H), 7,97-

8,00 (m, tipo d, 2H), 8,73-8,76 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 298,1 (100; MH⁺); calc. para C₁₅H₂₃NO₃S: 297.

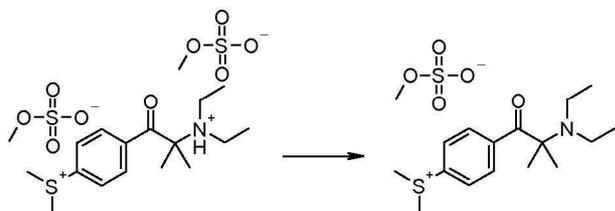
Compuesto 47



- 5 [2-(4-dimetilsulfoniofenil)-1,1-dimetil-2-oxo-etil]-diethylamonio metilsulfato: El compuesto del título se prepara a partir de 2-dietilamino-2-metil-1-(4-metilsulfanilfenil)propan-1-ona (compuesto 17), agua y sulfato de dimetilo de acuerdo a la preparación del compuesto. Líquido marrón rojizo;

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 280 (25; M-H⁺) /111,0 (100); calc. para [C₁₆H₂₇NOS]⁺[CH₃O₄S]⁻: 281/111;

Compuesto 48



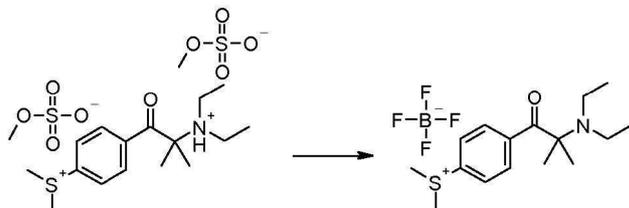
- 10 Metilsulfato de [4-(2-dietilamino-2-metil-propanoil)fenil]-dimetil-sulfonio: Se disuelve metilsulfato de [2-(4-dimetilsulfoniofenil)-1,1-dimetil-2-oxo-etil]-diethylamonio (compuesto 47; 16 g, 0,0318 mol) en agua (16 ml), el pH de la solución ácida (pH de aproximadamente 0,1) se lleva a pH 9,0 mediante la adición por porciones de una solución acuosa de carbonato de sodio (2 mol/l; aproximadamente 27,1 g) y la solución opaca resultante se agita a 25°C por 30 minutos.

La extracción con diclorometano y evaporación del solvente orgánico permite obtener el compuesto del título como un sólido amarillo (8,44 g). Sólido amarillo;

¹H-RMN (300 MHz, D₂O), δ [ppm]: 0,91 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 1,29 (s, 6H), 2,52 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 3,20 (s, 6H), 3,64 (s, 3H), 7,92-7,95 (m, tipo d, 2H), 8,37-8,40 (m, tipo d, 2H);

- 20 MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 280 (100)/111,1 (100); calc. para [C₁₆H₂₆NOS]⁺[CH₃O₄S]⁻: 280/111.

Compuesto 49

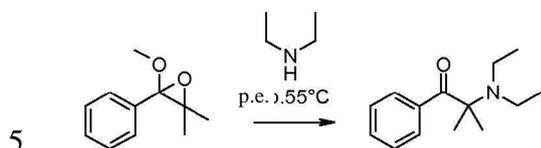


- 25 Tetrafluoroborato de [4-(2-dietilamino-2-metil-propanoil)fenil]-dimetil-sulfonio: Se agrega tetrafluoroborato de sodio (98%; 7,1 g, 0,0634 mol), disuelto en agua (7,1 g), a una solución de metilsulfato de [2-(4-dimetilsulfoniofenil)-1,1-dimetil-2-oxo-etil]-diethylamonio (compuesto 47; 16 g, 0,0318 mol) en agua (16 ml). La solución ligeramente opaca resultante (pH de aproximadamente 1,2) se agita a 25°C por una hora y luego el pH se lleva a 9,0 mediante la adición por porciones de una solución acuosa de carbonato de sodio (2 mol/l; aproximadamente 31,3 g). La suspensión resultante se agita a 25°C por 15 minutos, se filtra y la torta de filtrado se seca para dar el compuesto del título (7,31 g). Sólido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, D_2O), δ [ppm]: 0,92 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H), 1,30 (s, 6H), 2,54 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H), 3,19 (s, 6H), 7,91-7,94 (m, tipo d, 2H), 8,35-8,37 (m, tipo d, 2H);

MS (ESI pos./neg.), m/z (%): hallado 280 (100)/87 (100); calc. para $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NOS}]^+ / [\text{BF}_4]^-$: 280/87.

Compuesto 50

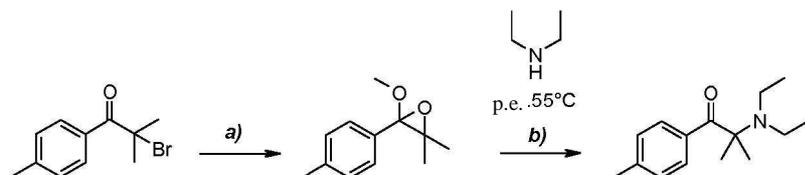


2-dietilamino-2-metil-1-fenil-propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-fenil-oxirano (preparado de acuerdo a FR1447116) y dietilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 44 horas). Amarillo líquido anaranjado;

10 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,07 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 1,35 (s, 6H), 2,60 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 7,38-7,43 (m, 2H), 7,48-7,53 (m, 1H), 8,56-8,59 (m, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 220,15 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$: 219.

Compuesto 52



b) 2-dietilamino-2-metil-1-(p-tolil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(p-tolil)oxirano (preparado como se describe más adelante) y dietilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 48 horas). Líquido amarillento;

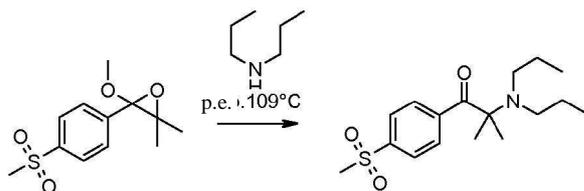
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,07 (t, $J = 5,4$ Hz, 6H), 1,34 (s, 6H), 2,41 (s, 3H), 2,60 (q, $J = 5,4$ Hz, 4H), 7,21 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H), 8,51 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H);

20 MS (CI), m/z (%): hallado 234,2 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}$: 233.

a) 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(p-tolil)oxirano: El compuesto del título se prepara a partir de 2-bromo-2-metil-1-(p-tolil)propan-1-ona (preparada de acuerdo a Journal of Organic Chemistry 1956, 21, 1120-1123) y metóxido de sodio de acuerdo a la preparación de 1-metoxi-1-(4-metilsulfonilfenil)-2-oxaespiro[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 18). Líquido incoloro;

25 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,03 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 2,39 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 7,21 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H), 7,36 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H).

Compuesto 54



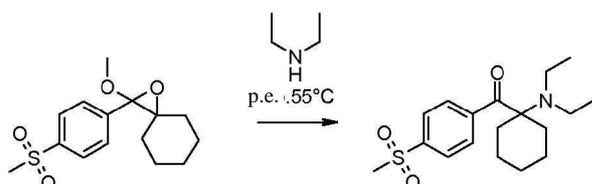
2-(dipropilamino)-2-metil-1-(4-metilsulfonilfenil)propan-1-ona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-3,3-dimetil-2-(4-metilsulfonilfenil)oxirano (intermediario para la preparación del compuesto 41) y dipropilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (primero a presión ambiente, reflujo, 44 horas y luego a

presión, 150°C, 24 horas). Líquido amarillo;

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 0,79 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H), 1,34 (s, 6H), 1,42-1,55 (m, sexteto t, 4H), 2,41-2,47 (m, 4H), 3,10 (s, 3H), 7,97-7,80 (m, tipo d, 2H), 8,70-8,73 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 327,2 (100; MH_2^+); calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$: 325.

5 Compuesto 55



(1-dietilaminociclohexil)-(4-metilsulfonilfenil)metanona: El compuesto del título se prepara a partir de 2-metoxi-2-(4-metilsulfonilfenil)-1-oxaespiro[2,5]octano (intermediario para la preparación del compuesto 23) y dietilamina (4 equivalentes) de acuerdo a la preparación del compuesto 21 (150°C, 44 horas). Sólido amarillo;

10 $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 1,10 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), aproximadamente 1,13-1,29 (m, 3H), 1,49-1,67 (m, 5H), 2,20-2,24 (m, tipo d, 2H), 2,72 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 3,1 (s, 3H), 7,95-7,98 (m, tipo d, 2H), 8,53-8,56 (m, tipo d, 2H);

MS (CI), m/z (%): hallado 338,18 (100; MH^+); calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$: 337.

Ejemplos de aplicación

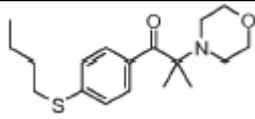
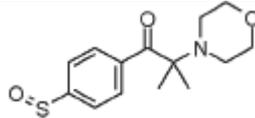
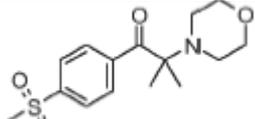
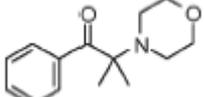
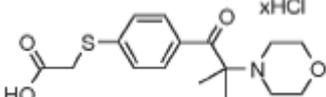
15 Solución blanqueadora:

Se prepara una solución de morina 213 mM, ácido peracético 5 mM y 20 mmol/l del catalizador respectivo en amortiguador de carbonato 25 mmol/l. Se efectúa un seguimiento del decaimiento de la absorción de morina a 398 nm a 20°C en el tiempo usando un espectrofotómetro. Se indica el tiempo necesario para alcanzar un 50% de la absorción inicial de morina ($t_{1/2}$) en la siguiente tabla para cada compuesto. Sin la adición de catalizador (ácido peracético solo), $t_{1/2}$ es de 30 minutos. Este valor sirve como referencia.

20

Tabla 1

	α -aminocetona	$T_{1/2}$ [minutos]
Compuesto 1		4,5
Compuesto 2		6,5
Compuesto 3		5,5

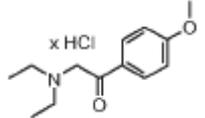
Compuesto 4		5,3
Compuesto 5		3,5
Compuesto 6		3
Compuesto 7		8,1
Compuesto 8		8,3
Los compuestos 1-8 demostraron que catalizan la oxidación por ácido peracético de la morina.		

Blanqueo de manchas -1:

5

Se agrega ácido peracético 1,5 mM a un amortiguador de carbonato y fosfato 50 mM que presenta diferentes valores de pH. Se lavan 10 g de algodón blanqueado y 0,8 g de BC01 Tee (CFT) con esta solución de amortiguador durante 45 minutos a 30°C. Después del lavado, las telas se enjuagan con agua corriente, se secan por centrifugación y se secan luego a 50°C. Se mide la claridad (Y) de la tela BC01 Té antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo. Cuanto mayor es el ΔY más eficaz es el blanqueo. En un segundo experimento se agregó 200 mmol/l del compuesto 20. En la siguiente tabla se muestran los valores ΔY a diferentes valores de pH.

10 Tabla 2

		pH 6	pH 7	pH 7,9	pH 8,3	pH 9,5	pH 9,9	pH 10,3
	Ácido peracético	8,2	9,6	11	10,8	9,8	8,1	7,1
Compuesto 20		10	14	17,2	15,8	13,7	12,1	11,2
El compuesto 20 mejora significativamente el blanqueo por ácido peracético aún a valores de pH > 9,0.								

Blanqueo de manchas -2:

- 5 Se agrega ácido peracético 1,5 mM a un amortiguador de carbonato y fosfato 50 mM que presenta diferentes valores de pH. Se lavan 10 g de algodón blanqueado y 0,8 g de BC01 Tee (CFT) con esta solución de amortiguador durante 45 minutos a 30°C. Después del lavado, las telas se enjuagan con agua corriente, se secan por centrifugación y se secan luego a 50°C. Se mide la claridad (Y) de la tela BC03 Té antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo. Cuanto mayor es el ΔY más eficaz es el blanqueo. Cuanto mayor es el ΔY más eficaz es el blanqueo.

En los siguientes experimentos se agregan 25 mmol/l de diferentes aminocetonas. En la siguiente tabla se muestran los valores ΔY a diferentes valores de pH.

Tabla 3

	pH 6	pH 7	pH 8,1	pH 8,5	pH 9	pH 10
Ácido peracético	8,3	9,8	10,8	9,8	9,9	7,9
+ compuesto 1	9,4	13,1	14,7	12,6	12,3	9,6
+ compuesto 5	9,6	13	14,9	12,5	11,9	9,7
+ compuesto 6	9,6	13,1	15,4	13,1	12,7	10,1
+ compuesto 7	9,6	12,7	15,1	13	11,8	8,9

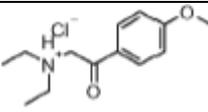
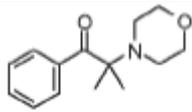
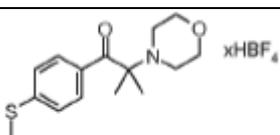
10

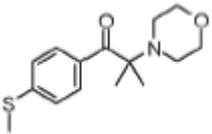
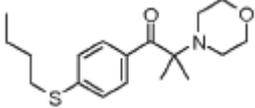
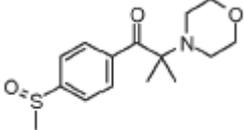
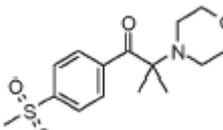
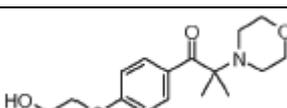
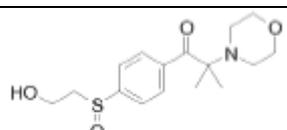
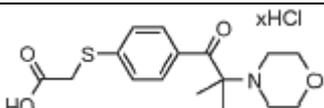
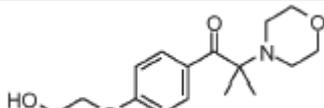
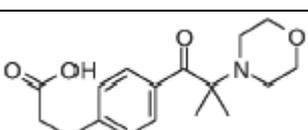
Las α -aminocetonas muestra un desempeño del blanqueo con ácido peracético claramente mejorado.

Blanqueo de manchas -3:

- 15 Se lavan 20 g de algodón blanqueado y 1,0 g de BC01 té (CFT) en un licor de lavado que contiene 5,6 g de detergente estándar ECE98 (ex WFK), 1,5 mmol/l de ácido peracético, pH 9,8 durante 45 minutos a 30°C. La claridad (Y) de la tela BC01 té se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo. Cuanto mayor es el ΔY más eficaz es el blanqueo. En este ejemplo se agregan 12,5, 25, 50, 100 mmol/l de diferentes aminocetonas.

Tabla 4

		12,5 mM	25 mM	50 mM	100 mM
	Ácido peracético, sin catalizador	9,6			
Compuesto 20				11	13
Compuesto 7		11,4	12,9	14,1	15,9
Compuesto 2		10,4	11,3	12,3	15,6

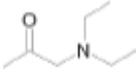
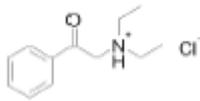
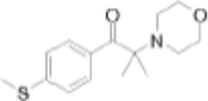
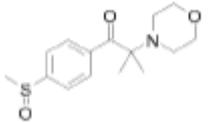
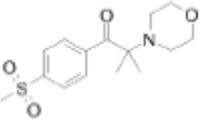
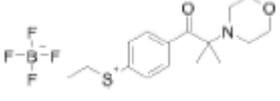
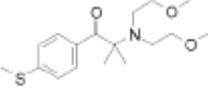
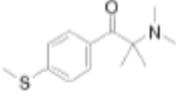
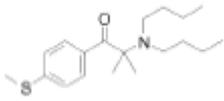
Compuesto 1		10,8	11,9	13,5	15,4
Compuesto 4		10,4	10,6	11,6	13,4
Compuesto 5		12,1	13,4	15	17,3
Compuesto 6		11,8	13	14,8	16,4
Compuesto 9		12	12	14	16,1
Compuesto 10		11,9	13,5	15,3	17,6
Compuesto 8		11,1	12,3	13,9	15,6
Compuesto 11		10,1	10,7	11,6	12,6
Compuesto 12		10,9	11,2	12,8	14,5
		ΔY para α-aminocetona (BC01 Tee) a diferentes concentraciones			
Todas las α-aminocetonas usadas en este experimento muestran un desempeño del blanqueo con ácido peracético claramente mejorado.					

ES 2 651 319 T3

5 Se lavan 20 g de algodón blanqueado y 1,0 g de BC01 té (CFT) en un licor de lavado que contiene 5,6 g de detergente estándar ECE98 (ex WFK), 1,5 mmol/l de ácido peracético, pH 9,8 durante 45 minutos a 30°C. La claridad (Y) de la tela BC01 té se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo. Los resultados indicados en la Tabla 5 son la diferencia de ΔY del ácido peracético más catalizador y el ΔY del ácido peracético solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

En este ejemplo se agregan 12,5, 25, 50, 100 mmol/l de diferentes aminocetonas.

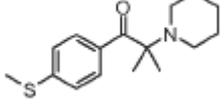
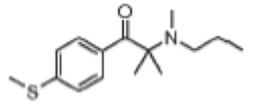
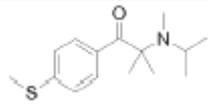
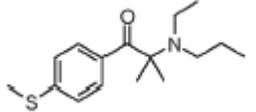
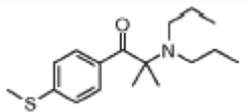
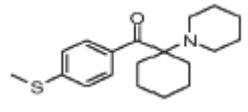
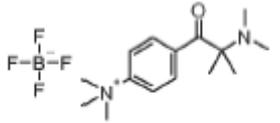
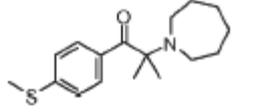
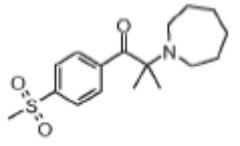
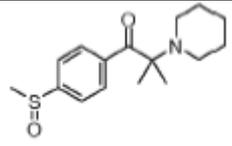
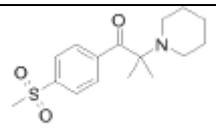
Tabla 5: $\Delta\Delta Y$ de α -aminocetona (BC01 Tee) a diferentes concentraciones

		12,5 mM	25 mM	50 mM	100 mM
Experimento comparativo 1		0	0,9	1,1	2,4
Experimento comparativo 2		0	1,4	2,3	3,7
Compuesto 1		1,3	2,4	4,0	5,9
Compuesto 5		2,1	3,4	5,0	7,3
Compuesto 6		2,3	3,5	5,3	6,9
Compuesto 13		2,2	3,9	5,6	7,9
Compuesto 14		1,6	2,3	3,9	6,1
Compuesto 15		2,3	3,2	4,9	6,9
Compuesto 16		0,5	1,0	3,0	6,1

ES 2 651 319 T3

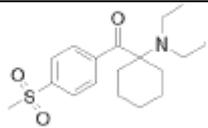
Compuesto 17		3,2	6,4	9,3	12,9
Compuesto 18		1,5	2,6	4,3	6,2
Compuesto 19		1,7	2,5	4,5	6,9
Compuesto 21		2,2	3,9	6,0	8,5
Compuesto 22		1,9	3,6	5,8	8,6
Compuesto 23		2,8	4,4	7,5	10,1
Compuesto 24		3,1	5,2	7,8	10,8
Compuesto 25		1,0	2,4	3,1	5,0
Compuesto 26		1,9	3,5	5,2	6,5
Compuesto 27		2,5	3,5	5,8	7,8
Compuesto 28		1,5	3,9	4,7	8,0

ES 2 651 319 T3

Compuesto 29		1,9	3,5	6,3	8,7
Compuesto 30		1,8	2,8	6,4	8,7
Compuesto 31		2,3	4,8	7	10,9
Compuesto 32		1,2	3,3	6,8	11,1
Compuesto 33		2,8	5,5	8,7	12,9
Compuesto 34		1,2	1,6	3	6,1
Compuesto 35		1,1	2,6	3,3	7,3
Compuesto 36		5,8	9,2	13,2	17,5
Compuesto 37		7,5	11,2	16,2	20,0
Compuesto 40		4,6	7,1	10,0	12,6
Compuesto 41		4,3	7,0	10,0	12,6

ES 2 651 319 T3

Compuesto 42		3,0	5,2	7,4	10,8
Compuesto 43		3,3	5,2	7,0	10,5
Compuesto 44		3,4	5,8	8,8	12,3
Compuesto 45		4,9	7,8	12,0	15,6
Compuesto 46		4,9	8,4	11,9	16,1
Compuesto 47		3,9	6,2	9,9	13,9
Compuesto 48		5	7,7	11,6	15,3
Compuesto 49		5,2	7,8	11,9	15,2
Compuesto 50		3	5,3	8,1	13,1
Compuesto 52		1,5	2,7	5,2	8,9
Compuesto 54		3,2	6,5	9,8	14,3

Compuesto 55		0,8	1,4	2,9	5,3
--------------	---	-----	-----	-----	-----

Todas las α -aminocetonas usadas en este experimento muestran un desempeño del blanqueo con ácido peracético claramente mejorado.

Influencia de la luz

- 5 Los mismos experimentos que se describieron precedentemente realizados sin ácido peracético 1,5 mM no dan como resultado un valor $\Delta\Delta Y$ diferente de cero. Esto indica que la luz que induce la formación de radicales no puede ser responsable del efecto de blanqueo.

A) Blanqueo de múltiples manchas con percarbonato sódico/TAED

- 10 Se lavan 40 g de tela de algodón blanqueado, algodón manchado con BC01, té, BC02 café, BC03 té y CS12 grosella negra (0,4 g de cada una) ex CFT con un licor de lavado que contiene: 4,7 g/l de detergente estándar ECE98 (WFK), 138 mg de percarbonato de sodio (SPC) y 30 mg de tetraacetilendiamina (TAED) durante 60 minutos a 30°C con y sin 100 mmol/l del compuesto 1. El pH del licor de lavado se ajusta en pH 9,9 con HCl 1 M. La claridad (Y) de las telas manchadas se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo. Cuanto mayor es el ΔY más eficaz es el blanqueo.

- 15 Tabla 6: Valores (ΔY)

	BC01	BC02	BC03	CS12
SPC/TAED	9,0	7,1	7,8	51,8
SPC/TAED + compuesto 1	15,5	14,1	11,3	55,9

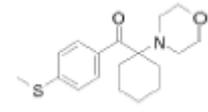
Los valores ΔY resultantes indican un efecto catalítico del compuesto 1 sobre todas las manchas evaluadas.

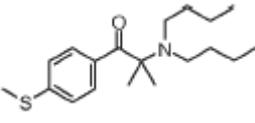
B) Blanqueo de múltiples manchas con percarbonato sódico/TAED

- 20 Se lavan 40 g de tela de algodón blanqueado, algodón manchado con BC01, té, BC02 café, BC03 té y CS12 grosella negra (0,5 g de cada una) ex CFT con 250 ml de licor de lavado que contiene: 4,7 g/l de detergente estándar ECE98 (WFK), 165 mg de percarbonato de sodio (SPC) y 30 mg de tetraacetilendiamina (TAED) durante 60 minutos a 30°C con y sin 80 mmol/l de catalizador. El pH del licor de lavado se ajusta en pH 10,1 con HCl 1 M. La claridad (Y) de las telas manchadas se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo.

- 25 Los resultados indicados en la Tabla 7 son la diferencia de ΔY de SPC+TAED más catalizador y de ΔY de SPC+TAED solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

Tabla 7: Valores ($\Delta\Delta Y$)

	BC01	BC02	BC03	CS12
SPC/TAED + 	3,0	3,9	2,8	2,7

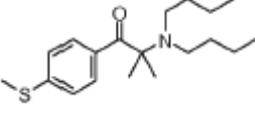
SPC/TAED + 	0,1	1,1	0,7	2,5
---	-----	-----	-----	-----

Los valores de $\Delta\Delta Y$ resultantes indican un efecto catalítico de los catalizadores evaluados.

C) Blanqueo de múltiples manchas con percarbonato sódico/DOBA

- 5 Se lavan 40 g de tela de algodón blanqueado, algodón manchado con BC01, té, BC02 café, BC03 té y BC04 curry (0,5 g cada) ex CFT con 250 ml de licor de lavado que contiene: 4,7 g/l de detergente estándar ECE98 (WFK), 165 mg de percarbonato de sodio (SPC) y 36 mg de ácido dodecanoiloxibenzoico (DOBA) durante 60 minutos a 30°C con y sin 80 mmol/l de catalizador. El pH del licor de lavado se ajusta en pH 10,1 con HCl 1 M. La claridad (Y) de las telas manchadas se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo.
- 10 Los resultados indicados en la Tabla 8 son la diferencia de ΔY de SPC+TAED más catalizador y de ΔY de SPC+TAED solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

Tabla 8: Valores $\Delta\Delta Y$

	BC01	BC02	BC03	BC04
SPC/DOBA + 	5,4	5,3	0,8	7,5

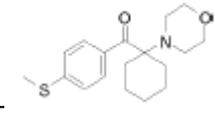
Los valores de $\Delta\Delta Y$ resultantes indican un efecto catalítico del catalizador evaluado.

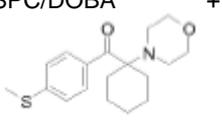
15 D) Blanqueo de múltiples manchas-Múltiples lavados

- Se lavan 10 g de tela de algodón blanqueado, algodón manchado con BC01 té y BC02 café (0,5 g cada una) ex CFT en tres lavados subsiguientes con 250 ml de un licor de lavado que contiene: 3 g/l de detergente estándar ECE98 (WFK), 42 mg de percarbonato de sodio (SPC) y 9 mg de ácido dodecanoiloxibenzoico (DOBA) o tetraacetiletilendiamina (TAED) durante 20 minutos a 20°C con y sin 20 mmol/l de catalizador. El pH del licor de lavado se ajusta en pH 9,8 con HCl 1 M. La claridad (Y) de las telas manchadas se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo.
- 20

Los resultados indicados en la Tabla 9 son la diferencia de ΔY de SPC+ DOBA o TAED más catalizador y ΔY de SPC+ DOBA o TAED solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

Tabla 9: Valores $\Delta\Delta Y$

	BC01	BC02
SPC/TAED + 	1,2	2,0

SPC/DOBA + 	4,1	4,5
---	-----	-----

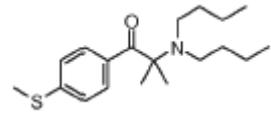
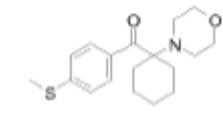
Los valores de $\Delta\Delta Y$ resultantes después del 3^{er} lavado indican un efecto catalítico del catalizador evaluado con ambos activadores de blanqueo utilizados

E) Blanqueo de múltiples manchas con percarbonato sódico/NOBS

- 5 Se lavan 40 g de tela de algodón blanqueado, algodón manchado con BC01, té, BC02 café (0,5 g de cada una) ex CFT con 250 ml de un licor de lavado que contiene: 4,7 g/l de detergente estándar ECE98 (WFK), 165 mg de percarbonato de sodio (SPC) y 39 mg de ácido noniloxibenzolsulfónico (NOBS) durante 60 minutos a 30°C con y sin 80 mmol/l de catalizador. El pH del licor de lavado se ajusta en pH 10,1 con HCl 1 M. La claridad (Y) de las telas manchadas se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo.
- 10

Los resultados indicados en la Tabla 10 son la diferencia de ΔY de SPC+TAED más catalizador y ΔY de SPC+TAED solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

Tabla 10: Valores $\Delta\Delta Y$

	BC01	BC02
SPC/NOBS + 	3,2	2,7
SPC/NOBS + 	1,4	0,5

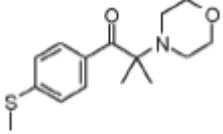
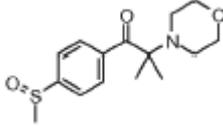
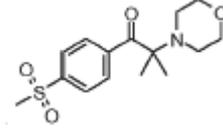
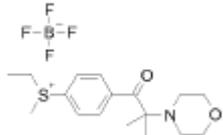
- 15 Los valores de $\Delta\Delta Y$ resultantes indican un efecto catalítico del catalizador evaluado (100%).

F) Blanqueo de manchas a temperatura baja:

- 20 Se lavan 20 g de algodón blanqueado y 0,5 g de BC01 té (CFT) en 100 ml de amortiguador de carbonato 25 mM, pH 9,6, que contiene 14 mg de tetraacetiletilendiamina (TAED) y 6,5 mM de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y 100 mM de hidroxietilendifosfonato (HEDP) durante 45 minutos a 10°C, con y sin 30 mM de catalizador. La claridad (Y) de la tela BC01 té se mide antes y después del lavado, la diferencia de ambos valores Y (ΔY) es una medida de la eficacia del proceso de blanqueo.

Los resultados indicados en la Tabla 11 son la diferencia de ΔY de TAED/ H_2O_2 más catalizador y de ΔY de TAED/ H_2O_2 solo ($\Delta\Delta Y$). Cada valor mayor que cero es indicativo de actividad catalítica.

Tabla 11: Valores $\Delta\Delta Y$

		BC01
H ₂ O ₂ /TAED + Compuesto	1	
		5,7
H ₂ O ₂ /TAED + Compuesto	5	
		6,9
H ₂ O ₂ /TAED + Compuesto	6	
		7,5
H ₂ O ₂ /TAED + Compuesto	13	
		6,4

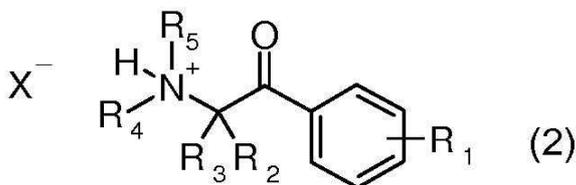
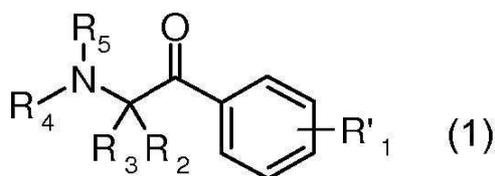
Los valores de $\Delta\Delta Y$ resultantes indican un efecto catalítico del catalizador evaluado

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que comprende

a) H₂O₂, un precursor de H₂O₂, o un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

X-es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

10 R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆; C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆; S⁺(R₇)(R₈) X'-o N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁) X'';

R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

X'- tiene uno de los valores definidos para X' y es el mismo o diferente;

15 R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado y R₁₁ puede ser también C₂-C₃alquenilo;

o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

X''- tiene uno de los valores definidos para X-y X'- y es el mismo o diferente;

20 R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁ o es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O-Z+; o lineal o ramificado 5 C₂-C₃alquenilo sustituido con (CO)O-Z+;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

25 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido 10 o sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilénimina;

30 R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado; y

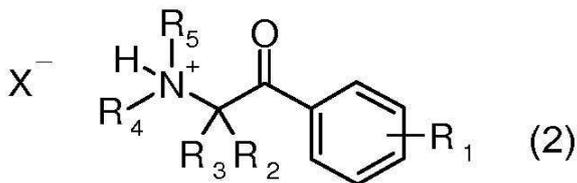
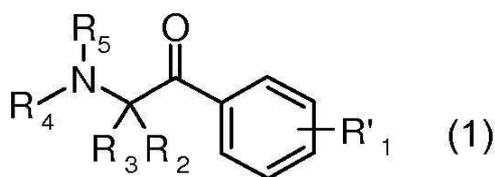
Z+ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

2. Uso de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende

a) H₂O₂, un precursor de H₂O₂, o un perácido y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

X-es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

- 5 R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo es no sustituidos o sustituido con OH o (CO)OR₆; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;
- 10 R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁ o es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;
- R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;
- o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;
- 15 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;
- o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametenimina; R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado; y Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;
- 20 para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.
3. Uso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2 donde además se usa un activador de blanqueo.
4. Uso de acuerdo a la reivindicación 1 a 3 donde el componente a) comprende un precursor de H₂O₂ y un activador de blanqueo.
5. Uso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el componente a) se encuentra presente en una cantidad de entre 2 partes y 90 partes en peso y el componente b) se encuentra presente en una cantidad de entre 0,02 partes y 20 partes en peso; siendo la suma de 100 partes.
6. Uso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la composición se usa para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas a un pH entre 7 y 11.
- 30 7. Uso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde en las fórmulas (1) y (2)
- X- es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;
- R₁ es hidrógeno, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquilS(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, S⁺(R₇)(R₈) X⁻ o N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁) X⁻;
- R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆ alquilo lineal o ramificado;
- 35 X'- tiene uno de los valores definidos para X- y es el mismo o diferente;

R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

Xⁿ- tiene uno de los valores definidos para X-y Xⁿ- y es el mismo o diferente;

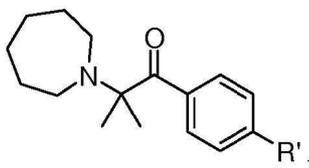
5 R'₁ tiene uno de los valores definidos para R₁;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado;

R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

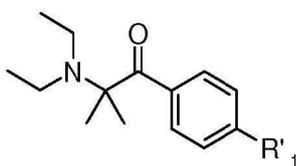
10 o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametenimina.

8. Uso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el compuesto de fórmula (1) o (2) es un compuesto de fórmula (3)



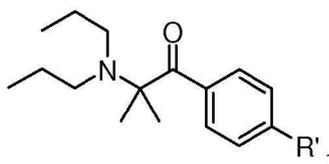
15 donde

R'₁ es SCH₃, S(O₂)CH₃, H, CH₃, S(O)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o es un compuesto de fórmula (4)

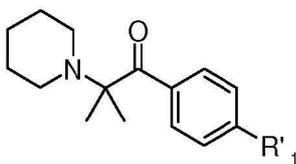


donde

20 R'₁ es H, CH₃, SCH₃, S(O)CH₃, S(O₂)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o es un compuesto de fórmula (5)

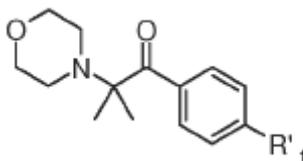


donde -R'₁ es SCH₃, S(O₂)CH₃, H, CH₃, S(O)CH₃, (CH₃)₂S⁺ BF₄⁻ o (CH₃)₂S⁺ (CH₃O)S(O₂)O⁻; o es un compuesto de fórmula (6)



25 donde

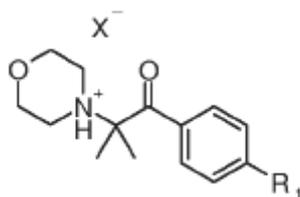
$R'_1 = \text{SCH}_3, \text{S(O)CH}_3, \text{S(O}_2\text{)CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{S}^+ \text{BF}_4^-$ o $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+ (\text{CH}_3\text{O)S(O}_2\text{)O}^-$; o es un compuesto de fórmula (7)



donde

$R'_1 = \text{H}, \text{SCH}_3, \text{S(O)CH}_3, \text{S(O}_2\text{)CH}_3, (\text{CH}_3\text{O)S(O}_2\text{)O}^-$; o es

5 un compuesto de fórmula (8)

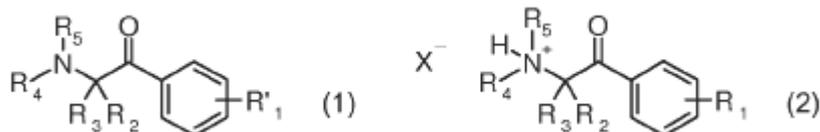


donde R_1 es SCH_3 y X^- es Cl^- o BF_4^- .

9. Una composición que comprende

$(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{S}^+ \text{BF}_4^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+ \text{BF}_4^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+ \text{PF}_6^-$ o $(\text{CH}_3)_2$

10 a) H_2O_2 o un precursor de H_2O_2 o un perácido y
b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

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

15 R_1 es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo lineal o ramificado,

$\text{C}_1\text{-C}_6$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquiltio, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquil-S(O)-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquil-SO₂-, en donde dicho $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆; $\text{C}_2\text{-C}_3$ alqueno lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆; $\text{S}^+(\text{R}_7)(\text{R}_8) \text{X}^-$; o $\text{N}^+(\text{R}_9)(\text{R}_{10})(\text{R}_{11}) \text{X}^-$;

R_7 y R_8 en forma independiente entre sí son $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo lineal o ramificado o $\text{C}_2\text{-C}_3$ alqueno lineal o ramificado;

20 X^- tiene uno de los valores definidos para X^- y es el mismo o diferente;

R_9 , R_{10} y R_{11} en forma independiente entre sí son $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo lineal o ramificado y R_{11} puede ser también $\text{C}_2\text{-C}_3$ alqueno lineal o ramificado;

o R_9 y R_{10} o R_9 y R_{11} o R_{10} y R_{11} junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

R₁ tiene uno de los valores definidos para R₁; o es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺; o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

5 R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

10 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametilenoimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado; y

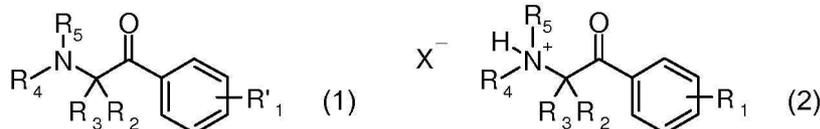
Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

15 para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

10. Un proceso para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o vajilla en el contexto de un proceso de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas que comprende tratar un material textil o vajilla en un medio acuoso ya sea manualmente o en un lavarropas o lavavajillas automático, junto con una mezcla que comprende

20 a) H₂O₂, un precursor de H₂O₂ o perácido, oxígeno o aire y

b) un compuesto de fórmula (1) o (2)



donde

X⁻ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

25 R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado,

C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆; C₂-C₃alqueno lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆; S⁺(R₇)(R₈) X⁻; o N⁺(R₉)(R₁₀)(R₁₁) X⁻;

R₇ y R₈ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

30 X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

R₉, R₁₀ y R₁₁ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado y R₁₁ también puede ser C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

o R₉ y R₁₀ o R₉ y R₁₁ o R₁₀ y R₁₁ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina;

35 X⁻ tiene uno de los valores definidos para X⁻ y es el mismo o diferente;

R₁ tiene uno de los valores definidos para R₁; o es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-

C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺; o lineal o ramificado

C₂-C₃alqueno sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido by fenilo; o C₂-C₃alqueno lineal o ramificado;

5 o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, lineal o ramificado C₁-C₁₂alquilo que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alqueno no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

10 o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina grupo o hexametilenoimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado; y

Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

para el blanqueado de manchas o de la suciedad de los textiles o para el lavado de vajilla.

11. Una composición detergente, de limpieza o blanqueadora que comprende

15 I) entre 0,1 y 50% en peso, en base al peso total de la composición, A) de al menos uno agente tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,

II) entre 0 y 70% en peso, en base al peso total de la composición, C) de al menos una sustancia formadora de espuma,

III) entre 0,02 y 80% en peso de a composición como se describe en la reivindicación 1

20 IV) entre 0 -20% en peso, en base al peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional.

12. Un gránulo que comprende

a) entre 1 -99% en peso, en base al peso total del gránulo, de una composición como se describe en la reivindicación 1;

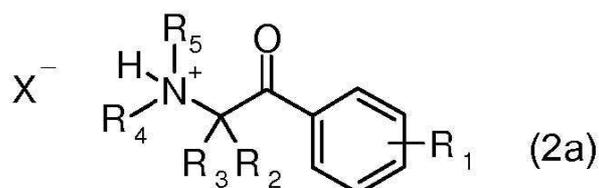
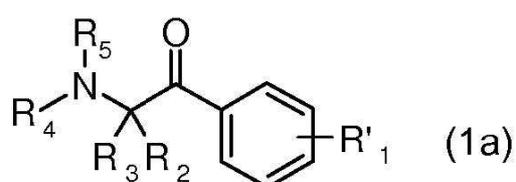
b) entre 1 -99% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

25 c) entre 0 -20% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un material encapsulante,

d) entre 0 -20% en peso, en base al peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y

e) entre 0 -20% en peso en base al peso total del gránulo, de agua; donde la suma de los porcentajes es 100%.

13. Un compuesto de fórmula (1a) o (2a)



30 donde

X-es el anión de un ácido orgánico o inorgánico;

R₁ es hidrógeno, halógeno, fenilo, fenoxi, feniltio, fenil-(SO)-, C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂-, en donde dicho C₁-C₆alquilo no está sustituido o está sustituido con OH o (CO)OR₆; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con (CO)OR₆;

5 R'₁ es C₁-C₆alquilo lineal o ramificado, C₁-C₆alcoxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquil-S(O)-, C₁-C₆alquil-SO₂- donde C₁-C₆alquilo está sustituido con (CO)O⁻Z⁺; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado sustituido con (CO)O⁻Z⁺;

R₂ y R₃ en forma independiente entre sí son C₁-C₆alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con fenilo; o C₂-C₃alquenilo lineal o ramificado;

o R₂ y R₃, junto con el átomo al cual están unidos forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo;

10 R₄ y R₅ en forma independiente entre sí son hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo lineal o ramificado que no está sustituido o está sustituido con entre 1 y 4 grupos OH; C₂-C₆alquenilo no sustituido, C₁-C₆alquilo que está interrumpido por uno o más O o C₅-C₈cicloalquilo;

o R₄ y R₅ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un grupo pirrolidina, piperidina o morfolina o hexametenimina;

R₆ es hidrógeno o C₁-C₃alquilo lineal o ramificado;

15 Z⁺ es Na⁺, K⁺ o NH₄⁺;

y donde los compuestos de formulas (1a) y (2a) son iónicos,

y con la condición de que se excluyen las sales de α-dietilaminoisobutirofenona con ácidos farmacéuticamente aceptables,

sal clorhidrato de α-di(n-propil)aminoisobutirofenona,

20 sal clorhidrato y de ácido cítrico de α-etilmetilaminoisobutirofenona,

sal clorhidrato de α-n-propilmetilaminoisobutirofenona,

sal clorhidrato de α-iso-propilaminoisobutirofenona y la

sal clorhidrato de α-etilaminoisobutirofenona.

14. Un compuesto de fórmula (2a) como se define en la reivindicación 13.