

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 700**

51 Int. Cl.:

C07C 233/91 (2006.01)

C11D 9/44 (2006.01)

C11D 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2017 E 17179322 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3266762**

54 Título: **Activadores para compuestos peroxigenados**

30 Prioridad:

06.07.2016 IT 201600070454

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

18.11.2019

73 Titular/es:

**3V SIGMA S.P.A (100.0%)
Via Fatebenefratelli 20
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CRIVELLO, ANTONELLA;
LANZENI, VALENTINA y
MAESTRI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 731 700 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

Activadores para compuestos peroxigenados

5 La presente invención está relacionada con novedosos activadores para compuestos peroxigenados y composiciones que los contienen. Los activadores de acuerdo con la invención, los cuales pueden ser usados en aditivos y composiciones de blanqueo en forma líquida o sólida, son efectivos sobre telas con amplio intervalo de polvo y manchas hidrofílicos y lipofílicos, a temperaturas inferiores a 60°C.

Técnica anterior

10 Es bien conocido que los agentes con peróxigeno que liberan peróxido de hidrógeno en solución acuosa, tales como perborato de sodio, percarbonato de sodio, perfosfato de sodio, persulfato de sodio, peróxido de urea y similares, son muy útiles para retirar manchas de telas blancas y coloreadas. Sin embargo, dichos agentes de blanqueo son muy eficientes sólo a elevadas temperaturas de lavado, que exceden 80°C.

15 La actividad de blanqueamiento de compuestos peroxigenados puede ser mejorada y hecha efectiva a temperaturas inferiores a 60°C, con el uso de precursores de peroxiácido llamados activadores de blanqueo. Un activador es típicamente una sustancia orgánica que, en solución alcalina, reacciona con el ion hidroperóxido generado por el peróxido de hidrógeno durante el lavado, para formar un peroxiácido. El peroxiácido formado in situ oxida entonces las manchas sobre el sustrato.

En la literatura se describen numerosos activadores para compuestos peroxigenados, la mayoría de los cuales contienen grupos acilo perhidrolizables que tienen grupos salientes oxibenceno sulfonados.

20 Los primeros ejemplos de activadores reportados en la literatura están relacionados con algunas clases de ésteres, tales como el benzoilo éster de fenol sulfonato de sodio (GB 836988) y p-acetoxibenceno sulfonato de sodio (GB 864798). GB 855735 y GB 907356 están relacionados con la gran clase de las imidas, que incluye N,N,N',N'-tetraacetilo etilen diamina (TAED), uno de los activadores más comúnmente usados. Los documentos DE 2301235 y DE 2301437 suministran también ejemplos de poliamidas peraciladas caracterizadas por elevada estabilidad y compatibilidad con abrillantadores ópticos.

25 A continuación se describieron diferentes tipos de activadores, por ejemplo en DE 1695219, US 4221675, US 5041232, US5518650 y US2001046953.

30 La eficacia de un activador depende de una variedad de factores tales como solubilidad, reactividad, pKa, y sobre todo del tipo de peroxiácido generado durante el lavado, el cual puede actuar de manera diferente de acuerdo con el tipo de mancha. Es sabido (EP 068 547) que los peroxiácidos hidrofílicos son eficientes en el lavado de manchas hidrofílicas (té, jugo de frutas y similares) pero no de manchas hidrófobas (grasa, pasto y similares), mientras en contraste, los peroxiácidos hidrófobos son eficientes en manchas hidrófobas pero no hidrofílicas. Entre los peroxiácidos hidrófobos, se ha hallado que aquellos que contienen una cadena de hidrocarburo larga con un grupo percarboxilo en un extremo, son más eficientes que otros que tienen una estructura diferente.

35 Dado que en los ambientes doméstico e industrial se encuentran diferentes tipos de manchas, las cuales pueden tener componentes hidrofílicos o hidrófobos, se han hecho muchos intentos para mejorar el desempeño del lavado, combinando activadores con diferentes características, como se reporta en los documentos EP 105 690 y EP 106 584.

40 El documento EP 257 700 describe el uso de dos de los activadores más comúnmente empleados en detergentes, es decir TAED (N,N,N',N'-tetraacetilo etilen diamina) y nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (NOBS). La primera, en presencia del ion hidroperóxido en la solución de lavado, genera ácido peracético, que es muy eficiente contra manchas hidrofílicas, mientras el último genera ácido pernonanoico, el cual es muy eficiente contra manchas lipofílicas.

El documento EP 0 070 432 A1 divulga un proceso para la preparación de TAED purificada, a partir de mezclas que contienen TAED, dispersando dichas mezclas en un agente de suspensión.

45 El documento WO 98/16496 A1 divulga un proceso para la preparación de imidas no cíclicas que portan dos grupos acilo diferentes, útiles como activadores de blanqueo.

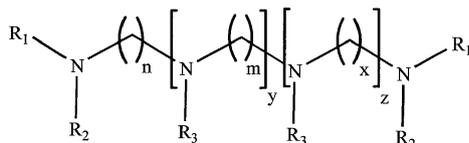
50 El Journal of American Chemical Society, 1995, 117, 9690-9692 divulga el compuesto N,N'-bisacetil-N,N'-bisbenzoilo etilen diamina. El compuesto es aislado en el curso de estudio de quimioluminiscencia de 1,2-dioxoetanos producidos por la oxidación de 1,4-diacetil-2,3-difenil-1,4,5,6-tetrahidropirazinas, continuando por ello con el propósito de hallar un activador más eficiente que aquellos presentes actualmente, que se desempeñe satisfactoriamente sobre manchas y polvo hidrofílicos y lipofílicos, y sea seguro y estable durante el tiempo,

manteniendo su eficacia.

Descripción de la invención

5 Los activadores para compuestos peroxigenados de acuerdo con la invención son poliaminas funcionalizadas que tienen la ventaja de generar en el ambiente de lavado, en presencia del ion hidropéroxido, especies de peroxiácido capaces de oxidar manchas hidrofílicas e hidrófobas, de exhibir eficacia y desempeño superiores comparados con los activadores usados comúnmente en detergentes y composiciones de blanqueo.

Los activadores de acuerdo con la invención tienen la siguiente fórmula (I)



10 en la que R₁ es un grupo acilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 2 a 5 átomos de carbono. Este grupo representa la parte hidrofílica del activador.

R₂ es un grupo acilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 6 a 18 átomos de carbono. Este grupo representa la parte hidrófoba del activador.

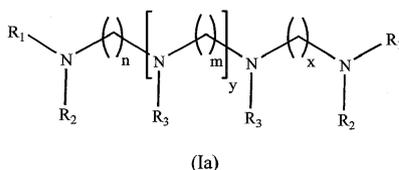
R₃ es un grupo acilo o alquilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 2 a 18 átomos de carbono; y tiene un valor de 0 a 3;

15 m, n y x tienen independientemente un valor de 2 a 3;

z tiene un valor de cero o 1.

Opcionalmente los grupos reportados anteriormente pueden estar sustituidos con grupos funcionales compatibles con el ambiente de lavado.

20 Los compuestos preferidos de la fórmula I son aquellos en los que z es 1. Dichos compuestos pueden estar representados por la fórmula Ia



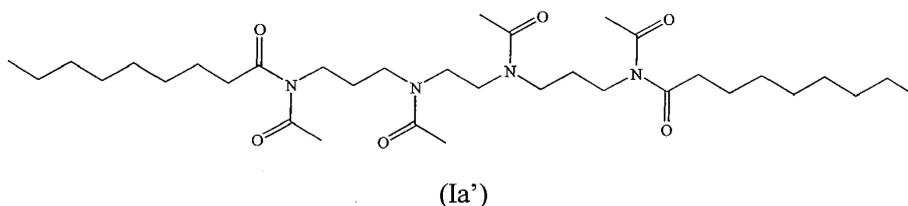
Ha sido probado analíticamente que en los activadores de blanqueo caracterizados por la fórmula (I), en presencia del ion hidropéroxido en el agua de lavado, tiene lugar la perhidrólisis sobre ambos grupos carbonilo, es decir hidrofílico (R₁) e hidrófobo (R₂).

25 R₁ representa preferiblemente un grupo acetilo, propionilo, 2-metil-propionilo o butirilo, más preferiblemente acetilo.

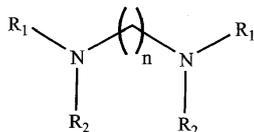
R₂ es preferiblemente un grupo recto saturado tal como heptanoilo, octanoilo, nonanoilo, decanoilo, undecanoilo, dodecanoilo o octadecanoilo, preferiblemente un grupo acilo C₈-C₁₂, y más preferiblemente nonanoilo.

R₃ es preferiblemente igual a R₁ o R₂. La situación es incluso más ventajosa si R₃ es igual a R₁. Preferiblemente, R₁ y R₃ son acetilo.

30 y es preferiblemente igual a 1 y n es igual a x. En un caso particularmente ventajoso, n y x son iguales a 3 y m es igual a 2. Un activador de la fórmula (Ia) particularmente preferido tiene la siguiente estructura:

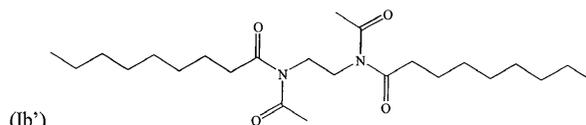


Otros compuestos preferidos de la fórmula I son aquellos en los que y y z son 0, de la fórmula (Ib).



(Ib)

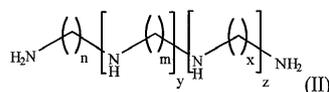
En los compuestos de la fórmula (Ib), n es preferiblemente igual a 2. Un activador de la fórmula (Ib) preferido tiene la siguiente estructura:



(Ib')

5

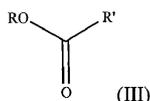
Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser obtenidos por dos procesos diferentes. De acuerdo con un primer procedimiento, las aminas terminales de una poliamina de la fórmula (II),



(II)

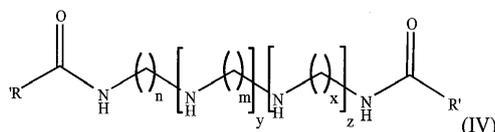
10

en la que n, m, x, y y z pueden tener los valores reportados anteriormente, reaccionan con un agente acilante tal como un ácido carboxílico o un éter de la fórmula (III)



(III)

en la que R puede ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, R'CO puede ser igual a R1 o R2, y es preferiblemente igual a R2. La bisamidoamina de la fórmula (IV) es obtenida por este método.

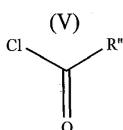


(IV)

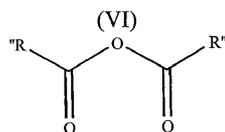
15 Esta etapa de la reacción procede a elevada temperatura, entre 100° y 250°C, de acuerdo con la reactividad del ácido o el éster, con retiro continuo del alcohol o agua condensada, mediante destilación. El proceso puede ser efectuado con o sin un catalizador, tal como ácido fosfórico, a presión atmosférica, bajo vacío o bajo presión. La reacción puede ser efectuada también en presencia o ausencia de un solvente aprótico, preferiblemente sin un solvente.

20 Las aminas secundarias de la bisamidoamina así obtenidas pueden entonces reaccionar con anhídridos, tales como anhídrido acético, anhídrido succínico y anhídrido maleico, o con una gente alquilante tal como un compuesto que tiene un grupo cloro reactivo, por ejemplo ácido cloroacético, un éster de ellos o una sal de ellos, un compuesto que puede dar la adición de Michael, tal como metil acrilato o vinil sulfonato de sodio, o electrófilos tales como propano sulfona o compuestos epoxi terminales tales como butil glicidil éter o 2-etilhexil glicidil éter.

25 La bisamidoamina, funcionalizada o no funcionalizada sobre las aminas secundarias, puede ser tratada a continuación con un cloruro de acilo (como se reporta en los documentos US6028192 y US7425527, por ejemplo) de la fórmula:



30 en la que R''CO es igual a R1 si R'CO es igual a R2. Sin embargo, si R'CO es igual a R1, R''CO es igual a R2. De modo alternativo, la bisamidoamina puede ser tratada con un anhídrido de la estructura



en la que R"CO puede ser R₁ o R₂ como se reportó anteriormente. Si el proceso inicia con bisamidoamina con las aminas secundarias libres, R₃ es igual a R"CO.

5 El segundo proceso que puede usarse para obtener los compuestos de la fórmula (I)) requiere que R₃ sea igual a R₁ o R₂. De acuerdo con ese procedimiento, la poliamina de la fórmula (II) es tratada primero con un anhídrido de la estructura (VI) o un cloruro de acilo de la estructura (V) para funcionalizar todas las aminas presentes. La imida puede entonces ser obtenida por el mismo procedimiento reportado anteriormente, nuevamente usando un anhídrido o un cloruro de acilo que tiene un grupo R''' diferente, el cual tiene que ser diferente de R".

10 A la inversa, los compuestos de la fórmula (Ib) pueden ser obtenidos como se describió para aquellos con la estructura (Ia), excepto para la posibilidad de funcionalización de los grupos amino secundarios.

Dependiendo de los sustituyentes, el activador puede estar en forma líquida, sólida o como resina.

15 Si el producto no es sólido, tal como el producto de la fórmula (Ia'), puede ser formulado en composiciones líquidas o de modo alternativo adsorbido sobre compuestos inorgánicos insolubles en agua que contienen enlaces silicio-oxígeno, como se describe en el documento US 4207199. El compuesto inorgánico puede ser amorfo o cristalino, teniendo como condición que tenga un área suficientemente grande para adsorber el producto en cantidades que exceden 25%. La sustancia adsorbente tiene que ser también sustancialmente anhidra para prevenir la ruptura por hidrólisis del activador.

20 Los compuestos inorgánicos que pueden ser usados para este propósito son aluminosilicatos, aluminosilicatos de sodio, aluminosilicatos de calcio y aluminosilicatos de magnesio tales como zeolita A y zeolita X, preferiblemente zeolita A.

25 Si el activador es sólido, tal como el producto de la fórmula (Ib'), para protegerlo contra la humedad y otros factores que podrían causar su deterioro, puede ser recubierto con una sustancia que es soluble en el líquido de lavado o por lo menos hinchar allí (GB 907358). Las sustancias adecuadas para el recubrimiento del activador, algunas de las cuales son normalmente parte de la composición de lavado, incluyen polivinil alcohol, carboximetil celulosa, cetil alcohol, ácido esteárico, ácido palmítico y polietilenglicoles solubles en agua (por ejemplo Carbowax® 4000 y Carbowax® 6000).

La invención se relaciona también con composiciones de blanqueo que comprenden un activador de la fórmula (I) y otros ingredientes convencionales.

30 Las poliaminas de acuerdo con la invención pueden ser usadas en combinación con peróxido de hidrógeno o compuestos peroxigenados inorgánicos tales como perboratos, percarbonatos, persilicatos, perfosfatos, persulfatos y peróxidos de metales alcalinos, como agentes oxidantes y de blanqueo en los diferentes campos en los cuales pueden usarse compuestos peroxigenados.

35 Específicamente, los productos para el consumidor que pueden beneficiarse de la invención incluyen productos para el lavado y blanqueo de telas de todas las clases, sean naturales o sintéticas, todas las superficies domésticas incluyendo lavabos, pisos, asientos de sanitarios, sanitarios y estufas, y dotaciones de cocina tales como vasos, cubiertos, platos y similares. El sistema de blanqueo de acuerdo con la invención puede ser aplicado también al uso industrial en el proceso de blanqueo de pulpa de papel. El sistema de acuerdo con la invención puede ser incluido en diferentes formas y productos tales como detergentes en polvo, sábanas u otros sustratos, bolsas, comprimidos, líquidos anhidros y tensioactivos no iónicos. El sistema de acuerdo con la invención puede ser combinado con otros activadores de blanqueo o catalizadores, tales como TEAD y NOBS.

Las poliamidas son usadas preferiblemente para el lavado y blanqueo de telas naturales y sintéticas.

45 Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser formulados en composiciones de blanqueo en combinación con ingredientes usados normalmente en dichas composiciones, como una fuente de peróxido de hidrógeno, activadores de blanqueo convencionales, tensioactivos, agentes auxiliares de lavado, agentes de estructura y otros aditivos.

Los ejemplos de fuentes de peróxido incluyen perborato de sodio, preferiblemente mono- o tetrahidrato, carbonato peroxihidrato de sodio o la sal equivalente de percarbonato, peroxihidrato de pirofosfato de sodio, peroxihidrato de urea, peróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. Puede usarse también una mezcla de alguno de dichos aditivos.

El tetrahidrato perborato de sodio y monohidrato de perborato de sodio son particularmente adecuados para estos propósitos. Es preferible el monohidrato de perborato de sodio, porque tiene excelente estabilidad y rápida solubilidad en agua.

5 La concentración de la fuente de peróxido de hidrógeno puede variar de 1% a 90% en peso de la composición de blanqueo. La fuente de peróxido de hidrógeno y el activador están presentes típicamente en una relación que varía de 1500:1 a 1:20, expresada como la relación molar entre el peróxido de hidrógeno liberado por el compuesto peroxigenado y el activador. Dicha relación está preferiblemente entre 150:1 y 1:1.

10 Los activadores de blanqueo pueden ser combinados con uno o más activadores de blanqueo, usados comúnmente para dichos propósitos. Los ejemplos de activadores incluyen compuestos N-acetilados y O-acetilados, tales como alquilendiaminas multiacetiladas como N,N,N',N'-tetraacetil etilen diamina (TAED), derivados acetilados de hidantoina, dicetopiperazina, anhídridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos tales como nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (NOBS) y los compuestos descritos en el documento US 4483778, algunas clases de ésteres tales como el éster de benzoilo de fenol sulfonato de sodio (GB 836988) y p-acetoxibenceno sulfonato de sodio (GB 864798).

15 Otros catalizadores de blanqueo son sales de iminio, en particular sales de 3,4-dihidroxiquinolina, descritas en los documentos US 5482515 y US 5576282, o compuestos a base de manganeso. Otros activadores de blanqueo incluyen sales de oxaziridina, descritas en el documento WO 01/16110, sulfoniminas y sulfaniminas, descritas en los documentos US 5041232 y WO 97/41199.

20 Los tensioactivos disponibles comercialmente que pueden ser usados de acuerdo con la invención están descritos, por ejemplo en "Surface active Agents and Detergents", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

Los tensioactivos pueden ser de derivación natural o sintética, aniónicos, catiónicos, anfóteros, no iónicos o zwitteriónicos, o una mezcla de ellos. La cantidad total de tensioactivo puede ser de hasta 80% en peso, preferiblemente variando de 1% a 40% en peso de la composición.

25 Los tensioactivos aniónicos sintéticos son usualmente sales solubles en agua sulfatadas o sulfonatadas de metales alcalinos, que tienen radicales alquilo que contienen 8 a 22 átomos de carbono. Son ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos los alquil sulfatos de sodio y amonio; alquil (C₉-C₂₀) benceno sulfonatos de sodio y amonio, especialmente alquil (C₁₀-C₁₅) benceno sulfonatos de cadena recta de sodio; alquil gliceril éter sulfatos de sodio; monoglicérido de coco sulfato y sulfonato de sodio; sal de sodio y amonio de éster (C₉-C₁₈) de alcohol graso y ácido sulfúrico, especialmente productos que se derivan de la reacción con óxido de etileno; los productos de la reacción entre ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos de coco y ácido isotiónico, neutralizados con hidróxido de sodio; sal de sodio y amonio de metil taurina y amida de ácido graso; alqueno monosulfonatos, tales como los que se derivan de la reacción entre alpha olefinas (C₈-C₂₀) y bisulfito de sodio y aquellos que se derivan de la reacción entre parafinas y SO₃ y Cl₂ y entonces se hidrolizan con una base para producir un sulfonato; sal de dialquil C₇-C₁₂ sulfosuccinato de sodio y amonio; y olefina sulfonato. Los
30 tensioactivos aniónicos más adecuados son alquil (C₁₁-C₁₅) bencenosulfonato de sodio, alquil (C₁₆-C₁₈) sulfato de sodio y (C₁₆-C₁₈) alquilo eter sulfato de sodio.

35 Ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados, combinados preferiblemente con uno o más tensioactivos aniónicos incluyen, en particular, los productos de la reacción entre óxido de etileno y alquil (C₆-C₂₂) fenol, en general 2-25 EO (2 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula); los productos que se derivan de la condensación de alcoholes alifáticos (C₈-C₁₈) de cadena recta primarios o secundarios con óxido de etileno, en general 2-30 EO, y los productos que se derivan de la condensación de óxido de etileno con los productos de la reacción entre óxido de propileno y etilendiamina. Otros tensioactivos no iónicos incluyen alquilpoliglicósidos, polihidroxi amidas de ácidos grasos, óxidos de amina terciaria de cadena larga y dialquil sulfóxidos.

45 Los tensioactivo anfótero y zwitteriónicos pueden ser incluidos en la composición de acuerdo con la invención, pero usualmente a bajas concentraciones.

Las sales de ácidos grasos (tales como ácidos grasos de coco) pueden ser incorporadas en la composición de acuerdo con la invención, de 0.5% a 30% en peso. Son particularmente indicadas en combinación con tensioactivos aniónicos o no iónicos.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener también agentes de secuestación. En particular, pueden contener uno o más agentes orgánicos o inorgánicos de secuestación, tales como tripolifosfato de sodio o potasio, pirofosfato de sodio y potasio, ortofosfato de sodio y potasio, carbonato de sodio, sal de sodio de ácido nitrilotriacético, citrato de sodio, carboximetilmalonato, carboximetilsuccinato, tartrato mono- y disuccinatos, oxidisuccinatos, aluminosilicatos cristalinos o amorfos y combinaciones de ellos.

Pueden incluirse los polímeros de carboxilo o copolímeros de carboxilo, con la función de dar estructura a los polvos. Son particularmente preferidos los ácidos poliacrílicos y polímeros acrílico-maleico y alquil metales o sales de ellos.

5 En adición a los ingredientes ya mencionados, la composición detergente de acuerdo con la invención puede contener aditivos convencionales usados normalmente en un detergente, en cantidades bien conocidas. Los ejemplos de dichos aditivos, descritos en el documento US 3936537, incluyen agentes de formación de espuma tales como alcanolaminas, agentes antiespuma tales como alquilfosfatos o siliconas, agentes antirredeposición tales como sal de sodio de carboximetilcelulosa, estabilizantes tales como tetraaceticetilendiamina, agentes de acondicionamiento, sales inorgánicas (sulfato de sodio), abrillantadores ópticos, fragancias, enzimas tales como 10 proteasa, celulasa, lipasa y amilasa, germicidas, colorantes, reguladores de pH, inhibidores de corrosión, agentes de formación de película y siliconas.

Las composiciones preferidas de acuerdo con la invención contienen en adición a un compuesto de la fórmula I, un compuesto peroxigenado capaz de producir peróxido de hidrógeno en un medio acuoso. La relación preferida entre 15 compuesto peroxigenado y compuesto de la fórmula (I) está entre 50:1 y 1:50. Los compuestos peroxigenados están presentes típicamente en porcentajes que varían de 1% a 70% en peso, los compuestos de la fórmula (I) en porcentajes que varían de 0.1% a 60%, y los tensioactivos en porcentajes que varían de 0.1% a 60% en peso.

Los catalizadores de blanqueo pueden estar presentes en porcentajes que varían de 0.001 a 30% en peso.

La invención será ahora descrita adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: síntesis de N,N'-bis[(3-nonanoilamido)propil]etilendiamina

20 Se cargan 55.8 g de ácido pelargónico (96%, 0.34 mol) en un matraz de 500 ml de cuatro cuellos, equipado con agitador magnético, termómetro, válvula para nitrógeno y condensador, conectado a una trampa Dean-Stark. Se añaden lentamente al ácido 30.0 g de N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (98%, 0.17 mol) bajo agitación, inicialmente a 100°C. Se aumenta entonces la temperatura hasta 170-175°C en el intervalo de 20 min. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente 165°C comienza a formarse agua, y es recogida en la trampa. Se mantiene 25 la mezcla de reacción a 170-175°C por 5 horas. Se le hace seguimiento al progreso de la reacción, a través de la cantidad de agua recolectada en la trampa y por cromatografía de gases. El sólido amarillo pálido obtenido puede ser purificado de cualquiera de los productos cíclicos formados durante la reacción, mediante trituración en etil acetato, y se obtienen 52.4 g (67% del rendimiento teórico). De modo alternativo, puede ser usado sin purificación adicional.

30 Ejemplo 2: síntesis de N,N'-bis[(3-nonanoilamido)propil]etilendiamina tetraacetilada (Ia')

Se carga el anhídrido acético (345 g, 3.38 mol) en un matraz de 500 ml de cuatro cuellos, equipado con agitador magnético, termómetro, columna de fraccionamiento que contiene 4 elementos Sulzer, y embudo de goteo compensado. La N,N'-bis[(3-nonanoilamido)propil]-etilendiamina cruda obtenida como se reporta en el ejemplo 1 35 (80.2 g) es añadida por goteo a 50°C, manteniendo la diamida a 100°C, en intervalo de una hora. Durante este tiempo, la mezcla de reacción alcanza 65°, y se añade H₂SO₄ concentrado (1.6 g). Se aplica un vacío (presión residual aproximadamente 11999 Pa (90 mm Hg)) y se destila el ácido acético a medida que se forma, añadiendo anhídrido acético fresco, para mantener el mismo exceso en todo. Cuando se ha completado la reacción, se destila el anhídrido acético remanente y se diluye el producto crudo en xileno y se lava con Na₂CO₃ diluido. Antes de 40 evaporar el solvente, puede tratarse la mezcla con tierras de blanqueo o carbón activado, para eliminar los subproductos coloreados.

Ejemplo 3: síntesis de N,N'-bis(nonanoilamido)etilendiamina

Se utiliza el mismo proceso usado para N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina reportado en el ejemplo 1, iniciando con 54.3 g de ácido pelargónico (96%, 0.33 mol) y 10.0 g de etilendiamina (0.17 mol). Nuevamente se obtiene un sólido amarillo pálido, el cual puede ser usado sin purificación adicional.

45 De modo alternativo, este producto intermedio puede ser sintetizado a partir de etilendiamina y cloruro de nonanoilo, en presencia de trietilamina.

Ejemplo 4: síntesis de N,N'-bis(nonanoilamido)etilendiamina tetraacetilada (Ib')

Se usa el mismo proceso utilizado para la síntesis de N,N'-bis[(3-nonanoilamido) propil]etilendiamina tetraacetilada (III). Sin embargo, en este caso, al final de la síntesis, el producto precipita frío en anhídrido acético, y se obtiene 50 un sólido blanco.

Ejemplo 5: Preparación y prueba de eficacia de un detergente en polvo que contiene activadores de blanqueo de la

ES 2 731 700 T3

fórmula (I) y agentes de oxigenación tales como tetrahidrato de perborato de sodio.

La prueba de lavado fue ejecutada con un simulador de máquina de lavado llamado Linitest (LAUNDER-O-METER);

- 5 usando el simulador de máquina de lavado se lavaron en agua piezas de tela EMPA 211 (algodón de percal) y piezas de tela estándar (EMPA 167 y 164) sucia con 3.5 g/l de detergente (formulación 1 de detergente) que contenía los compuestos de la fórmula (I). Se comparó el poder de eliminación de manchas con un lavado ejecutado sin activadores, a dos temperaturas diferentes, 40°C y 60°C.

Se evaluó el poder de eliminación de manchas estableciendo las coordenadas colorimétricas de la tela antes y después del lavado.

- 10 Usando estos parámetros, pudo establecerse el movimiento de la mancha lavada, comparado con la mancha inicial no lavada y la tela limpia:

Los valores finales reportados están en $\Delta E'''$ [$\Delta E''' = \Delta E' - \Delta E'' = (E \text{ tela limpia} - E \text{ mancha no lavada}) - (E \text{ tela limpia} - E \text{ mancha lavada})$]. De esta forma puede establecerse el movimiento de la mancha lavada comparado con la mancha no lavada inicial y la tela aceptadora (Empa 211).

- 15 Cuanto más alto es $\Delta E'''$, mayor es el poder de eliminación de manchas del producto.

Las coordenadas colorimétricas fueron medidas de manera instrumental usando un colorímetro Datacolor Instrument 650 (observador iluminante D65 10 grados) 0% UV.

La prueba de lavado fue ejecutada bajo las siguientes condiciones

LAUNDER-O-METER

- 20 Temperatura: 40°C, 60°C

Tiempo de lavado: 30 minutos

Manchas lavadas: EMPA 167, tela de algodón con mancha estándar de té

EMPA 164, tela de algodón con mancha estándar de pasto

Dureza del agua: 20°F

- 25 Concentración de detergente: 3.5 g/l

Formulación 1 de detergente	% p/p
Tensioactivos aniónicos	12
Tensioactivos no iónicos	7
Carbonato de sodio	10
Zeolita A	34
Poliacrilato de sodio	2.1
Agentes antiespuma	3.6
Inhibidor de corrosión	2.4
Sulfato de sodio	13
Composición de sistema para eliminación de manchas:	

Formulación 1 de detergente	% p/p
Poliamina de la fórmula (I)	8.3
Tetrahidrato de perborato de sodio	8

Resultados

			40°C	60°C
			ΔE^{**} promedio	ΔE^{**} promedio
MANCHAS HIDROFÍLICAS	EMPA 167 (Té)	Fórmula (I) de activador de blanqueo	10.61	16.82
		Sin activador	6.25	1 3.88
MANCHAS LIPOFÍLICAS	EMPA 164 (pasto)	Fórmula (I) de activador de blanqueo	16.11	18.59
		Sin activador	7.96	7.4

- 5 El cambio de color (ΔE^{**}) obtenido con el detergente de la fórmula I que contenía activadores de blanqueo de la fórmula (I) fue mayor en presencia de manchas y hidrofílicas y lipofílicas que cuando se usó el detergente sin activador. En presencia de generadores de peróxido de hidrógeno, los compuestos de la fórmula (I) actúan por ello de manera indiscriminada contra manchas lipofílicas e hidrofílicas.

Ejemplo 6: Preparación y prueba de eficacia de un detergente en polvo que contiene activadores de blanqueo de la fórmula (I) y agentes de oxigenación tales como tetrahidrato de perborato de sodio.

- 10 La prueba de lavado fue ejecutada nuevamente con un simulador de máquina de lavado llamado Linitest (LAUNDER-O-METER).

- 15 Usando el simulador de máquina de lavado, se lavaron en agua piezas de tela EMPA 211 (algodón de percal) y piezas de tela estándar sucia (EMPA 167 y 164) con 3.5 g/l de detergente (formulación 2 de detergente) que contenía los compuestos de la fórmula (I), adsorbidos sobre Zeolita A. Se ejecutó también una prueba de empapamiento en agua por 16 horas consecutivas, sin el uso de un simulador de máquina de lavado, a las mismas concentraciones reportadas anteriormente. Se comparó el poder de eliminación de manchas con un lavado ejecutado sin activadores a dos temperaturas diferentes, 40°C y 60°C, con un empapamiento de 16 horas. Se evaluó nuevamente el poder de eliminación de manchas, estableciendo las coordenadas colorimétricas de las telas antes y después del lavado.

- 20 La prueba de lavado fue ejecutada bajo las siguientes condiciones:

LAUNDER-O-METER

Temperatura:	40°C, 60°C, 16 h de empapamiento
Tiempo de lavado:	30 minutos
Manchas lavadas:	EMPA 167, tela de algodón con mancha estándar de té EMPA 164, tela de algodón con mancha estándar de pasto
Dureza del agua:	20°F

ES 2 731 700 T3

Concentración de detergente: 3.5 g/l

Formulación 2 de detergente	% p/p
Tensioactivos aniónicos	10
Tensioactivos no iónicos	5
Carbonato de sodio	10
Zeolita A	12.4
Propilen glicol	1.6
Poliacrilato de sodio	2.1
Agentes antiespuma	3.6
Inhibidor de corrosión	2.4
Sulfato de sodio	13
Composición de sistema de eliminación de manchas:	
Poliamina de la fórmula (I)	8.3
Tetrahidrato de perborato de sodio	8
Zeolita A	23.6

5 Los valores mostrados están en $\Delta E'''$ [$\Delta E''' = \Delta E' - \Delta E'' = (E \text{ tela limpia} - E \text{ mancha no lavada}) - (E \text{ tela limpia} - E \text{ mancha lavada})$]. De esta forma puede establecerse el movimiento de la mancha lavada comparado con la mancha no lavada inicial y la tela aceptadora (Empa 211).

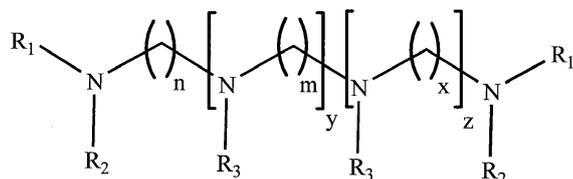
Resultados

Mancha	Condiciones	Activador de blanqueo fórmula (I)	Sin activador
		$\Delta E'''$ promedio	$\Delta E'''$ promedio
EMPA 164 -pasto-	40°C	10.04	6.5
	60°C	15.64	13.8
	16h empapamiento	18.3	15.6
EMPA 167 -té-	40°C	15.85	7.95
	60°C	16.22	7.4
	16h empapamiento	15.4	13.8

10 El cambio de color ($\Delta E'''$) obtenido con el detergente de la fórmula II que contenía activadores de blanqueo de la fórmula (I) fue mayor en presencia de manchas hidrofílicas y lipofílicas, que cuando se usó el detergente sin activador. En presencia de generadores de peróxido de hidrógeno, los compuestos de la fórmula (I) actúan por ello indiscriminadamente contra manchas lipofílicas e hidrofílicas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I



en la que R₁ es un grupo acilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 2 a 5 átomos de carbono;

5 R₂ es un grupo acilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 6 a 18 átomos de carbono;

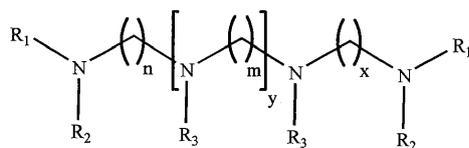
R₃ es un grupo acilo o alquilo recto o ramificado, saturado o insaturado que tiene 2 a 18 átomos de carbono; y es un entero de 0 a 3, m, n y x son independientemente un entero de 2 a 3; z es cero o 1.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que R₃ es igual a R₁ o R₂.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que R₁ es un grupo acetilo.

10 4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que R₂ es un grupo acilo recto saturado que tiene 8 a 12 átomos de carbono, preferiblemente nonanoilo.

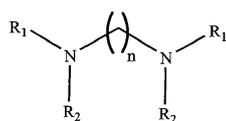
5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que z es 1 de la fórmula (Ia)



(Ia)

en el que R₁, R₂, R₃, n, m, x y y son como se definió en la reivindicación 1.

15 6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que y y z son 0, de la fórmula (Ib).



(Ib)

en el que R₁, R₂ y n son como se definió en la reivindicación 1.

7. Composiciones de blanqueo que comprenden un compuesto de las reivindicaciones 1-6 en una mezcla con ingredientes convencionales.

20 8. Una composición de blanqueo de acuerdo con la reivindicación 7 que contiene un compuesto peroxigenado capaz de producir peróxido de hidrógeno en medio acuoso.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 en la que la relación de compuesto peroxigenado a compuesto de la fórmula I varía de 50:1 a 1:50.

25 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 en la que el compuesto peroxigenado es seleccionado de mono- o tetrahidrato de perborato de sodio, peroxihidrato de carbonato de sodio, percarbonato de sodio, peroxihidrato de pirofosfato de sodio, peroxihidrato de urea, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno o mezclas de ellos.

11. Una composición de blanqueo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 to 10 que contiene:

30 (a) 1% a 70% en peso de uno o más compuestos peroxigenados capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa;

(b) 0.1% a 60% en peso de uno o más tensioactivos;

(c) 0.1% a 60% en peso de un compuesto de las reivindicaciones 1-6.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende además agentes de secuestación.

5 13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12 en la que el detergente de secuestación es un aluminosilicato o a zeolita, preferiblemente Zeolita A.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 en la que los compuestos de las reivindicaciones 1-6 son adsorbidos sobre el aluminosilicato o zeolita.

15. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 7-14, que contiene 0.001 a 30% en peso de catalizadores de blanqueo.

10