

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 511**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>B01J 31/02</b> | (2006.01) |
| <b>A61L 12/12</b> | (2006.01) |
| <b>A61L 2/18</b>  | (2006.01) |
| <b>C11D 3/16</b>  | (2006.01) |
| <b>C11D 3/39</b>  | (2006.01) |
| <b>D06L 4/12</b>  | (2007.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2009 PCT/EP2009/053722**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09124855**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009 E 09731048 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2271426**

54 Título: **Uso de compuestos de hidrazida como catalizadores de oxidación**

30 Prioridad:

**09.04.2008 EP 08154246**

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

**16.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WAGNER, BARBARA;  
ROHWER, HAUKE;  
DUBS, MARIE-JOSÉE;  
HAZENKAMP, MENNO;  
EICHIN, KAI y  
SCHNEIDER, ALBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 727 511 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

Uso de compuestos de hidrazida como catalizadores de oxidación

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos seleccionados como catalizadores de oxidación, así como a un procedimiento para eliminar manchas y suciedad en textiles y superficies duras. Los compuestos son hidrazidas, preferiblemente con grupos de extracción de electrones o unidades estructurales adyacentes al grupo acilo. Aspectos adicionales de la invención son formulaciones que comprenden tales compuestos.

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

10 Los presentes compuestos se usan especialmente para mejorar la acción de los peróxidos, por ejemplo en el tratamiento del material textil, sin al mismo tiempo causar ningún daño apreciable a las fibras y coloraciones. Tampoco hay daño apreciable en las fibras y coloraciones si se usa en combinación con una enzima o una mezcla de enzimas.

15 Los presentes compuestos también se pueden usar como catalizadores para la oxidación usando oxígeno molecular y/o aire, es decir, sin compuestos de peróxido y/o sustancias formadoras de peróxido. El blanqueamiento de la tela puede ocurrir durante y/o después del tratamiento de la fibra con la formulación, que comprende los compuestos.

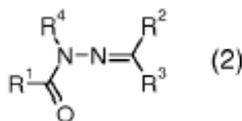
20 Los agentes de blanqueamiento que contienen peróxido se han usado durante mucho tiempo en procedimientos de lavado y limpieza. Tienen una excelente acción a una temperatura del licor de 90 °C y más, pero su rendimiento disminuye notablemente con temperaturas más bajas. Se sabe que diversos iones de metales de transición añadidos en forma de sales apropiadas, y compuestos de coordinación que contienen tales cationes activan el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De esa manera es posible que se incremente el efecto de blanqueo, que es poco satisfactorio a temperaturas más bajas, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o precursores que liberan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de otros compuestos de peroxo. Son importantes para fines prácticos, a este respecto, especialmente combinaciones de iones y ligandos de metales de transición cuya activación de peróxido se manifiesta en una mayor tendencia a la oxidación en relación con los sustratos y no solo en una desproporción similar a la catalasa. La última activación, que en el presente caso tiende a ser más bien indeseable, podría incluso perjudicar los efectos de blanqueamiento, que son inadecuados a bajas temperaturas, del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sus derivados.

30 En términos de activación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que tiene una acción de blanqueamiento eficaz, las variantes mononucleares y polinucleares de complejos de manganeso que tienen diversos ligandos, especialmente 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano y opcionalmente oxígenos que contienen ligandos de puente, en la actualidad se consideran que son especialmente eficaces. Tales catalizadores son adecuadamente estables en condiciones prácticas y, con Mn<sup>n+</sup>, contienen un catión metálico ecológicamente aceptable, pero desafortunadamente su uso está asociado con un daño considerable a los tintes y fibras.

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

La invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

Un aspecto de la invención es el uso, como catalizador para reacciones de oxidación, de al menos un compuesto de fórmula (2).



40 en la que

R<sub>1</sub> indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, que están sustituidos con uno o más sustituyentes de extracción de electrones;

R<sub>4</sub> indica hidrógeno;

45 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente entre sí indican hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, heteroalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, cicloheteroalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heteroaralquilo C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, fenilo o naftilo cada uno de los cuales es no sustituido o sustituido con hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o heteroarilo no sustituido; o

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, junto con el átomo de carbono del alquilideno que los une, forman un anillo de 5, 6, 7, 8 o 9 miembros no sustituido o sustituido que puede contener otros heteroátomos,

o formas tautoméricas o mezclas de diferentes formas tautoméricas de los compuestos de fórmula (2).

- 5 Bajo los sustituyentes de extracción de electrones se entienden tales sustituyentes que tienen un efecto de -I y/o -M en sistemas de anillos aromáticos.

El compuesto de fórmula (2) también se puede usar en forma de su análogo protonado o desprotonado.

Cuando sea aplicable, los derivados de acil hidrazona pueden estar en su configuración E o Z. Cuando R<sub>4</sub> es hidrógeno, el compuesto de fórmula (2) puede estar en una de sus formas tautoméricas o como una mezcla de sus diferentes formas tautoméricas.

- 10 En general, se prefieren alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, fenilo, naftilo, aralquilo, heteroaralquilo y cicloheteroalquilo no sustituidos.

Los compuestos cíclicos son preferiblemente anillos de 5, 6 o 7 miembros, se prefieren los anillos de 6 miembros. Arilo es fenilo o naftilo.

- 15 Los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mencionados para los compuestos de fórmula (2) son, por ejemplo, radicales alquilo de cadena lineal o ramificada, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo. Los radicales alquilo mencionados pueden ser no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo o por sulfato, especialmente por hidroxilo. Se prefieren los radicales alquilo no sustituidos correspondientes. Se da preferencia muy especial al metilo y al etilo, especialmente al metilo.

- 20 Los ejemplos de radicales arilo que se tienen en cuenta para los compuestos de fórmula (2) son fenilo o naftilo, cada uno no sustituido o sustituido con alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, hidroxilo.

Se da preferencia especial a los radicales fenilo correspondientes.

Los grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> son, por ejemplo, radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada, tales como metileno, etileno, n-propileno o n-butileno. Se prefieren los grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los radicales alquilenos mencionados pueden ser no sustituidos o sustituidos, por ejemplo con hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 25 En los compuestos de fórmula (2), el halógeno es preferiblemente cloro, bromo o flúor, dando especial preferencia al cloro.

El cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados. El cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, mentilo, tujilo, bornilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo.

- 30 El alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> es, por ejemplo, vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, o significa diferentes isómeros de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

El cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> se refiere a residuos de hidrocarburos insaturados que contienen uno o múltiples enlaces dobles tales como 2-ciclobuten-1-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexeno-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-p-menten-8-ilo, 4 (10)-tujen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo o 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo.

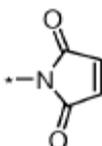
- 35 El aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> es, por ejemplo, bencilo, β-fenil-etilo, α,α-dimetilbencilo.

Heteroaralquilo C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> significa, por ejemplo, una unidad estructural alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> que está sustituido con un grupo heteroarilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente con un grupo heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

El heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> es, por ejemplo, piridina o pirimidina.

- 40 Preferiblemente, R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub> A<sup>-</sup>, en la que A<sup>-</sup> es un anión y k es un número desde 1 a 4; o fenilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes de extracción de electrones seleccionado del grupo que consiste en

-O-C(O)OR<sub>100</sub>, -COOR<sub>100</sub>, -C(O)N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>), -C(O)-R<sub>100</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>100</sub>, -CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, -N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> A<sup>-</sup>, -N(R<sub>101</sub>R'<sub>101</sub>) y



en la que

R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o fenilo, o dos de R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros que puede contener un átomo de nitrógeno adicional; \* es el punto de unión y A<sup>-</sup> es un anión,

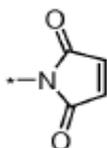
5 R<sub>101</sub>, R'<sub>101</sub> independientemente son -C(O)-R<sub>100</sub>, -C(O)N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>) o -C(O)OR<sub>100</sub>.

El anión A<sup>-</sup> es preferiblemente RCOO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (preferiblemente CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, siendo R hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> no sustituido u opcionalmente sustituido

Más preferiblemente, A es RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>. Más preferiblemente A<sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>.

10 Se prefiere particularmente R<sub>1</sub> en el sentido de fenilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes de extracción de electrones seleccionados del grupo que consiste en

-OC(O)OR<sub>100</sub>, -COOR<sub>100</sub>, -C(O)-R<sub>100</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>100</sub>, -CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, -N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>A<sup>-</sup>, -N(R<sub>101</sub> R'<sub>101</sub>) y



15 en la que R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o fenilo, o dos de R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros que puede contener un átomo de nitrógeno adicional; \* es el punto de unión y A<sup>-</sup> es un anión,

R<sub>101</sub>, R'<sub>101</sub> son independientemente -C(O)-R<sub>100</sub>, -C(O)N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>) o -C(O)OR<sub>100</sub>.

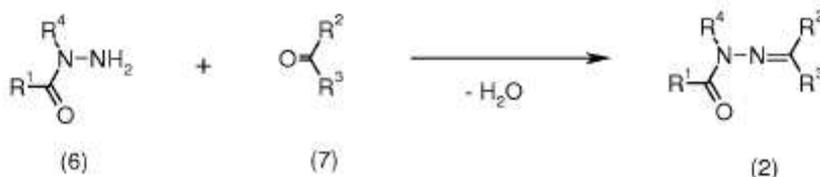
En otra realización preferida, R<sub>1</sub> tiene el significado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> A<sup>-</sup>. Las definiciones de los sustituyentes ya se han dado anteriormente.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que los compuestos de hidrazida solos se pueden usar como catalizadores para reacciones de oxidación, por ejemplo, en un procedimiento de lavado.

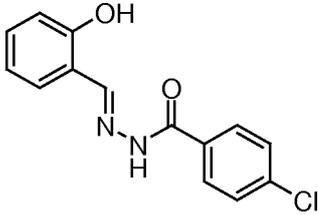
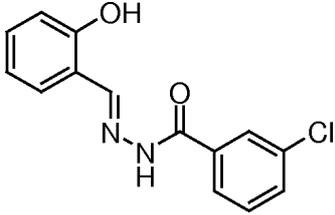
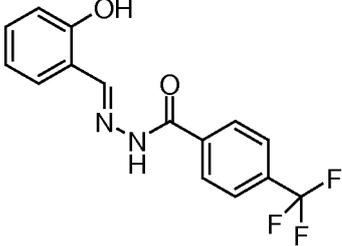
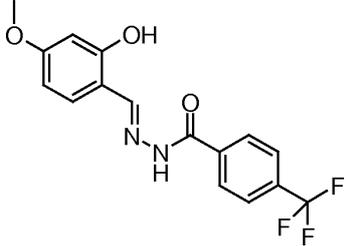
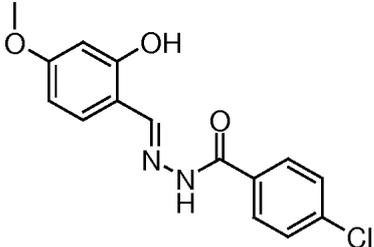
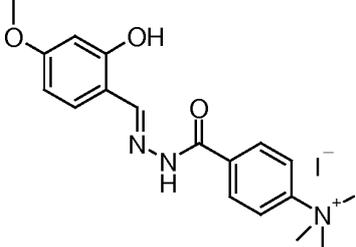
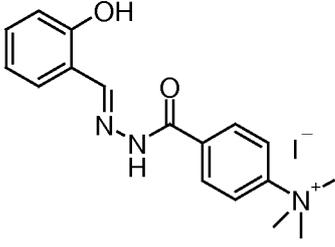
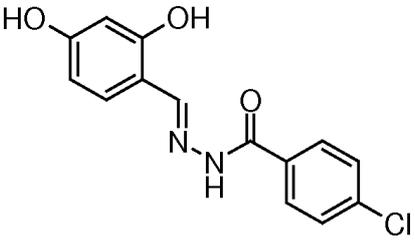
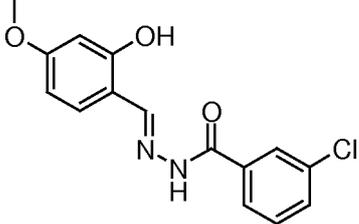
Los compuestos de fórmula (2) se usan como catalizadores junto con peróxido o una sustancia formadora de peróxido, O<sub>2</sub> y/o aire para el blanqueamiento de manchas o de la suciedad en el material textil en el contexto de un procedimiento de lavado o por aplicación directa de un quitamanchas; para la limpieza de superficies duras, especialmente superficies de cocinas, azulejos o baldosas; para el uso en composiciones de lavavajillas automáticos; para el blanqueamiento de manchas o la suciedad en el material textil por el oxígeno atmosférico, por lo cual el blanqueamiento se cataliza durante y/o después del tratamiento del material textil en el licor de lavado; para la prevención de la redeposición de tintes migratorios durante el lavado del material textil; para el uso en soluciones de lavado y limpieza con acción antibacteriana; como agentes de pretratamiento para el blanqueamiento de textiles; como catalizadores en reacciones de oxidación selectivas en el contexto de síntesis orgánica; para el tratamiento de aguas residuales; para el blanqueo en el contexto de la fabricación de papel; para la esterilización; y para la desinfección de lentes de contacto.

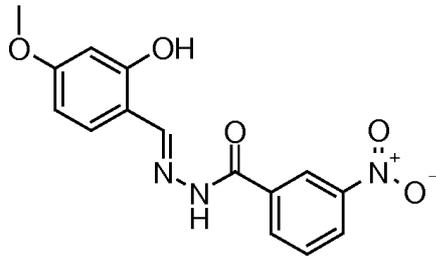
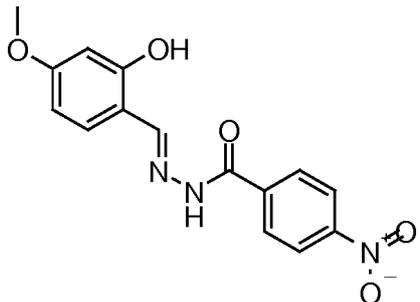
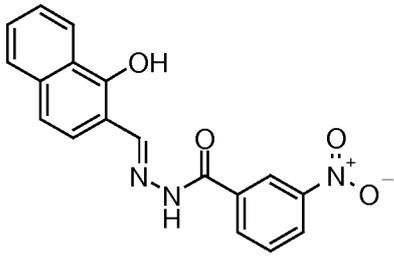
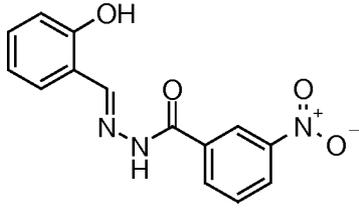
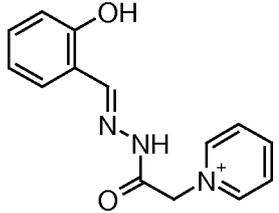
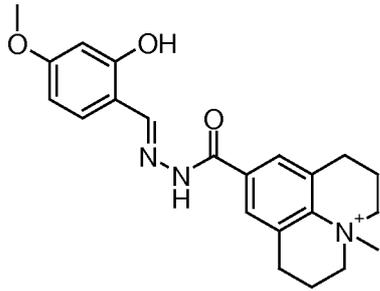
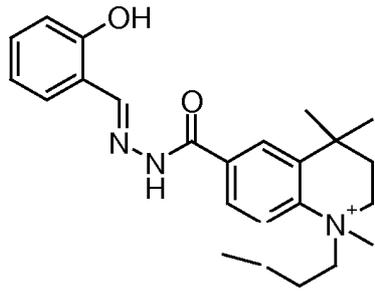
Otro aspecto de la invención es un procedimiento para el blanqueamiento de manchas o la suciedad en materiales textiles en el contexto de un procedimiento de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas y para la limpieza de superficies duras que comprende poner en contacto un material textil o material de superficie dura en un medio acuoso, un compuesto de fórmula (2) como se describe anteriormente y un peróxido o una sustancia formadora de peróxido u O<sub>2</sub> y/o aire.

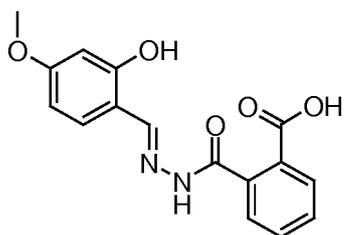
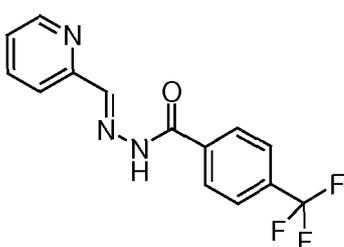
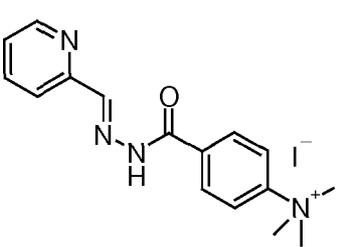
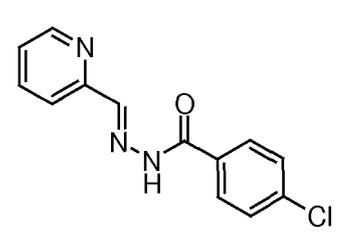
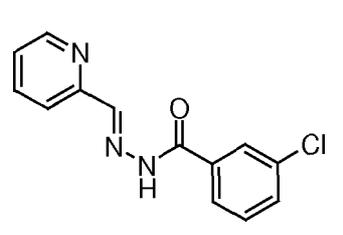
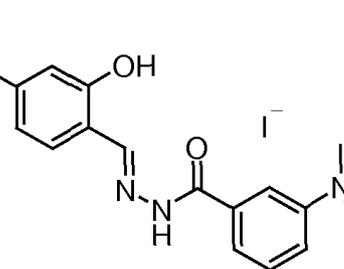
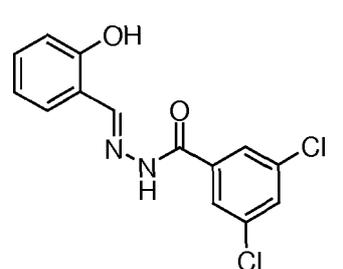
Los presentes compuestos se pueden preparar según procedimientos estándar haciendo reaccionar un compuesto carbonilo, tal como un aldehído con una amina primaria para formar la base de Schiff correspondiente, en particular con una hidrazida de fórmula (6) con un compuesto carbonilo de fórmula (7) en la que los sustituyentes son como se definen anteriormente.

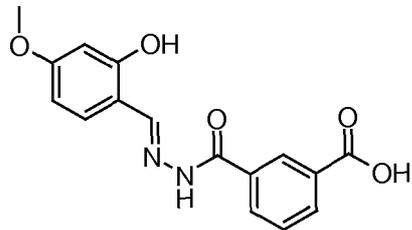
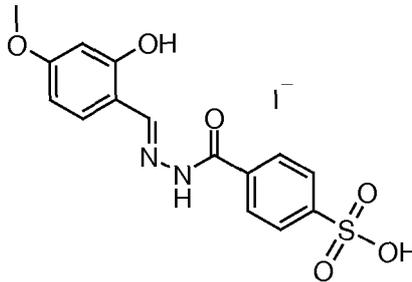
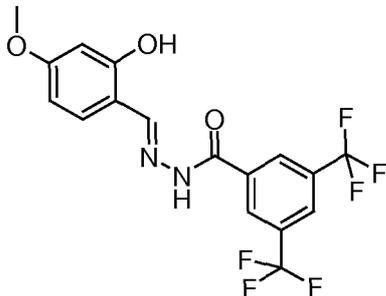
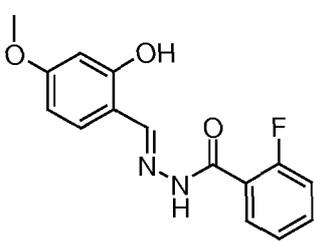
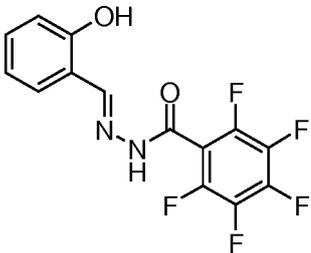
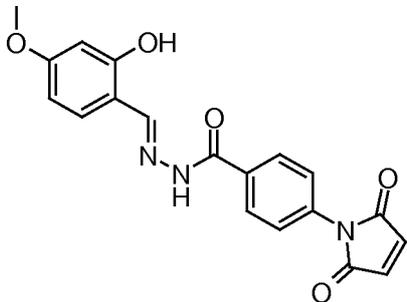
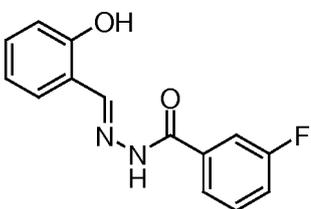
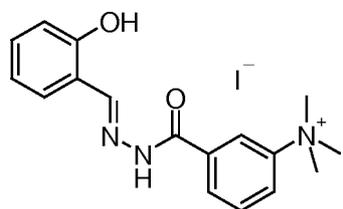


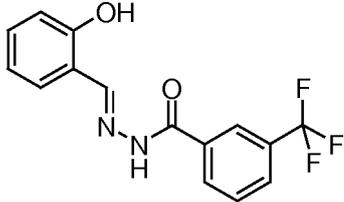
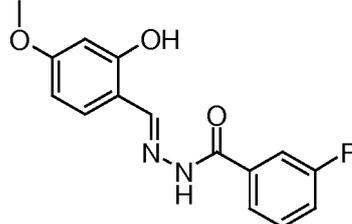
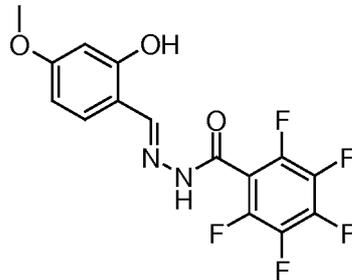
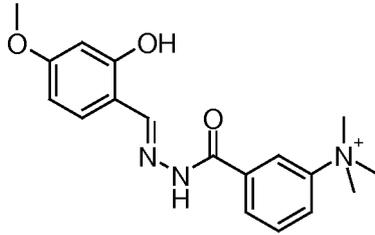
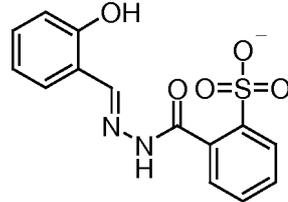
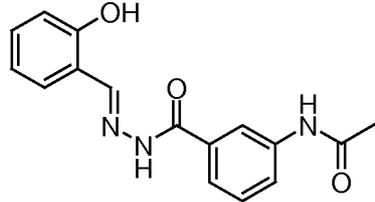
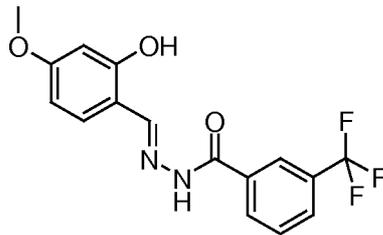
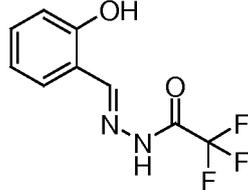
Los compuestos individuales se resumen en la siguiente tabla.

|   |   |
|---|---|
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L1</p>    |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L2</p>   |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L7</p>    |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L8</p>   |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L3</p>  |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L9</p> |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L10</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L4</p> |
|    |   |

|   |  |
|---|--|
| <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L6</p>  |  |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L11</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L13</p>   |
|  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L44</p>        |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L12</p> |
|  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L57</p>        |  |
|    |    |

|   |  |
|---|--|
| <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L23</p>   | <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L24</p>  |
|  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L60</p>            |  |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L29</p>  |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L30</p>  |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L31</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L32</p> |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L33</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L34</p> |

|   |  |
|---|--|
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L35</p>   |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L36</p>   |
|  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L37</p>           |  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L38</p>            |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L39</p> |  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L40</p>          |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L63</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L56</p> |

|   |  |
|---|--|
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L64</p>   |  |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L65</p>   |  |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L51</p> |  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L52</p> |
|  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L53</p>          |  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L54</p>          |
|  <p>Isómeros E/Z y formas tautoméricas L66</p> |  <p>Isómeros E/Z y tautómeros L16</p>          |

## ES 2 727 511 T3

Los compuestos de fórmula (2) se usan juntos como catalizadores con peróxido o una sustancia formadora de peróxido, O<sub>2</sub> y/o aire. Los ejemplos que se pueden mencionar al respecto incluyen los siguientes usos:

- 5 a) el blanqueamiento de manchas o la suciedad en el material textil en el contexto de un procedimiento de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas;
- b) la limpieza de superficies duras, especialmente superficies de cocinas, azulejos o baldosas, por ejemplo, para eliminar las manchas que se han formado como resultado de la acción del moho ("manchas de moho"); el uso en composiciones de lavavajillas automáticos es también un uso preferido;
- 10 c) el blanqueamiento de las manchas o la suciedad en el material textil por el oxígeno atmosférico, por lo cual el blanqueamiento se cataliza durante y/o después del tratamiento del material textil en el licor de lavado;
- d) la prevención de la redeposición de tintes migratorios durante el lavado del material textil;
- e) uso en soluciones de lavado y limpieza con acción antibacteriana;
- f) como agentes de pretratamiento para el blanqueamiento de textiles;
- g) como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva en el contexto de síntesis orgánica;
- 15 h) tratamiento de aguas residuales;
- i) uso como catalizador para reacciones con compuestos peroxi para el blanqueamiento en el contexto de la fabricación de papel. Esto se relaciona especialmente con la deslignificación de la celulosa y el blanqueamiento de la pulpa, que se puede llevar a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales. También es de interés el uso como catalizador para reacciones con compuestos de peroxi para el blanqueamiento de papel de desecho impreso;
- 20 j) esterilización y
- k) desinfección de lentes de contacto.

Se da preferencia al blanqueamiento de manchas o la suciedad en el material textil; para la limpieza de superficies duras, especialmente de superficies de cocinas, azulejos, baldosas, así como el uso en formulaciones de lavavajillas automático; al blanqueamiento de manchas o de la suciedad en el material textil por el oxígeno atmosférico, por lo cual el blanqueamiento se cataliza durante y/o después del tratamiento del material textil en el licor de lavado; o a la prevención de la redeposición de tintes migratorios en el contexto de un procedimiento de lavado.

En consecuencia, un aspecto adicional de la invención es una composición de detergente, limpiadora, desinfectante o de blanqueamiento que comprende

- 30 I) desde 0 a 50% en peso, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un surfactante aniónico y/o B) de un surfactante no iónico,
- II) desde 0 a 70% en peso, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia de construcción,
- III) desde 1 a 99% en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido, O<sub>2</sub> y/o aire,
- 35 IV) E) al menos un compuesto de fórmula (2) como se definió anteriormente en una cantidad que, en el licor, proporciona una concentración desde 0.5 a 100 mg/litro de licor, cuando desde 0.5 a 50 g/litro del detergente, el agente de limpieza, desinfección o blanqueamiento se añade al licor,
- V) desde 0-20% en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y
- VI) agua para 100% en peso, basado en el peso total de la composición.
- 40 Preferiblemente, tal composición se usa para un material textil o un material de superficie dura.

Todo el % en peso se basa en el peso total de la composición de detergente, limpieza, desinfección o blanqueamiento.

La composición de detergente, limpieza, desinfección o blanqueamiento puede ser cualquier tipo de formulación de limpieza, desinfección o blanqueamiento industrial o doméstica.

Se puede usar, por ejemplo, en composiciones usadas para material textil así como en composición usada para superficies duras, tales como materiales de superficie dura, tales como artículos de mesa y de cocina, así como azulejos.

5 Las composiciones de limpieza de superficies duras preferidas son formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos.

Los porcentajes anteriores son, en cada caso, porcentaje en peso, basado en el peso total de la composición.

Cuando las composiciones según la invención comprenden un componente A) y/o B), la cantidad del mismo es preferiblemente desde 1 a 50% en peso, especialmente desde 1 a 30% en peso.

10 Cuando las composiciones según la invención comprenden un componente C), la cantidad del mismo es preferiblemente desde 1 a 70% en peso, especialmente desde 1 a 50% en peso. Se da especial preferencia a una cantidad desde 5 a 50% en peso y especialmente a una cantidad desde 10 a 50% en peso.

15 La composición según la invención puede ser, por ejemplo, un detergente de alta resistencia que contiene peróxido o un aditivo de blanqueamiento separado, o un quitamanchas es decir, que se aplica directamente. Antes de lavar la ropa con un detergente sin blanqueador, se usa un aditivo de blanqueamiento para eliminar las manchas de color en los textiles en un licor separado. Un aditivo blanqueador también se puede usar en un licor junto con un detergente sin blanqueador.

Los quitamanchas se pueden aplicar directamente al textil en cuestión y se usan especialmente para el tratamiento previo en el caso de una fuerte suciedad local.

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

25 Los gránulos se pueden preparar, por ejemplo, preparando primero un polvo inicial mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa que comprende todos los componentes enumerados anteriormente excepto el componente E), y luego añadiendo el componente seco E) y mezclando todo junto. También es posible añadir el componente E) a una suspensión acuosa que contiene los componentes A), B), C) y D) y luego realizar el secado por pulverización.

También es posible comenzar con una suspensión acuosa que contiene los componentes A) y C), pero ninguno o solo parte del componente B). La suspensión se seca por pulverización, luego el componente E) se mezcla con el componente B) y se añade, y luego el componente D) se mezcla en estado seco. También es posible mezclar todos los componentes en estado seco.

30 El surfactante aniónico A) puede ser, por ejemplo, un surfactante de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Se da preferencia a los alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, olefinas sulfonatos, sales de ácidos grasos, alquil y alquenil éter carboxilatos o a una sal de ácido graso  $\alpha$ -sulfónico o un éster de los mismos.

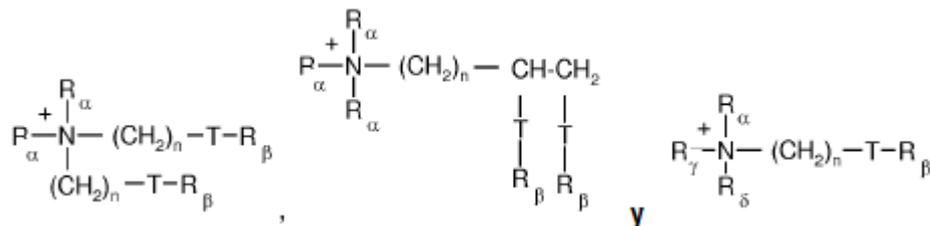
35 Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos que tienen desde 10 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, alquilsulfatos que tienen desde 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquil éter sulfatos que tienen desde 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y sales de ácidos grasos derivadas de aceite de palma o sebo y que tienen desde 8 a 18 átomos de carbono en la unidad estructural de alquilo. El número molar promedio de unidades de óxido de etileno añadidas a los alquil éter sulfatos es desde 1 a 20, preferiblemente desde 1 a 10. El catión en los surfactantes aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino, especialmente sodio o potasio, más especialmente sodio. Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula  $R_{19}\text{-CON}(R_{20})\text{CH}_2\text{COOM}_1$  en la que  $R_{19}$  es alquilo  $C_9\text{-}C_{17}$  o alquenilo  $C_9\text{-}C_{17}$ ,  $R_{20}$  es alquilo  $C_1\text{-}C_4$  y  $M_1$  es un metal alcalino, especialmente sodio.

45 El surfactante no iónico B) puede ser, por ejemplo, un etoxilato de alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático etoxilado  $C_8\text{-}C_{20}$  con un promedio desde 1 a 20 moles de óxido de etileno por grupo de alcohol. Se da preferencia a los alcoholes alifáticos  $C_{10}\text{-}C_{15}$  primarios y secundarios etoxilados con un promedio desde 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo de alcohol. También se pueden usar surfactantes no iónicos no etoxilados, por ejemplo, alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

50 La cantidad total de surfactantes aniónicos y no iónicos es preferiblemente desde 5 a 50% en peso, especialmente desde 5 a 40% en peso y más especialmente desde 5 a 30% en peso. El límite inferior de los surfactantes a los que se da preferencia aún mayor es del 10% en peso.

Además de los surfactantes aniónicos y/o no iónicos, la composición puede contener surfactantes catiónicos. Los posibles surfactantes catiónicos incluyen todos los compuestos surfactantes catiónicos comunes, especialmente los surfactantes que tienen un efecto suavizante textil.

Los ejemplos no limitados de surfactantes catiónicos se dan en las siguientes fórmulas:



en las que

- 5 cada radical  $R_\alpha$  es independiente de los otros alquilo  $C_{1-6}$ , -alqueno o -hidroxialquilo; cada radical  $R_\beta$  es independiente de los otros alquilo  $C_{8-28}$ -alqueno;

$R_\gamma$  es  $R_\alpha$  o  $(\text{CH}_2)_n - \text{T} - \text{R}_\beta$ ;

$R_\delta$  es  $R_\alpha$  o  $R_\beta$  o  $(\text{CH}_2)_n - \text{T} - \text{R}_\beta$ ; T =  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  o  $-\text{CO}-\text{O}-$  y

n está entre 0 y 5.

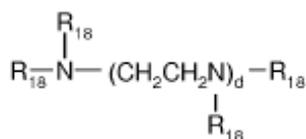
- 10 Los surfactantes catiónicos preferidos presentes en la composición según la invención incluyen compuestos de hidroxialquil-trialquilamonio, especialmente compuestos de alquilo  $C_{12-18}$  (hidroxiethyl)dimetilamonio, y prefieren especialmente las correspondientes sales de cloruro. Las composiciones de la presente invención pueden contener entre el 0.5% en peso y el 15% en peso del surfactante catiónico, basado en el peso total de la composición.

- 15 Como sustancia coadyuvante C) se tienen en cuenta, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoliol (alquilenfosfonatos) y mezclas de tales compuestos.

Los silicatos que son especialmente apropiados son sales de sodio de silicatos en capas cristalinas de la fórmula  $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$  en la que t es un número desde 1.9 a 4 y p es un número desde 0 a 20.

- 20 Entre los silicatos de aluminio, se da preferencia a aquellos disponibles en el mercado con los nombres de zeolita A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de tales componentes. Se da especial preferencia a la zeolita A. Entre los policarboxilatos, se da preferencia a los polihidroxicarboxilatos, especialmente a los citratos y acrilatos, y también a los copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y disuccinato de etilendiamina ya sea en forma racémica o en forma enantioméricamente pura (S,S).

- 25 Los fosfonatos o aminoalquilenpoliol (alquilenfosfonatos) que son especialmente apropiados son sales de metales alcalinos del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, nitrilotris(ácido metileno fosfónico), ácido etilendiaminotetrametileno fosfónico y ácido dietilentriaminopenta- metileno fosfónico, y también las sales de los mismos. También los polifosfonatos preferidos tienen la siguiente fórmula



- 30 en la que

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

d es un número entero del valor 0, 1, 2 o 3.

Son especialmente preferidos los polifosfonatos en los que b es un número entero del valor de 1.

- 35 La cantidad de peróxido o la sustancia formadora de peróxido es preferiblemente 0.5 - 30% en peso, más preferiblemente 1 - 20% en peso y se prefiere especialmente 1 - 15% en peso.

Como el componente de peróxido D) se tienen en cuenta todos los compuestos que pueden producir peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la literatura y

disponibles en el mercado que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales. por ejemplo, de 10 a 95 °C.

Preferiblemente, sin embargo, se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo, persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos.

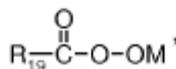
5 Ejemplos de peróxidos inorgánicos apropiados son perborato de sodio tetrahidratado o perborato de sodio monohidratado, percarbonato de sodio, compuestos de peroxiácidos inorgánicos, tales como, por ejemplo, monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, la cantidad de los mismos estará normalmente dentro del intervalo de aproximadamente 2-80% en peso, preferiblemente de 4-30% en peso.

10 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poli-peróxidos, peróxidos de urea, una combinación de una alcohól C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> oxidada y alcohól C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (tal como metanol oxidada y etanol como se describe en el documento WO95/07972), peróxidos de alquilhidroxilo, tales como hidropéroxido de cumeno e hidropéroxido de t-butilo.

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

15 Todos estos compuestos peroxi se pueden usar solos o en combinación con un precursor de blanqueamiento de peroxiácido y/o un catalizador de blanqueamiento orgánico que no contiene un metal de transición. En general, la composición de blanqueamiento de la invención se puede formular adecuadamente para contener desde 2 a 80% en peso, preferiblemente desde 4 a 30% en peso, del agente de blanqueamiento peroxi.

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

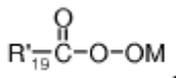


20 en la que

M significa hidrógeno o un catión,

R<sub>19</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> no sustituido; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; - (alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) -arilo, en la que el grupo alquileo y/o alquilo puede estar sustituido; y ftalimido alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en el que el grupo ftalimido y/o alquileo pueden estar sustituidos.

25 Los peroxiácidos monoorgánicos preferidos y sus sales son los de fórmula



en la que

M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

30 R'<sub>19</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no sustituido; fenilo; alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-fenilo o ftalimido alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Se prefiere especialmente CH<sub>3</sub>COOOH y sus sales alcalinas.

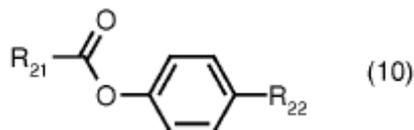
También es especialmente preferido el ácido ε-ftalimido peroxihexanoico y sus sales alcalinas.

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

35 En lugar del ácido peroxi, también es posible usar precursores de ácido peroxi orgánicos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tales precursores son el carboxiácido correspondiente o el carboxianhidrido correspondiente o el cloruro de carbonilo correspondiente, o amidas, o ésteres, que pueden formar los ácidos peroxi en la perhidrólisis. Tales reacciones son comúnmente conocidas.

40 Los precursores de blanqueadores peroxiácidos son conocidos y están ampliamente descritos en la literatura, tales como en las Patentes Británicas 836988; 864,798; 907,356; 1,003,310 y 1,519,351; la Patente Alemana 3,337,921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EPA- 0120591; y las Patentes de los Estados Unidos Nos. 1,246,339; 3,332,882; 4,128,494; 4,412,934 y 4,675,393.

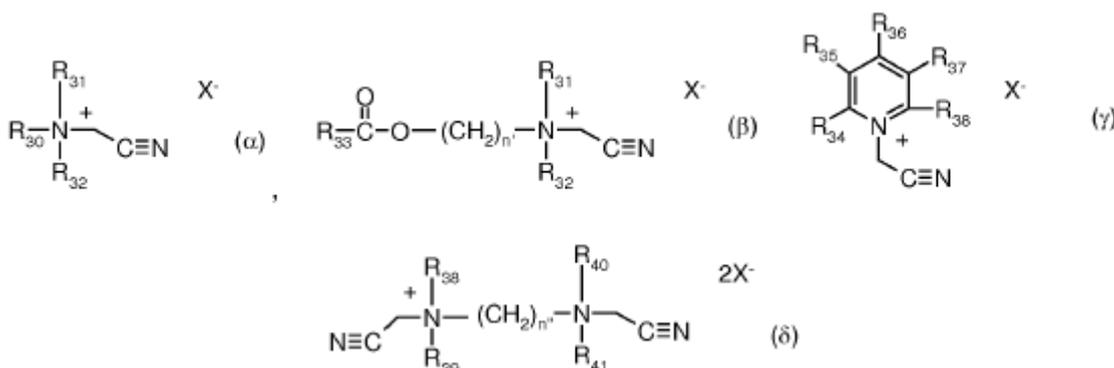
5 Los precursores de los peroxi ácidos se denominan a menudo activadores de blanqueamiento. Los activadores de blanqueamiento apropiados incluyen los activadores de blanqueamiento, que llevan grupos O- y/o N-acilo y/o grupos benzoilo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliacyladas, especialmente la tetraacetilendiamina (TAED); glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicol urea (TAGU), N, N-diacetil-N, N-dimetilurea (DDU); sulfonato de sodio-4-benzoiloxi benceno (SBOBS); sulfonato de sodio-1-metil 2 benzoiloxi benceno-4; benzoato de sodio-4-metil-3-benzoloxi; sulfonato de trimetil amonio toluiloxibenceno; derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); compuestos de fórmula (6):



10 en la que R<sub>22</sub> es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en la que R<sub>21</sub> es alquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>) lineal o ramificado, 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 acetilado y manitol y derivados de azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliactato de sacarosa (SUPA), pentaacetil-fructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina y gluconolactona acetilada, opcionalmente N-alquilada. También es posible usar las combinaciones de activadores de blanqueamiento  
 15 convencionales conocidos de la Solicitud de la Patente Alemana DE-A-44 43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos perimínicos con peróxidos también se consideran como activadores de blanqueamiento

Otra clase útil de precursores de blanqueadores peroxiácidos es decir, los precursores de peroxiácidos sustituidos con amonio cuaternario, como se describe en la Patente de los Estados Unidos Nos. 4,751,015 y 4,397,757, en los documentos EP-A-0284292 y EP-A-331,229. Los ejemplos de precursores de blanqueadores peroxiácidos de esta  
 20 clase son: cloruro de etil sodio-4-sulfofenil carbonato de 2-(N,N,N-trimetil amonio) - (SPCC), cloruro de N-octil,N,N-dimetil-N10 -carbofenoxi decil amonio - (ODC), propil sodio-4-sulfofenil carboxilato de 3-(N,N,N-trimetil amonio) y toluiloxi benceno sulfonato de N,N,N-trimetil amonio.

Una clase especial adicional de precursores de blanqueadores está formada por los nitrilos catiónicos como se describe en los documentos EP-A-303.520, WO 96/40661 y en las Memorias Descriptivas de las Patentes Europea  
 25 Nos. 458,396, 790244 y 464,880. Estos nitrilos catiónicos también conocidos como quats de nitrilo tienen la fórmula



en las que

R<sub>30</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>; un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>; un alcarilo que tiene un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>; un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido; un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sustituido; un arilo sustituido,

30 R<sub>31</sub> y R<sub>32</sub> son cada uno independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; hidroxialquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono, - (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>, H, n siendo 1 a 6; -CH<sub>2</sub>-CN

R<sub>33</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido; un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido; un alcarilo que tiene un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> y al menos otro sustituyente,

35 R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> y R<sub>38</sub> son cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> sustituido, un alquenoilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> sustituido, carboxilo, sulfonilo o ciano

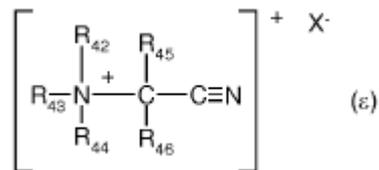
R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> y R<sub>41</sub> son cada uno independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

n' es un número entero de 1 a 3,

n'' es un número entero de 1 a 16, y

X es un anión.

Otros quats de nitrilo tienen la siguiente fórmula



en la que

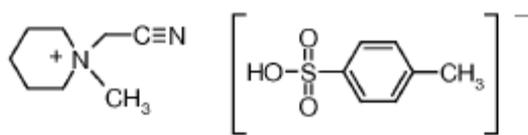
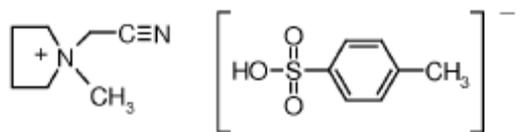
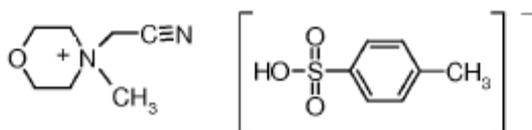
- 5 R<sub>42</sub> y R<sub>43</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo que comprende de 4 a 6 átomos de carbono, este anillo también puede estar sustituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcanóilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino o cloro y 1 o 2 átomos de carbono de este anillo pueden estar sustituidos por un átomo de nitrógeno, por un átomo de oxígeno, por un grupo N-R<sub>47</sub> y/o por un grupo R<sub>44</sub>-N-R<sub>47</sub>, en el que R<sub>47</sub> es
- 10 hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alcanóilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, cianometilo o ciano,

R<sub>44</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cianometilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

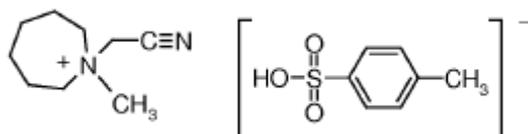
- 15 R<sub>45</sub> y R<sub>46</sub> son independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo o alquilfenilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, por lo cual preferiblemente la unidad estructural R<sub>45</sub> significa hidrógeno, si R<sub>46</sub> no es hidrógeno, y

X<sup>-</sup> es un anión.

Ejemplos apropiados de quats de nitrilo de fórmula (ε) son

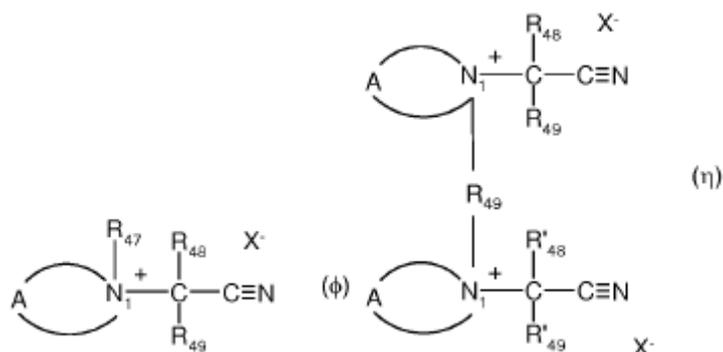


y



20

Otros quats de nitrilo tienen la fórmula



en la que

A es un anillo saturado formado por una pluralidad de átomos además del átomo N<sub>1</sub>, los átomos del anillo saturado para incluir al menos un átomo de carbono y al menos un heteroátomo además del átomo N<sub>1</sub>, el dicho un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos O, S y N, el sustituyente R<sub>47</sub> unido al átomo N<sub>1</sub> de la estructura de la fórmula (Φ) es (a) un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquilo alcoxilado donde el alcoxi es C<sub>2-4</sub>, (b) un cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>, (c) un alcarilo C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>, (d) un alcoxi o alcohol alcoxilado repetitivo o no repetitivo, donde la unidad alcoxi es C<sub>2-4</sub>, o (e) -CR<sub>50</sub>R<sub>51</sub>-C≡N donde R<sub>50</sub> y R<sub>51</sub> son cada uno H, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, cicloalquilo o alcarilo, o un alcoxilo o alcohol alcoxilado repetitivo o no repetitivo donde la unidad alcoxi es C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en la fórmula (Φ) al menos uno de los sustituyentes R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub> es H y el otro de R<sub>48</sub> y R<sub>49</sub> es H, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, cicloalquilo o alcarilo, o un alcoxilo o alcohol alcoxilado repetitivo o no repetitivo donde la unidad alcoxi es C<sub>2-4</sub>, e Y es al menos un contraión.

En una realización preferida de la invención, el catalizador de fórmula (2) se usa junto con un peróxido o un precursor de peróxido y un activador de blanqueamiento que se selecciona del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, pentaacetilglucosa, octanoiloxibencenosulfonato de sodio, nonanoiloxibencenosulfonato de sodio, decanoiloxi bencenosulfonato de sodio, undecanoiloxibenceno sulfonato de sodio, dodecanoiloxibencenosulfonato de sodio, ácido octanoiloxibenzoico, ácido nonanoiloxibenzoico, ácido decanoiloxibenzoico, ácido undecanoiloxibenzoico, ácido dodecanoiloxibenzoico, octanoiloxibenceno, nonanoiloxibenceno, decanoiloxibenceno, undecanoiloxibenceno y dodecanoiloxibenceno.

Los precursores se pueden usar en una cantidad de hasta 12% en peso, preferiblemente desde 2 a 10% en peso basado en el peso total de la composición.

También es posible usar catalizadores de blanqueadores adicionales, que se conocen comúnmente, por ejemplo, complejos de metales de transición como se describe en los documentos EP 1194514, EP 1383857 o WO04/007657. Los catalizadores de blanqueadores adicionales se describen en: los documentos 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, WO0032731A1, WO03054128A1, DE102004003710, EP1083730, EP1148117, EP1445305, US6476996, EP0877078, EP0869171, EP0783035, EP0761809 y EP1520910.

Es posible usar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, aire, los compuestos que contienen peroxi, los peroxi-ácidos así como sus precursores, el catalizador de blanqueador adicional y los activistas de blanqueador en cualquier combinación.

Las composiciones pueden comprender, además de la combinación según la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo desde las clases ácido bis-triazinilaminoestilbenedisulfónico, bis-triazolil-estilbenedisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bisbenzofuranilbifenilo, derivado de α bis-benzoxalilo, derivado de bis-benzimidazolilo o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

Las composiciones pueden comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos son, por ejemplo, agentes de suspensión de suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; reguladores de pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar el secado por pulverización y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes y también, si corresponde, agentes antiestáticos y suavizantes tales como, por ejemplo, esmectita; agentes de blanqueamiento; pigmentos y/o agentes tonificantes. Estos constituyentes deben ser especialmente estables para cualquier agente de blanqueamiento empleado.

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

- Además, el detergente también puede comprender opcionalmente enzimas. Se pueden añadir enzimas para eliminar las manchas. Las enzimas generalmente mejoran la acción sobre las manchas causadas por proteínas o almidones, tales como, por ejemplo, la sangre, la leche, las hierbas o los jugos de frutas. Las enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con la celulosa y sus derivados y las hidrolizan para formar glucosa, celobiosa y celoligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tienen el efecto de mejorar el tacto suave de la tela.
- 5 Los ejemplos de enzimas habituales incluyen, pero de ninguna manera se limitan a, las siguientes: proteasas como se describe en el documento USB-6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32;
- lipasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 33 a 46;
- 10 amilasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 47 a 56; y
- celulasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 57 a 64.
- Las proteasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, se venden por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.
- 15 Las amilasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, se venden por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.
- Las detergentes disponibles en el mercado, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, se venden por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.
- Las lipasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, se venden por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.
- 20 Las manananas apropiadas, tales como Mannanaway®, se venden por NOVOZYMES A/S.
- Además de en productos para el cuidado de la ropa, en un limpiador de superficies duras, especialmente en una composición usada en lavavajillas automáticos, también se usan 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
- 25 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 la Patente Internacional WO 92/11347 y WO 94/23005, se pueden adsorber en portadores y/o incrustar en sustancias de encapsulación para protegerlas contra la inactivación prematura. Están presentes en las formulaciones de limpieza según la invención, preferiblemente en cantidades que no superan el 5% en peso, especialmente en cantidades desde 0.1% en peso hasta 1.2% en peso.
- 30 Amilasas: la presente invención hace uso preferiblemente de amilasas que tienen estabilidad mejorada en detergentes, especialmente estabilidad oxidativa mejorada. Tales amilasas se ilustran de forma no limitativa mediante lo siguiente: (a) Una amilasa según el documento WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicado el 3 de febrero de 1994, como se ilustra adicionalmente por un mutante en el que se realiza la sustitución, usando alanina o treonina (preferiblemente treonina), del residuo de metionina ubicado en la posición 197 de la alfa-amilasa de B.
- 35 licheniformis, conocida como TERMAMYL®, o la variación de posición homóloga de una amilasa original similar, tal como B. amyloliquefaciens, B.subtilis, o B. stearothermophilus; (b) Amilasas mejoradas en la estabilidad como lo describe Genencor International en un documento titulado "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" presentado en the 207th American Chemical Society National Meeting, March 13-17 1994, por C. Mitchinson. En este se observó que los blanqueadores en los detergentes para lavavajillas automáticos inactivan las alfa-amilasas, excepto las amilasas con estabilidad oxidativa mejorada que han sido fabricadas a partir de B. licheniformis NCIB8061 por Genencor. Se puede usar cualquier otra amilasa con estabilidad oxidativa. Proteasas: las enzimas proteasas suelen estar presentes en realizaciones 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 microorganismo (preferido). Más preferida es la enzima serol
- 40 proteolítica de origen bacteriano. Se pueden usar formas de enzimas purificadas o no purificadas. Las enzimas proteolíticas producidas por mutantes modificados química o genéticamente se incluyen por definición, al igual que las variantes de enzimas estructurales cercanas. Las enzimas proteolíticas comerciales apropiadas incluyen Alcalase®, Esperase®, Durazyme®, Savinase®, Maxatase®, Maxacal®, y Maxapem® 15 (Maxacal diseñado por proteínas). Purafect® y la subtilisina BPN y BPN' también están disponibles en el mercado.
- 45 Cuando están presentes, las lipasas comprenden desde aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 0.01% en peso de las presentes composiciones y opcionalmente se combinan con desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de un surfactante que tiene propiedades de dispersión de jabón de cal, tales como N-óxido de alquildimetilamina o una sulfobetaína. Las lipasas apropiadas para uso en este documento incluyen las de origen bacteriano, animal y fúngico, incluidas las de mutantes modificados química o genéticamente.
- 50

Cuando se incorporan lipasas en las composiciones instantáneas, su estabilidad y efectividad se pueden mejorar en ciertos casos combinándolos con pequeñas cantidades (por ejemplo, menos de 0.5% en peso de la composición) de materiales oleosos pero no hidrolizantes.

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

10 Si la formulación detergente es una composición de limpieza para superficies duras, preferiblemente una formulación detergente para lavavajillas, más preferiblemente una formulación detergente para lavavajillas automática, entonces opcionalmente también puede comprender desde aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 8% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 6% en peso de un sistema estabilizante de enzimas. El sistema de estabilización de enzimas puede ser cualquier sistema de estabilización que sea compatible con la enzima detergente. Dicho sistema puede ser inherentemente proporcionado por otros activos de formulación, o se puede añadir por separado, por ejemplo, por el formulador o por un fabricante de enzimas listas para detergentes. Tales sistemas estabilizantes pueden, por ejemplo, comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos de cadena corta, ácidos borónicos y mezclas de los mismos, y están diseñados para abordar diferentes problemas de estabilización dependiendo del tipo y forma física de la composición de detergente.

20 Con el fin de potenciar la acción de blanqueamiento, las composiciones, además pueden comprender los catalizadores descritos en este documento, también comprenden fotocatalizadores, cuya acción se basa en la generación de oxígeno singlete.

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

35 Cuando la composición de detergente de la invención se usa como limpiador de superficies duras, especialmente cuando la composición se usa en la formulación de lavavajillas automáticos, luego se ha descubierto que es preferible evitar el uso de jabones simples que precipitan el calcio como antiespumantes en las presentes composiciones ya que tienden a depositarse sobre la vajilla. De hecho, los ésteres de fosfato no están completamente libres de tales problemas y el formulador generalmente elegirá minimizar el contenido de antiespumantes potencialmente depositantes en las presentes composiciones.

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

40 Las composiciones limpiadoras para superficies duras, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos en este documento también pueden contener opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales pesados, tales como hidroxietildifosfonato (HEDP). Más generalmente, los agentes quelantes apropiados para su uso en este documento 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 apropiados para uso en este documento son las series comerciales DEQUEST, y los quelantes de Nalco, Inc. Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetracetatos, N-hidroxietilendiaminacetatos, nitrilotriacetatos, tetrapropionatos de etilendiamina, trietilentetraaminahexacetatos, dietilentriamina-pentaacetatos, y etanoldiglicinas, metales alcalinos, amonio, y sales amonio sustituidas de los mismos y mezclas de los mismos.

50 Los aminofosfonatos también son apropiados para uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando se permiten al menos niveles bajos de fósforo total en composiciones detergentes, e incluyen etilendiaminotetrakis (metilfosfonatos).

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

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

Un quelante biodegradable altamente preferido para su uso en este documento es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS").

5 Si se usan, estos agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metales de transición generalmente comprenderán desde aproximadamente el 0.001% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0.05% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso de las composiciones de limpieza de la superficie dura., preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automático en este documento.

10 Las composiciones de limpieza de superficies duras preferidas, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos en este documento pueden contener adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, un polímero dispersante está por lo general en niveles en el intervalo desde 0% en peso a aproximadamente 25% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 8% en peso de la composición de detergente. Los polímeros dispersantes son útiles para mejorar el rendimiento de la película de las presentes composiciones detergentes para lavavajillas, especialmente en realizaciones de pH más alto, tales como aquellas en las que el pH de lavado supera aproximadamente 9.5. Son particularmente preferidos los polímeros, que inhiben la deposición de carbonato de calcio o silicato de magnesio en la vajilla.

20 Los polímeros apropiados son preferiblemente sales al menos parcialmente neutralizadas o de metales alcalinos, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono-, di- o trietanolamonio) de ácidos policarboxílicos. Los metales alcalinos, especialmente las sales de sodio son los más preferidos. Aunque el peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, preferiblemente es desde aproximadamente 1,000 a aproximadamente 500,000, más preferiblemente es desde aproximadamente 1,000 a aproximadamente 250,000.

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

30 Los copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular desde aproximadamente 3,000 a aproximadamente 100,000, preferiblemente desde aproximadamente 4,000 a aproximadamente 20,000, y un contenido de acrilamida menos de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 20% en peso del polímero dispersante también se puede usar. Más preferiblemente, tal polímero dispersante tiene un peso molecular desde aproximadamente 4,000 a aproximadamente 20,000 y un contenido de acrilamida desde aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total del polímero.

35 Los polímeros dispersantes particularmente preferidos son copolímeros de poliacrilato modificado de bajo peso molecular. Tales copolímeros contienen como unidades monoméricas: a) desde aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 20% en peso de ácido acrílico o sus sales y b) desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 80% en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tienen la fórmula general:

40  $-\left[ \left( C(R_a)C(R_b)C(O)OR_c \right) \right]$  en la que las valencias aparentemente sin llenar de hecho están ocupadas por hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes  $R_a$ ,  $R_b$ , o  $R_c$ , preferiblemente  $R_a$  o  $R_b$ , es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos;  $R_a$  o  $R_b$  puede ser un hidrógeno y  $R_c$  puede ser un hidrógeno o una sal de metal alcalino. Más preferido es un monómero acrílico sustituido en el que  $R_a$  es metilo,  $R_b$  es hidrógeno y  $R_c$  es sodio.

45 Un polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular apropiado tiene preferiblemente un peso molecular menos de aproximadamente 15,000, preferiblemente desde aproximadamente 500 a aproximadamente 10,000, más preferiblemente desde aproximadamente 1,000 a aproximadamente 5,000. El copolímero de poliacrilato más preferido para su uso en este documento tiene un peso molecular de aproximadamente 3,500 y es la forma completamente neutralizada del polímero que comprende aproximadamente 70% en peso de ácido acrílico y aproximadamente 30% en peso de ácido metacrílico.

50 Otros polímeros dispersantes útiles en este documento incluyen los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles que tienen un peso molecular desde aproximadamente 950 a aproximadamente 30,000.

Otros polímeros dispersantes útiles en este documento incluyen los ésteres de sulfato de celulosa tales como sulfato de acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa de sodio es el polímero más preferido de este grupo.

Otros polímeros dispersantes apropiados son los polisacáridos carboxilados, particularmente almidones, celulosas y alginatos. Otro grupo más de dispersantes aceptables son los polímeros dispersantes orgánicos, tales como poliaspartato.

5 Dependiendo de si se requiere un mayor o menor grado de compactación, los materiales de relleno también pueden estar presentes en las presentes composiciones de limpieza de superficies duras, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos. Estos incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato de sodio, sulfato de potasio, etc., en cantidades de hasta aproximadamente 70% en peso, preferiblemente desde 0% en peso a aproximadamente 40% en peso de las composiciones de limpieza de superficies duras, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más  
10 preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos. El relleno preferido es el sulfato de sodio, especialmente en buenas calidades que tienen niveles más bajos de impurezas traza.

El sulfato de sodio usado en este documento tiene preferiblemente una pureza suficiente para asegurar que no sea reactivo con el blanqueador; también se puede tratar con niveles bajos de secuestrantes, tales como los fosfonatos o EDDS en forma de sal de magnesio. Tener en cuenta que las preferencias, en términos de pureza suficiente para  
15 evitar la descomposición del blanqueador, se aplican también a los ingredientes de los componentes de ajuste del pH, que incluyen específicamente cualquier silicato usado en este documento.

Los solventes orgánicos que se pueden usar en las formulaciones de limpieza según la invención, especialmente cuando estos últimos están en forma líquida o de pasta, incluyen alcoholes que tienen desde 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, dioles que tienen desde 2 a 4 átomos de  
20 carbono, especialmente etilenglicol y propilenglicol, y mezclas de los mismos, y los éteres derivados de las clases mencionadas de compuestos. Tales solventes miscibles con agua están presentes en las formulaciones de limpieza según la invención, preferiblemente en cantidades que no superan el 20% en peso, especialmente en cantidades desde 1% en peso hasta 15% en peso.

Muchas composiciones de limpieza de superficies duras, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos en este documento serán reguladas, esto es, son relativamente resistentes a la caída del pH en presencia de suciedad ácida. Sin embargo, otras composiciones en este documento pueden tener una capacidad reguladora excepcionalmente baja, o pueden ser sustancialmente no regulada. Las técnicas para controlar o variar el pH a los niveles de uso recomendados más generalmente incluyen el uso no solo de soluciones reguladoras, sino también de álcalis adicionales, ácidos, sistemas de salto de pH, recipientes de doble compartimento, etc., y son bien conocidos para los expertos en el arte. Ciertas composiciones de limpieza de superficies duras, preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas, más preferiblemente formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos, comprenden un componente de ajuste de pH seleccionado de sales inorgánicas alcalinas solubles en agua y constructores orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes de ajuste de pH se seleccionan de modo que cuando la composición de  
35 limpieza para superficies duras, preferiblemente la formulación detergente para lavavajillas, más preferiblemente la formulación detergente para lavavajillas automático se disuelva en agua a una concentración de 1,000-5,000 ppm, el pH permanece en el intervalo de arriba de aproximadamente 8, preferiblemente desde aproximadamente 9.5 a aproximadamente 11. El componente de ajuste de pH no fosfato preferido se puede seleccionar del grupo que consiste en:

40 (i) carbonato de sodio o sesquicarbonato;

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

(iii) citrato de sodio;

45 (iv) ácido cítrico;

(v) bicarbonato de sodio;

(vi) borato de sodio, preferiblemente bórax;

(vii) hidróxido de sodio; y

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

50 Las realizaciones preferidas contienen niveles bajos de silicato (esto es, desde aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 10% en peso de  $\text{SiO}_2$ ).

Ilustrativos de los sistemas de componentes de ajuste de pH altamente preferidos de este tipo especializado son mezclas binarias de citrato de sodio granular con carbonato de sodio anhidro y mezclas de tres componentes de citrato de sodio granular trihidrato, ácido cítrico monohidrato y carbonato de sodio anhidro.

La cantidad del componente de ajuste del pH en las composiciones usadas para los lavavajillas automáticos es preferiblemente desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso de la composición. En una realización preferida, el componente de ajuste de pH está presente en la composición en una cantidad desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso.

Para las composiciones en este documento que tienen un pH entre aproximadamente 9.5 y aproximadamente 11 de la solución de lavado inicial, las realizaciones de formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos particularmente preferidas comprenden, en peso de las formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos, desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, más aproximadamente desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 20% en peso, de citrato de sodio con desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 7% en peso a 25% en peso, más aproximadamente desde aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 20% en peso de carbonato de sodio.

El sistema de ajuste de pH esencial se puede complementar (esto es, para mejorar el secuestro en agua dura) con otras sales opcionales de constructores de detergencia seleccionadas desde los constructores de detergencia sin fosfato conocidos en la técnica, que incluyen los diversos boratos solubles en agua, metales alcalinos, amonio o amonio sustituido, hidroxisulfonatos, poliacetatos y policarboxilatos. Se prefieren los metales alcalinos, especialmente sodio, sales de tales materiales. Se pueden usar alternantes orgánicos solubles en agua, sin fósforo, por sus propiedades secuestrantes. Ejemplos de constructores de poliacetato y policarboxilato son las sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido del ácido etilendiamina tetraacético; ácido nitrilotriacético, ácido tartrato monosuccínico, ácido tartrato disuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido carboximetoxisuccínico, ácido melítico y policarboxilato de benceno sódico.

Las formulaciones detergentes pueden tomar una variedad de formas físicas tales como, por ejemplo, gránulos en polvo, comprimidos (comprimidos), gel y líquido. Sus ejemplos incluyen, entre otros, polvos detergentes convencionales de alto rendimiento, polvos y comprimidos de detergente supercompactos de alto rendimiento. Una forma física importante es la llamada forma granular concentrada, que se añade a una lavadora.

También son importantes los denominados detergentes compactos o supercompactos. En el campo de la fabricación de detergentes, existe una tendencia hacia la producción de tales detergentes que contienen una mayor cantidad de sustancias activas. Para minimizar el consumo de energía durante el procedimiento de lavado, los detergentes compactos o supercompactos deben actuar de manera eficaz a bajas temperaturas de lavado, por ejemplo, por debajo de 40 °C, o incluso a temperatura ambiente (25 °C). Tales detergentes generalmente contienen solo pequeñas cantidades de cargas o sustancias, tales como el sulfato de sodio o el cloruro de sodio, necesarios para la fabricación de detergentes. La cantidad total de tales sustancias suele ser desde 0 a 10% en peso, especialmente desde 0 a 5% en peso, más especialmente desde 0 a 1% en peso, basado en el peso total de la formulación detergente. Tales detergentes (súper) compactos suelen tener una densidad aparente desde 650 a 1000 g/l, especialmente desde 700 a 1000 g/l y más especialmente desde 750 a 1000 g/l.

Las formulaciones detergentes también pueden estar en forma de comprimidos (comprimidos). Las ventajas de los comprimidos residen en la facilidad de dispensación y la comodidad en el manejo. Los comprimidos son la forma más compacta de la formulación detergente sólida y generalmente tienen una densidad volumétrica de, por ejemplo, desde 0.9 a 1.3 kg/litro. Para lograr una rápida disolución, tales comprimidos generalmente contienen ayudas especiales para la disolución:

- carbonato/hidrogenocarbonato/ácido cítrico como efervescentes;
- desintegrantes, tales como celulosa, carboximetil celulosa o poli (N-vinilpirrolidona) reticulada;
- materiales de rápida disolución, tales como acetatos de sodio (potasio) o citratos de sodio (potasio);
- agentes de recubrimiento rígidos, solubles en agua y de disolución rápida, tales como los ácidos dicarboxílicos.

Los comprimidos también pueden comprender combinaciones de tales ayudas de disolución.

La formulación detergente también puede estar en forma de un líquido acuoso que contiene desde 5% en peso a 50% en peso, preferiblemente desde 10% en peso a 35% en peso, de agua o en forma de un líquido no acuoso que contiene no más de 5% en peso, preferiblemente desde 0% en peso a 1% en peso de agua. Las formulaciones detergentes líquidos no acuosos pueden comprender otros solventes como portadores. Los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular, por ejemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol, son apropiados para ese propósito. El surfactante solubilizante usado es preferiblemente un alcohol monohidroxilado pero polioles, tales como los que contienen desde 2 a 6 átomos de carbono y desde 2 a 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol) también se pueden usar. Tales portadores se usan normalmente en una cantidad total desde 5% en peso a 90% en peso, preferiblemente desde 10% en peso a 50% en peso, basado en el

peso total de la formulación detergente. Las formulaciones detergentes también se pueden usar en la forma llamada "dosis unitaria de líquido".

También un aspecto de la invención es un gránulo que comprende

- 5 a) desde 1 a 99% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (2) como se definió anteriormente y de al menos un peróxido,
- b) desde 1 - 99% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,
- c) desde 0 a 20% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un material de encapsulación,
- d) desde 0 a 20% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y
- e) desde 0 a 20% en peso basado en el peso total del gránulo, de agua.

10 Todo el % en peso se basa en el peso total del gránulo.

Como aglutinante (b) se consideran dispersantes aniónicos solubles en agua, dispersables o emulsionables en agua, dispersantes no iónicos, polímeros y ceras.

Los dispersantes aniónicos usados son, por ejemplo, dispersantes aniónicos solubles en agua disponibles en el mercado para tintes, pigmentos, etc.

15 Los siguientes productos, especialmente, hay que tener en cuenta: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con difenilos no sustituidos o clorados u óxidos de difenilo y opcionalmente formaldehído, (mono-/di-) alquilnaftalenosulfonatos, sales de sodio ácidos sulfónicos orgánicos polimerizadas, sales de sodio de ácidos alquilnaftalensulfónicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilbencenosulfónicos polimerizados, alquilarilsulfonatos, sales de sodio de alquilpoliglicol éter sulfatos, arilsulfonatos polialquilados polinucleares, productos de condensación unidos a metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales de sodio de ácido dialquilsulfosuccínico, sales de sodio de alquil diglicol éter sulfatos, sales de sodio de polinaftalenometanosulfonatos, lignosulfonatos u oxilignosulfonatos y ácidos polisulfónicos heterocíclicos.

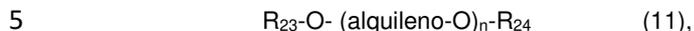
20 Los dispersantes aniónicos especialmente apropiados son productos de condensación de ácidos naftalensulfónicos con formaldehído, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, (mono-/di-) alquilnaftalenosulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sales de sodio del ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxilignosulfonatos y productos de condensación del ácido naftalensulfónico con un policlorometildifenilo.

25 Los dispersantes no iónicos apropiados son especialmente compuestos que tienen un punto de fusión, preferiblemente, al menos 35 °C que son emulsionables, dispersables o solubles en agua, por ejemplo los siguientes compuestos:

- 30 1. alcoholes grasos que tienen desde 8 a 22 átomos de carbono, especialmente alcohol cetílico;
- 35 2. productos de adición de, preferiblemente, desde 2 a 80 moles de óxido de alquileo, especialmente óxido de etileno, en la que algunas de las unidades de óxido de etileno pueden haber sido reemplazadas por epóxidos sustituidos, tales como óxido de estireno y/u óxido de propileno, con monoalcoholes superiores insaturados o saturados, ácidos grasos, aminas grasas o amidas grasas que tienen desde 8 a 22 átomos de carbono o con alcoholes bencílicos, fenilfenoles, bencilfenoles o alquifenoles, cuyos radicales alquilo tienen al menos 4 átomos de carbono;
- 40 3. óxido de alquileo, especialmente óxido de propileno, productos de condensación (polímeros de bloque);
4. aductos de óxido de etileno/óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina;
5. productos de reacción de un ácido graso que tiene desde 8 a 22 átomos de carbono y una amina primaria o secundaria que tiene al menos un grupo hidroxialquilo inferior o alcoxi inferior-alquilo inferior, o productos de adición de óxido de alquileo de tales productos de reacción que contienen el grupo hidroxialquilo;
- 45 6. ésteres de sorbitán, que tienen preferiblemente grupos éster de cadena larga, o ésteres de sorbitán etoxilados, tales como monolaurato de polioxietileno sorbitán que tiene desde 4 a 10 unidades de óxido de etileno o trioleato de polioxietileno sorbitán que tiene desde 4 a 20 unidades de óxido de etileno;
7. productos de adición de óxido de propileno con un alcohol alifático tri- a hexahidratado que tiene desde 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol o pentaeritritol; y

8. éteres mixtos de poliglicol de alcohol graso, especialmente productos de adición desde 3 a 30 moles de óxido de etileno y desde 3 a 30 moles de óxido de propileno con monoalcoholes alifáticos que tienen desde 8 a 22 átomos de carbono.

Los dispersantes no iónicos especialmente apropiados son los surfactantes de fórmula



en la que

R<sub>23</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> o alqueniilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>;

R<sub>24</sub> es hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical cicloalifático que tiene al menos 6 átomos de carbono; o bencilo; "alquileo" es un radical alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y

10 n es un número desde 1 a 60.

Los sustituyentes R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> en la fórmula (11) son ventajosamente cada uno de los radicales hidrocarburo de un monoalcohol alifático insaturado o, preferiblemente, saturado que tiene desde 8 a 22 átomos de carbono. El radical hidrocarburo puede ser de cadena lineal o ramificado. R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> son preferiblemente cada uno independientemente del otro un radical alquilo que tiene desde 9 a 14 átomos de carbono.

15 Los monoalcoholes alifáticos saturados que se consideran incluyen alcoholes naturales, por ejemplo, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, y también alcoholes sintéticos, por ejemplo, 2-etilhexanol, 1,1,3,3-tetrametilbutanol, octan-2-ol, alcohol isononílico, trimetilhexanol, alcohol trimetilnonílico, decanol, oxo-alcohol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>, alcohol tridecílico, alcohol isotridecílico y alcoholes primarios lineales (Alfoles) que tengan desde 8 a 22 átomos de carbono. Algunos ejemplos de tales Alfóles son Alfól (8-10), Alfól (9-11), Alfól (10-14), Alfól (12-13) y Alfól (16-18). ("Alfól" es una marca registrada de la compañía Sasol Limited).

20 y Alfól (16-18). ("Alfól" es una marca registrada de la compañía Sasol Limited).

Los monoalcoholes alifáticos insaturados son, por ejemplo, alcohol dodecenílico, alcohol hexadecenílico y alcohol oleílico.

25 Los radicales alcohólicos pueden estar presentes individualmente o en forma de mezclas de dos o más componentes, por ejemplo mezclas de grupos alquilo y/o alqueniilo que se derivan de ácidos grasos de soja, ácidos grasos de almendra de palma o aceites de sebo.

Las cadenas (alquileo-O) son preferiblemente radicales bivalentes de las fórmulas -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-,



Los ejemplos de un radical cicloalifático incluyen cicloheptilo, ciclooctilo y preferiblemente ciclohexilo.

Como dispersantes no iónicos hay que tener en cuenta preferiblemente los surfactantes de fórmula



30

en la que

R<sub>25</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>;

R<sub>26</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, metilo o etilo;

35 n<sub>2</sub> es un número desde 0 a 8; y

n<sub>3</sub> es un número desde 2 a 40.

Dispersantes no iónicos adicionales importantes corresponden a la fórmula



en la que

R<sub>27</sub> es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>;

R<sub>28</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- 5 Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub>, Y<sub>7</sub> e Y<sub>8</sub> son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, metilo o etilo, siendo uno de los radicales Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub> y uno de los radicales Y<sub>7</sub>, Y<sub>8</sub> siempre hidrógeno; y

n<sub>4</sub> y n<sub>5</sub> son cada uno independientemente del otro un número entero desde 4 a 8.

- 10 Los dispersantes no iónicos de fórmulas (11) a (13) se pueden usar en forma de mezclas. Por ejemplo, como mezclas de surfactantes hay que tener en cuenta etoxilatos de alcoholes grasos no terminados en el grupo final de fórmula (7), por ejemplo, compuestos de fórmula (11) en la que

R<sub>23</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>,

R<sub>24</sub> es hidrógeno y

la cadena alquilen-O es el radical -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-

y también etoxilatos de alcoholes grasos terminados en el grupo final de fórmula (9).

- 15 Los ejemplos de dispersantes no iónicos de fórmulas (11), (12) y (13) incluyen productos de reacción de un alcohol graso C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, por ejemplo un oxo-alcohol C<sub>13</sub>, con desde 3 a 10 moles del óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y el producto de reacción de un mol de un alcohol graso C<sub>13</sub> con 6 moles de óxido de etileno y 1 mol de óxido de butileno, siendo posible que cada uno de los productos de adición sea terminado en un grupo final con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metilo o butilo.

- 20 Tales dispersantes se pueden usar individualmente o en forma de mezclas de dos o más dispersantes. En lugar de, o además de, el dispersante aniónico o no iónico, los gránulos según la invención pueden comprender un polímero orgánico soluble en agua como aglutinante. Tales polímeros se pueden usar individualmente o en forma de mezclas de dos o más polímeros.

- 25 Los polímeros solubles en agua que hay que tener en cuenta son, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliácridatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidinas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridina-N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona con α-olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli (metacrilatos de vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo), copolímeros de metacrilamidas de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo, copolímeros de acrilamidas de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetil metacrilatos, terpolímeros de metacrilatos de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de metacrilatos de caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo, copolímeros de estireno y de ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliácridamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcoholes de polivinilo, 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 mixta de los polímeros mencionados.

- 35 De estos polímeros orgánicos, se da especial preferencia a los polietilenglicoles, la carboximetilcelulosa, las poliácridamidas, los alcoholes de polivinilo, las polivinilpirrolidonas, la gelatina, los poli (acetatos de vinilo) hidrolizados, los copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también los poliácridatos, los copolímeros de etilacrilato con metacrilato y ácido metacrílico y polimetacrilatos

- 40 Los aglutinantes apropiados emulsionables en agua o dispersables en agua también incluyen ceras de parafina.

- Los materiales de encapsulación (c) incluyen especialmente polímeros y ceras solubles en agua y dispersables en agua. De estos materiales, se da preferencia a los polietilenglicoles, poliamidas, poliácridamidas, alcoholes polivinílicos, 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.

- 45 Aditivos adicionales (d) que hay que tener en cuenta son, por ejemplo, agentes humectantes, removedores de polvo, tintes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua, y también aceleradores de la disolución, abrillantadores ópticos y agentes secuestrantes.

La preparación de los gránulos según la invención se lleva a cabo, por ejemplo, a partir de:

- a) una solución o suspensión con una etapa posterior de secado/conformación o
- b) una suspensión del ingrediente activo en una masa fundida con posterior conformación y solidificación.

5 a) En primer lugar, todo el dispersante aniónico o no iónico y/o el polímero y, opcionalmente, los aditivos adicionales se disuelven en agua y se agitan, si se desea con calentamiento, hasta obtener una solución homogénea. Luego el catalizador según la invención se disuelve o suspende en la solución acuosa resultante. El contenido de sólidos de la solución debe ser preferiblemente de al menos 30% en peso, especialmente desde 40% en peso a 50% en peso, basado en el peso total de la solución. La viscosidad de la solución es preferiblemente menos de 200 mPas.

10 La solución acuosa preparada de este modo, que comprende el catalizador según la invención, se somete luego a una etapa de secado en la que se elimina toda el agua, con la excepción de una cantidad residual, formándose partículas sólidas (gránulos) al mismo tiempo. Los métodos conocidos son apropiados para producir los gránulos a partir de la solución acuosa. En principio, tanto los métodos continuos como los discontinuos son apropiados. Se prefieren los métodos continuos, especialmente los procedimientos de granulación en lecho fluidizado y secado por pulverización.

15 Son especialmente apropiados los procedimientos de secado por pulverización en los que la solución del ingrediente activo se pulveriza en una cámara con aire caliente circulante. La atomización de la solución se efectúa, por ejemplo, usando boquillas unitarias o binarias o se produce por el efecto de giro de un disco que gira rápidamente. Para aumentar el tamaño de partícula, el procedimiento de secado por pulverización se puede combinar con una aglomeración adicional de las partículas líquidas con núcleos sólidos en un lecho fluidizado que forma parte integrante de la cámara (lo que se conoce como pulverización de fluidos). Las partículas finas (<100 µm) obtenidas mediante un procedimiento de secado por pulverización convencional pueden, si es necesario, después de separarse del flujo de gases de escape, alimentarse como núcleos, sin tratamiento adicional, directamente en el cono de atomización del pulverizador del secador por pulverización para aglomeración con las gotitas líquidas del ingrediente activo.

25 Durante la etapa de granulación, el agua se puede eliminar rápidamente de las soluciones que comprenden el catalizador según la invención, el aglutinante y aditivos adicionales. Se pretende expresamente que se produzca la aglomeración de las gotitas que se forman en el cono de atomización, o la aglomeración de gotitas con partículas sólidas.

30 b) El catalizador según la invención se seca en una etapa separada antes de la granulación por fusión y, si es necesario, se muele en un molino para que todas las partículas sólidas tengan un tamaño <50 µm. El secado se lleva a cabo en un aparato habitual para este fin, por ejemplo, en un secador de paletas, una cabina de vacío o un liofilizador.

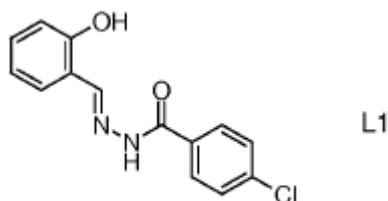
35 Otras formas de productos de la presente invención incluyen formas de productos específicamente desarrolladas para limpieza industrial e institucional, por ejemplo soluciones líquidas del catalizador en agua o solventes orgánicos o formas sólidas tales como polvos o gránulos que se pueden dosificar en una etapa de blanqueamiento separada de la aplicación de limpieza.

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

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

40 Las partes y porcentajes se refieren al peso, a menos que se indique lo contrario. Las temperaturas están en grados Celsius, a menos que se indique lo contrario.

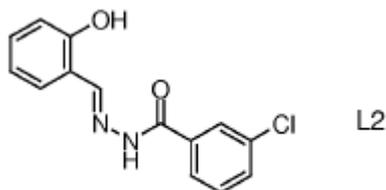
**Ejemplo de síntesis 1:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 Una mezcla de 3.48 g de 4-clorobenzhidrazida y 2.47 g de salicilaldehído en 80 mL de etanol se calienta a 50 °C. Después de agitar durante 30 minutos a esta temperatura, se añade 1 mL de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión de color amarillo pálido resultante se agita, durante 16 horas, luego se filtra y el residuo se lava con pequeñas cantidades de etanol. Después de secar a 60 °C al vacío, se obtuvieron 4.18 g del producto deseado como un polvo de color beige pálido. Punto de fusión: 223 °C.

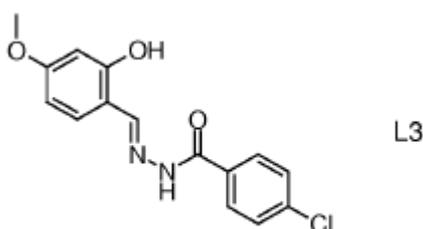
**Ejemplo de síntesis 2:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 Se suspenden 1.15 g de 3-clorobenzhidrazida en 35 mL de etanol y se agitan a temperatura ambiente, durante 10 minutos. Después de la adición de 0.93 g de salicilaldehído y 1 mL de ácido clorhídrico concentrado, la solución de color amarillo resultante se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Se separa por filtración un precipitado incoloro, se lava con 10 mL de agua y se seca a 100 °C al vacío, produciendo 1.39 g del producto deseado como un polvo incoloro. Punto de fusión: 201.8 °C.

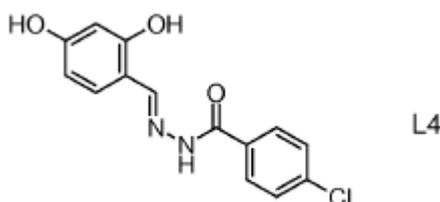
**Ejemplo de síntesis 3:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 15 A una mezcla de 0.44 g de 4-clorobenzhidrazida y 0.39 g de 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído en 35 mL de etanol, se le añaden 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente se forma una suspensión de color amarillo que se agita a temperatura ambiente, durante 16 horas. Después de filtrar un polvo de color amarillo pálido que se lava con 5 mL de etanol y se seca a 70 °C al vacío, se obtienen 0.60 g del producto deseado. Punto de fusión: 196.9 °C.

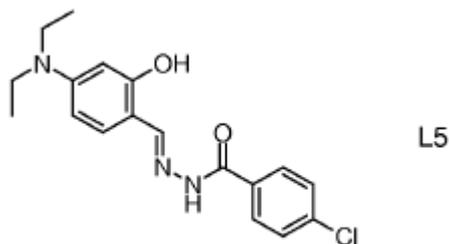
**Ejemplo de síntesis 4:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 20 A una mezcla de 0.44 g de 4-clorobenzhidrazida y 0.39 g de 2,4-dihidroxi-benzaldehído en 35 mL de etanol, se le añaden 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente se forma una solución de color marrón rojizo que se agita a temperatura ambiente, durante 16 horas. Después de filtrar un polvo de color beige que se lava con 5 mL de agua y se seca a 70 °C al vacío, se obtienen 0.17 g del producto deseado. Punto de fusión: 280 °C.

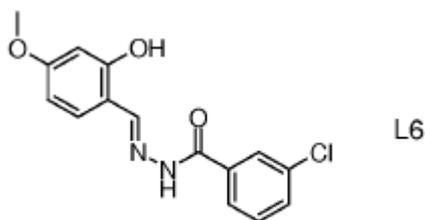
- 25 **Ejemplo de síntesis 5** (no según la invención): Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 A una mezcla de 0.44 g de 4-clorobenzhidrazida en 35 mL de etanol, se le añaden gota a gota 0.49 g de 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se forma una solución de color marrón que se agita a temperatura ambiente, durante 16 horas. Se separa por filtración un precipitado pardusco, se lava con 5 mL de agua y se seca a 70 °C al vacío, obteniéndose 0.70 g del producto deseado. Punto de fusión: 210 °C.

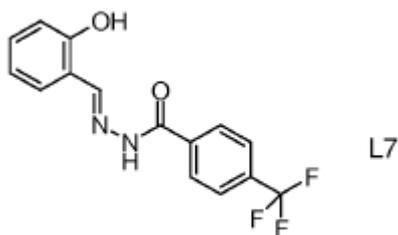
**Ejemplo de síntesis 6:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 A una mezcla de 0.44 g de 3-clorobenzhidrazida en 35 mL de etanol, se le añaden gota a gota 0.39 g de 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se forma una solución de color amarillo que se agita a temperatura ambiente, durante 16 horas. Luego se separa por filtración un precipitado de color amarillo pálido, que se lava con 5 mL de agua y se seca a 70 °C al vacío para obtener 0.38 g del producto deseado. Punto de fusión: 181.3 °C.

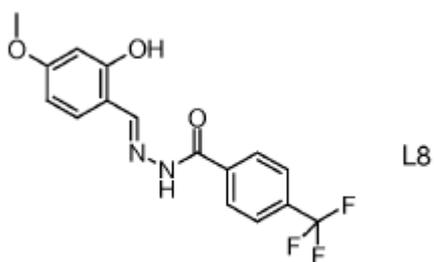
**Ejemplo de síntesis 7:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 15 A una mezcla de 0.52 g de 4-trifluorometil-benzhidrazida en 15 mL de etanol, se le añaden gota a gota 0.31 g de salicil aldehído a temperatura ambiente. Inmediatamente se forma una suspensión incolora. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración, se lava con 5 mL de etanol y se seca al vacío a 50 °C, lo que produce 0.20 g del producto deseado como un polvo incoloro. Punto de fusión: 230.6 °C.

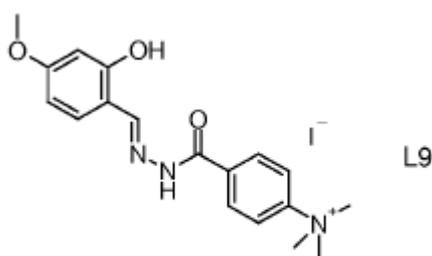
**Ejemplo de síntesis 8:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 A una mezcla de 0.52 g de 4-trifluorometil-benzhidrazida en 15 mL de etanol, se le añaden gota a gota a la temperatura ambiente 0.39 g de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se forma una suspensión de color amarillo que se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego el precipitado se separa por filtración, se lava con 5 mL de etanol y se seca al vacío a 50 °C, lo que produce 0.51 g del producto deseado como un polvo de color amarillo. Punto de fusión: 200 °C (bajo descomposición).

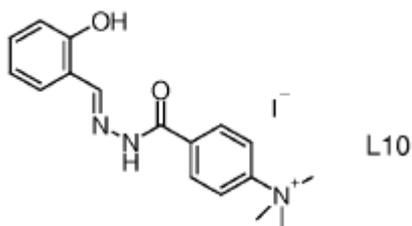
**Ejemplo de síntesis 9:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 A una mezcla de 0.39 g de yoduro de (4-hidrazinocarbonil-fenil)-trimetil-amonio en 35 mL de etanol, se le añaden gota a gota 0.19 g de 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído a temperatura ambiente bajo una formación de una suspensión sin color. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se forma una suspensión de color amarillo que se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración, se lava con 5 mL de agua y se seca al vacío a 70 °C, produciendo 0.17 g del producto deseado como un polvo incoloro. Punto de fusión: 176.8 °C.
- 15

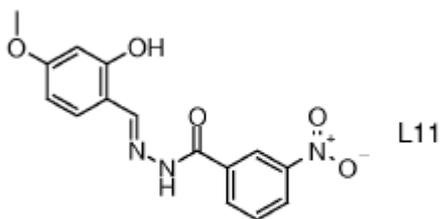
**Ejemplo de síntesis 10:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 20 A una mezcla de 0.39 g de yoduro de (4-hidrazinocarbonil-fenil)-trimetil-amonio en 35 mL de etanol, se añaden gota a gota a la temperatura ambiente 0.15 g de salicilaldehído a temperatura ambiente, bajo la formación de una suspensión incolora. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la agitación se continúa durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, un precipitado incoloro se separa por filtración y se seca al vacío a 70 °C, lo que produce 0.21 g del producto deseado como un polvo incoloro. Punto de fusión: 170.4 °C.

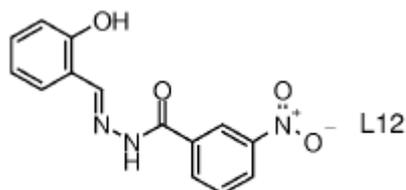
**Ejemplo de síntesis 11:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 Se agitan 0.46 g de 3-nitrobenzidrazida durante 10 min, en 35 mL de etanol. Luego se añaden gota a gota 0.39 g de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, inmediatamente se forma un precipitado. La suspensión de color amarillo se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración, se lava con 5 mL de agua y se seca al vacío a 100 °C, produciendo 0.68 g del producto deseado en forma de un sólido de color amarillo. Punto de fusión: 253.7 °C.

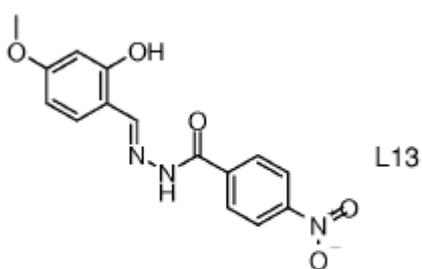
**Ejemplo de síntesis 12:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 Se agitan 1.39 g de 3-nitrobenzidrazida durante 30 min., en 35 mL de etanol. Luego se añaden gota a gota 0.93 g de salicil aldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 1 mL de ácido clorhídrico concentrado, se forma una suspensión de color amarillo. La suspensión de color amarillo se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración, se lava con 10 mL de agua y se seca al vacío a 100 °C, produciendo 2.00 g del producto deseado como un polvo amarillento. Punto de fusión: 243.7 °C.

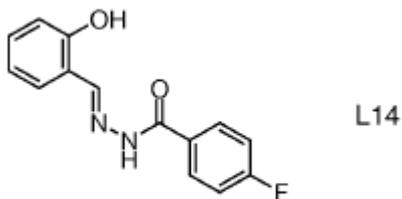
**Ejemplo de síntesis 13:** Preparación de:



Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 15 Se agitan 0.46 g de 4-nitrobenzidrazida durante 10 minutos en 35 mL de etanol dando como resultado una suspensión amarillenta. Luego se añaden gota a gota 0.39 g de 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión de color amarillo se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración, se lava con 5 mL de agua y se seca al vacío a 100 °C, produciendo 0.70 g del producto deseado como un polvo de color amarillo oscuro. Punto de fusión: 214.8 °C.
- 20

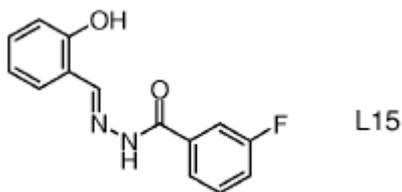
**Ejemplo de síntesis 14:** Preparación de:



**Isómeros E/Z y formas tautoméricas**

- 5 Una mezcla de 1.21 g de 4-fluorobenzhidrazida y 0.95 g de salicilaldehído en 40 mL de etanol se calienta a 60 °C. Después de la adición de 5 gotas de ácido acético concentrado, la mezcla se agita, durante 1 hora a temperatura de reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se separa por filtración un precipitado incoloro y se seca a 60 °C al vacío, produciendo 0.97 g del producto deseado como un polvo incoloro.

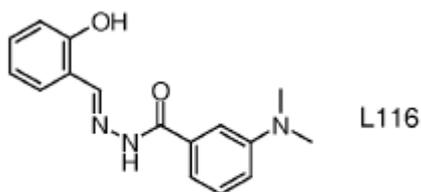
**Ejemplo de síntesis 15:** Preparación de:



**Isómeros E/Z y formas tautoméricas**

- 10 Se disuelven 0.99 g de 3-fluorobenzhidrazida en 30 mL de etanol por agitación y calentamiento. Después de la adición de 0.78 g de salicilaldehído y 5 gotas de ácido acético concentrado, la solución amarillenta resultante se agita, durante 1 hora a temperatura de reflujo. Se separa por filtración un precipitado incoloro, se lava con agua y se seca a 60 °C al vacío, produciendo 1.01 g del producto deseado como un polvo incoloro.

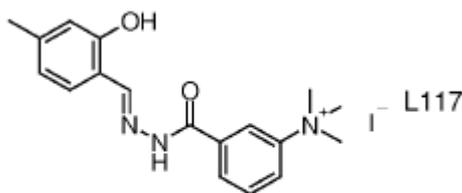
**Ejemplo de síntesis 16:** Preparación de:



**Isómeros E/Z y formas tautoméricas**

- 15 Se disuelven 330 mg de 3-dimetilbenzidrazida en 6 mL de etanol por agitación. Después de la adición de 225 mg de salicilaldehído y 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión amarillenta resultante se agita, durante 4 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración y se recristaliza en metanol. Después de secar al vacío a 25 °C, se aíslan 98 mg del producto deseado como un polvo de color amarillo. Punto de fusión: 192.6 °C.

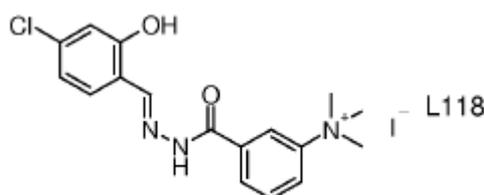
**Ejemplo de síntesis 17** (no según la invención): Preparación de:



### Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 Se agitan 134 mg de yoduro de (3-hidrazinocarbonil-fenil) trimetil-amonio durante 10 minutos en 8 mL de etanol. Luego se añaden 315 mg de 2-hidroxi-4-metil-benzaldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión amarillenta resultante se agita, durante 0.5 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración y se seca al vacío a 25 °C, produciendo 285 mg del producto deseado como un polvo de color amarillo. Punto de fusión: 185.7 °C.

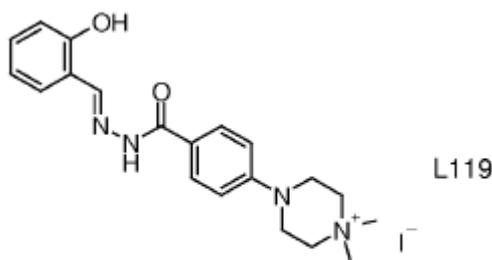
**Ejemplo de síntesis 18:** Preparación de:



### Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 A una mezcla de 248 mg de yoduro de (3-hidrazinocarbonil-fenil) trimetil-amonio en 7.5 mL de etanol se le añaden 121 mg de 4-cloro-2-hidroxibenzaldehído a temperatura ambiente bajo la formación de una suspensión incolora. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la agitación se continúa durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, un precipitado se separa por filtración de color amarillo y se recrystaliza a partir de etanol. Después de secar al vacío a 25 °C, se aíslan 90 mg del producto deseado como un polvo de color amarillo.

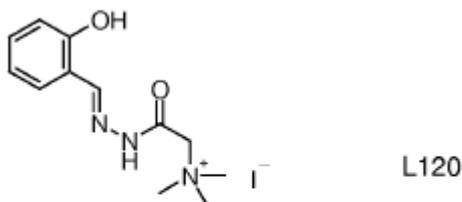
**Ejemplo de síntesis 19:** Preparación de:



### Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 15 Se agitan 61 mg de yoduro de 4- (4-hidrazinocarbonil-fenil) -1,1-dimetil-piperazin-1-io durante 10 minutos en 5 mL de etanol. Luego se añaden 20 mg de salicilaldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión de color naranja resultante se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración y se seca al vacío a 25 °C, produciendo 26 mg del producto deseado como un polvo de color naranja.

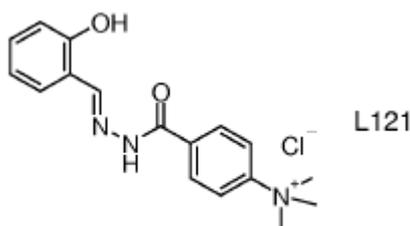
**Ejemplo de síntesis 20:** Preparación de:



### Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 5 Se suspenden 250 mg de yoduro de hidrazinocarbonilmetil-trimetil-amonio en 2.5 mL de etanol por agitación. Después de la adición de 118 mg de salicilaldehído y 0.25 mL de ácido clorhídrico concentrado, la suspensión amarillenta resultante se agita, durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se separa por filtración y se lava con etanol. Después de secar al vacío a 25 °C, se aíslan 270 mg del producto deseado como un polvo de color amarillo.

**Ejemplo de síntesis 21:** Preparación de:



### Isómeros E/Z y formas tautoméricas

- 10 A una solución de 0.755 g de yoduro de (4-hidrazinocarbonil-fenil) trimetilamonio en 9 mL de etanol, se le añaden gota a gota 0.245 mL de salicilaldehído a temperatura ambiente. Después de la adición de 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado, la agitación se continúa durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, un precipitado incoloro se separa por filtración y se seca al vacío a 30 °C. Esta sal de yoduro se resolvió en agua y se pasó sobre una columna empaquetada DOWEX 1x8. Los eluatos de agua combinados se evaporaron al vacío para obtener un sólido de color beige con un rendimiento del 20%.

## 15 EJEMPLOS DE APLICACION

**Ejemplo de aplicación 3:** (acción de blanqueamiento con peróxido en agentes de lavado)

- 20 Se trataron 22.4 g de tela de algodón de color blanco y 0.8 g de tela de algodón teñida con té BC01 o teñida con vino rojo EMPA114 en 150 mL de licor de lavado. El licor contiene un detergente comercial para el cuidado del color en una concentración de 4.5 g/l, y 0.83 g/l de percarbonato de sodio (SPC). El compuesto de concentración de catalizador L10 es 20 µmol/l. El procedimiento de lavado se lleva a cabo en un vaso de acero en un aparato LINITEST durante 40 minutos a 30 °C. Para evaluar los resultados del blanqueamiento, el aumento de la luminosidad DY (diferencia de luminosidad según CIE) de las manchas producidas por el tratamiento se determina espectrofotométricamente. Cuanto mayor sea el valor de ΔY, mejor será el rendimiento del blanqueador

Tabla 3 ΔY del compuesto de acilhidrazona con detergente que contiene SPC

|                    | BC01 | EMPA11<br>4 |
|--------------------|------|-------------|
| Percarbonato solo  | 6.2  | 21.0        |
| Percarbonato + L10 | 10.4 | 26.8        |

25

Como se puede ver en la tabla 3 anterior, el compuesto L10 presenta una muy buena acción de blanqueamiento.

**Ejemplo de aplicación 4:** (actividad blanqueadora sobre la acción TAED en agentes de lavado)

Se tratan 22.4 g de tela de algodón de color blanco y 0.8 g de tela de algodón teñida con té BC01 o teñida con vino rojo EMPA114 en 150 mL de licor de lavado. El licor contiene un detergente comercial para el cuidado del color en una concentración de 4.5 g/l, 0.83 g/l de percarbonato de sodio (SPC) y 0.166 g de tetraacetiletilendiamina (TAED).

5 La concentración de catalizador L10 es de 20 µmol/l. El procedimiento de lavado se lleva a cabo en un vaso de acero en un aparato LINITEST durante 40 minutos a 30 °C. Para evaluar los resultados del blanqueamiento, el aumento de la luminosidad DY (diferencia de luminosidad según CIE) de las manchas producidas por el tratamiento se determina espectrofotométricamente. Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta Y$ , mejor será el rendimiento del blanqueador

10 Tabla 4  $\Delta Y$  del compuesto de acilhidrazona con SPC/TAED que contiene detergente

|                | BC01 | EMPA11<br>4 |
|----------------|------|-------------|
| SPC/TAED       | 9.1  | 24.9        |
| SPC/TAED + L10 | 15.1 | 30.0        |

Como se puede ver en la tabla 4 anterior, el compuesto L10 presenta una muy buena acción de blanqueamiento, incluso sobre un sistema de blanqueamiento SPC/TAED.

**Ejemplo de aplicación 5:** (actividad blanqueadora con detergente estándar AATCC)

15 Se tratan 22.4 g de tela de algodón de color blanco y 0.8 g de tela de algodón teñida con té BC01 en 150 mL de licor de lavado. El licor contiene detergente en polvo estándar AATCC en una concentración de 7.5 g/l, 0.68 g/l de percarbonato de sodio (SPC) y 0.151 g de tetraacetiletilendiamina (TAED). El compuesto de concentración de catalizador L9 es de 20 µmol/l. El procedimiento de lavado se lleva a cabo en un vaso de acero en un aparato LINITEST durante 40 minutos a 40 °C. Para evaluar los resultados de blanqueamiento, el aumento de la luminosidad DY (diferencia de luminosidad según CIE) de las manchas producidas por el tratamiento se determina espectrofotométricamente. Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta Y$ , mejor será el rendimiento del blanqueador

20 Tabla 5  $\Delta Y$  del compuesto de acilhidrazona con detergente AATCC

|          | BC01 |
|----------|------|
| SPC/TAED | 12.7 |
| SPC + L9 | 14.8 |

25 Como se puede ver en la tabla 5 anterior, el compuesto L9 presenta una muy buena acción de blanqueamiento, que excede el rendimiento del sistema de blanqueador estándar SPC/TAED.

**Ejemplo de aplicación 6:** (actividad blanqueadora con aditivo blanqueador líquido) 48 g de tela de algodón de color blanco y 0.8 g de tela de algodón teñida con té BC01 y 0.8 g con vino tinto EMPA114 o 0.8 g con té BC03 y teñida con fresa BC06 se tratan 250 mL de licor de lavado. El licor contiene un detergente para el cuidado del color comercial en una concentración de 4.5 g/l, 2.4 g/l de un aditivo blanqueador líquido comercial (Vanish). El compuesto de concentración de catalizador L10 es 10 µmol/l y 20 µmol/l. El procedimiento de lavado se lleva a cabo en un vaso de acero en un aparato LINITEST durante 40 minutos a 40 °C. Para evaluar los resultados del blanqueamiento, el aumento de la luminosidad DY (diferencia de luminosidad según CIE) de las manchas producidas por el tratamiento se determina espectrofotométricamente. Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta Y$ , mejor será el rendimiento del blanqueador.

35 Tabla 6 Compuesto de acilhidrazona con detergente y aditivo blanqueador

|                                  | BC01 | EMPA114 | BC03 | BC06 |
|----------------------------------|------|---------|------|------|
| Detergente                       | 2.7  | 16.3    | 1.9  | 0.1  |
| Detergente + Aditivo blanqueador | 6.2  | 22.4    | 5.1  | 4.9  |

|   |      |      |      |     |
|---|------|------|------|-----|
| Detergente + Aditivo blanqueador + 10 $\mu\text{mol/l}$ L10 | 8.1  | 23.2 | 8.4  | 5.9 |
| Detergente + Aditivo blanqueador + 20 $\mu\text{mol/l}$ L10 | 10.4 | 26.7 | 12.8 | 8.7 |

Como se puede ver en la tabla 6 anterior, el compuesto L10 presenta una muy buena acción de blanqueamiento también con aditivos blanqueadores líquidos.

**Ejemplo de aplicación 7** (incorporación de L10 en aditivo blanqueador líquido)

5 Se incorporan 3.02 mmol/l de L10 (contraíón  $\text{Cl}^-$ ) en un aditivo blanqueador líquido comercial. Este aditivo se aplica en un experimento de blanqueador inmediatamente, 1 día, una semana y un mes después de la preparación, el almacenamiento del aditivo blanqueador a temperatura ambiente.

El procedimiento de lavado es el siguiente:

10 24.2 g de tela de algodón de color blanco y 0.8 g de tela de algodón teñida con té BC01 se tratan en 150 mL de licor de lavado. El licor contiene un detergente para el cuidado del color comercial en una concentración de 4.5 g/l, 3.7 g/l del aditivo blanqueador líquido comercial que contiene el compuesto de concentración de catalizador L10 (contraíón  $\text{Cl}^-$ ). El procedimiento de lavado se lleva a cabo en un vaso de acero en un aparato LINITEST durante 40 minutos a 40 °C. Para evaluar los resultados del blanqueamiento, el aumento de la luminosidad DY (diferencia de luminosidad según CIE) de las manchas producidas por el tratamiento se determina espectrofotométricamente. Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta Y$ , mejor será el rendimiento del blanqueador.

Tabla 7 aditivo blanqueador liq. que contiene L10, rendimiento después del almacenamiento ( $\Delta Y$  BC01)

|                         | inmediatamente | 1 día | 1 semana | 1 mes |
|-------------------------|----------------|-------|----------|-------|
| L10-Aditivo blanqueador | 10.4           | 10.4  | 10.8     | 10.1  |

La aplicación del aditivo blanqueador sin L10 conduce a un  $\Delta Y$  de 6.5

20 Los resultados en la tabla 7 indican que no hay pérdida en la actividad del blanqueador después de un tiempo de almacenamiento de un mes.

Además, el contenido de peróxido de hidrógeno en el aditivo blanqueador se determina por yodometría

Tabla 8 concentración de peróxido de hidrógeno (mol/l) en aditivo blanqueador que contiene L10 después del almacenamiento

|                         | inmediatamente | 1 día | 1 semana | 1 mes |
|-------------------------|----------------|-------|----------|-------|
| L10-Aditivo blanqueador | 1.93           | 1.93  | 1.92     | 1.92  |

25 La tabla 8 indica que no se descompone ningún peróxido en presencia de L10.

**Ejemplo de aplicación 8** (lavavajillas)

30 Las tazas teñidas con te se preparan según el método IKW ("IKW-Arbeitskreis Maschinenspülmittel, Methoden zur Bestimmung der Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln (Part A y B)", SÖFW, 11+14, 1998). Las copas teñidas con té se llenan con una solución reguladora de carbonato (pH 9.6) que contiene peróxido de hidrógeno 44 mM y catalizador 30  $\mu\text{M}$ . Después de 15 minutos, la solución se retira y las tazas se enjuagan con agua. La eliminación del depósito de té se evalúa visualmente en una escala desde 0 (esto es, sin cambios, depósito muy fuerte) a 10 (esto es, sin depósito). Se observa una calificación de 4.5 en experimentos sin catalizador.

Tabla 9

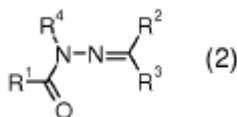
| Catalizador | Clasificación |
|-------------|---------------|
| Referencia  | 4.5           |

ES 2 727 511 T3

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| L10                             | 8 |
| L121 del ejemplo de síntesis 21 | 7 |

## REIVINDICACIONES

1. Uso, como catalizador para reacciones de oxidación, de al menos un compuesto de fórmula (2)



en la que

5 R<sub>1</sub> indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, que están sustituidos con uno o más sustituyentes de extracción de electrones;

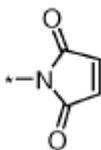
R<sub>4</sub> indica hidrógeno, y

10 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, independientemente entre sí, indican hidrógeno; o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, heteroalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, cicloheteroalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heteroalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, fenilo o naftilo cada uno de los cuales es no sustituido o sustituido con hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o heteroarilo no sustituido; o

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, junto con el átomo de carbono del alquilideno que los une, forman un anillo de 5, 6, 7, 8 o 9 miembros no sustituido o sustituido que puede contener otros heteroátomos,

o formas tautoméricas o mezclas de diferentes formas tautoméricas de los compuestos de fórmula (2).

15 2. Uso según la reivindicación 1, en la que R<sub>1</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub> A<sup>-</sup>, en la que A<sup>-</sup> es un anión y k es un número desde 1 a 4; o fenilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes de extracción de electrones seleccionados del grupo que consiste en -O-C(O)OR<sub>100</sub>, -COOR<sub>100</sub>, -C(O)N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>), -C(O)-R<sub>100</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>100</sub>, -CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, -N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> A<sup>-</sup>, -N(R<sub>101</sub>R'<sub>101</sub>) y



en la que

20 R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido o fenilo; o dos de R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros que puede contener un átomo de nitrógeno adicional; \* es el punto de unión y A<sup>-</sup> es un anión, y

R<sub>101</sub>, R'<sub>101</sub> independientemente son -C(O)-R<sub>100</sub>, -C(O)N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>) o -C(O)OR<sub>100</sub>.

25 3. Uso según la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub> A<sup>-</sup>, en la que A<sup>-</sup> es un anión y k es un número desde 1 a 4; o fenilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes de extracción de electrones -N(R<sub>100</sub>R'<sub>100</sub>R''<sub>100</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> A<sup>-</sup> en la que R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o fenilo, o dos de R<sub>100</sub>, R'<sub>100</sub>, R''<sub>100</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros que puede contener un átomo de nitrógeno adicional; y A<sup>-</sup> es un anión.

30 4. Uso según cualquier reivindicación precedente, en el que los compuestos de fórmula (2) se usan como catalizadores junto con peróxido o una sustancia formadora de peróxido, O<sub>2</sub> y/o aire para el blanqueamiento de manchas o de suciedad en el material textil en el contexto de un procedimiento de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas; para la limpieza de superficies duras, especialmente superficies de cocinas, azulejos o baldosas; para el uso en composiciones de lavavajillas automáticos; para el blanqueamiento de manchas o la suciedad en el material textil por el oxígeno atmosférico, por lo que el blanqueamiento se cataliza durante y/o

35 después del tratamiento del material textil en el licor de lavado; para la prevención de la redeposición de tintes migratorios durante el lavado del material textil; para el uso en soluciones de lavado y limpieza con una acción antibacteriana; como agentes de pretratamiento para el blanqueamiento de textiles; como catalizadores en reacciones de oxidación selectivas en el contexto de síntesis orgánica; para el tratamiento de aguas residuales; para el blanqueamiento en el contexto de la fabricación de papel; para la esterilización; y para la desinfección de lentes

40 de contacto.

5. Uso según la reivindicación 1 de los compuestos de fórmula (2) para el blanqueamiento de manchas o la suciedad en materiales textiles en el contexto de un procedimiento de lavado o mediante la aplicación directa de un quitamanchas y para la limpieza de superficies duras que comprende

poner en contacto un material textil o material de superficie dura en un medio acuoso, un compuesto de fórmula (2) y un peróxido o una sustancia formadora de peróxido u O<sub>2</sub> y/o aire.

6. Una composición de detergente, limpiadora, desinfectante o de blanqueamiento que comprende

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

II) desde 0 a 70% en peso, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia de construcción,

III) desde 1 a 99% en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido, O<sub>2</sub> y/o aire,

10 IV) E) al menos un compuesto de fórmula (2) como se define en la reivindicación 1 en una cantidad que, en el licor, da una concentración desde 0.5 a 100 mg/litro de licor, cuando desde 0.5 a 50 g/litro del detergente, agente de limpieza, desinfectante o blanqueamiento se añaden al licor,

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

VI) agua para 100% en peso, basado en el peso total de la composición.

15 7. Uso de una composición según la reivindicación 6 como formulación detergente, de limpieza, desinfección o blanqueamiento de un material textil o un material de superficie dura.

8. Un gránulo que comprende

a) desde 1 a 99% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (2) como se define en la reivindicación 1 y de al menos un peróxido,

20 b) desde 1 - 99% en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

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

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

e) desde 0 a 20% en peso basado en el peso total del gránulo, de agua.