



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 024**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/39** (2006.01)  
**C07D 233/54** (2006.01)  
**C07D 235/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02722032 .6**  
86 Fecha de presentación : **22.01.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1358309**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Composición y método para blanquear un sustrato.**

30 Prioridad: **05.02.2001 GB 0102826**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2007**

73 Titular/es: **UNILEVER N.V.**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es: **Carina, Riccardo F.;**  
**Delroisse, Michel G. J.;**  
**Hage, Ronald y**  
**Tetard, David**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

**ES 2 274 024 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición y método para blanquear un sustrato.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a composiciones y métodos para blanquear catalíticamente sustratos con aire o una especie de peroxilo usando una clase definida de ligando o complejo como catalizador.

10 **Antecedentes de la invención**

El uso de catalizadores blanqueadores para la supresión de manchas ha sido desarrollado durante los últimos años. El descubrimiento reciente de que algunos catalizadores son capaces de blanquear eficazmente en ausencia de una fuente añadida de peroxilo se ha convertido recientemente en el centro de algún interés, por ejemplo, en los documentos WO 9965905; WO 0012667; WO 0012808; WO 0029537 y WO 0060045. Los compuestos encontrados en la solicitud anteriormente mencionada son útiles también en muchos casos como catalizadores de blanqueo para ser usados con especies de peroxilo.

El documento EP 1.001.009 A describe un catalizador de oxidación blanqueador que incluye un ligando que contiene nitrógeno pentadentado para blanquear y limpiar telas.

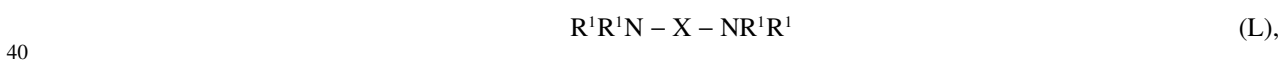
Continúa permanentemente la búsqueda de nuevas clases de compuestos que sean adecuados como catalizador blanqueador. Además, se busca la selección en grupos conocidos de clases de compuestos que sean sorprendentemente eficaces como catalizadores blanqueadores con aire y catalizadores blanqueadores con peroxilo.

25 **Sumario de la invención**

Se ha encontrado que una clase seleccionada de ligando o complejo es sorprendentemente eficaz para catalizar el blanqueo de sustratos usando especies de aire o peroxilo.

Se ha seleccionado un grupo de ligandos que son sorprendentemente eficaces como catalizadores de blanqueo. El grupo de ligandos seleccionado tiene al menos dos grupos imidazol, como se describe en la presente memoria descriptiva.

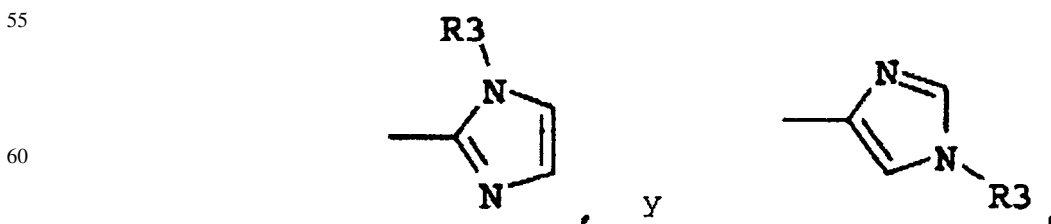
La presente invención proporciona una composición de blanqueo de lavandería capaz de blanquear en un modo blanqueador con aire o un modo blanqueador con peroxilo, que comprende un ligando de formula general (L):



en la cual:

45 X se selecciona entre  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2C(OH)HCH_2-$  y

$R^1$  representa independientemente un grupo seleccionado entre: grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y alquilarilo, opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamido, éster carboxílico, sulfonato, amino, alquilamino y  $N^+(R^4)_3$ , en que  $R^4$  selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, alcanil-éter y  $-CY_2-R^2$ , en que Y se selecciona independientemente entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  y  $R^2$  selecciona independientemente entre un grupo opcionalmente sustituido



65 en la que  $R^3$  se selecciona independientemente entre: H, alquilo y bencilo, y en que al menos dos de  $R^1$  son  $-CY_2-R^2$ . El imidazol opcionalmente sustituido no está sustituido de manera que forme un grupo bencimidazol por sí mismo.

Es esencial que el ligando (L) tenga al menos dos sustituyentes de imidazol como se definieron anteriormente, preferentemente al menos tres sustituyentes de imidazol. La naturaleza de (o de los) sustituyente(s) R1 restante(s) se ha encontrado que no es significativa para la actividad del ligando seleccionado.

5 La presente invención proporciona también un método para blanquear un sustrato, que comprende aplicar al sustrato, en un medio acuoso, una composición blanqueadora como se define en la presente memoria descriptiva.

La presente invención proporciona también los ligandos definidos en la reivindicación 15.

10 La presente invención se extiende también al uso de un ligando o complejo como se define con posterioridad en la elaboración de alguna composición blanqueadora, en que la composición blanqueadora contiene cantidades eficaces de un blanqueador de peroxígeno o un sistema blanqueador basado en peroxígeno o generador de peroxígeno. Una cantidad eficaz de un blanqueador de peroxígeno puede ser proporcionada por medio de una composición que contenga al menos 1%, preferentemente al menos 5% de especies de peroxilo. En la presente invención es preferido  
15 que la composición contenga el intervalo de aproximadamente un 1-35% en peso, preferentemente de 5-25% de una especie de peroxilo.

La presente invención se extiende también a un envase comercial que comprende una composición blanqueadora según la presente invención junto con instrucciones para su uso.

20

### **Descripción de la invención**

#### *Modo blanqueador con aire*

25 En un modo blanqueador con aire la composición de la presente invención usa aire para blanquear un sustrato. Esto es distinto de usar oxígeno puro o una fuente de oxígeno enriquecida. El aire es diferente del oxígeno molecular. La provisión de un producto blanqueador con aire disponible en el comercio niega el requisito de un componente adicional, a saber, una fuente de peroxilo. La separación de especies de peroxilo, que son un componente caro de una composición blanqueadora, da lugar a una reducción de los costes de elaboración de la composición blanqueadora.  
30 Es de una importancia significativa que se encuentre una retención aumentada de la resistencia textil y un menor deterioro de los colorantes cuando se use una composición blanqueadora sin una especie de peroxilo añadida para limpiar telas. Además, es importante la provisión de una composición blanqueadora con aire disponible en el comercio que pueda actuar sin el requisito de soluciones saturadas de oxígeno y/o recipientes a presión en un entorno acuoso. El oxígeno es relativamente insoluble en agua en comparación con los disolventes orgánicos. El nitrógeno constituye  
35 aproximadamente un 80% del volumen del aire, aunque el oxígeno molecular constituye tan solo aproximadamente un 20% del volumen del aire.

En la presente invención al menos un 10%, preferentemente al menos un 50% y de forma óptima al menos un 90% de cualquier blanqueo del sustrato es efectuado por oxígeno procedente del aire.

40

En cualquier composición que contenga una materia orgánica es difícil evitar la presencia de hidroperóxidos que se forman fácilmente a partir del oxígeno del aire. A este respecto la composición blanqueadora con aire de la presente invención tiene menos de 1%, preferentemente menos de 0.1%, lo más preferentemente menos de 0.01% de una especie de peroxilo presente.

45

#### *Modo blanqueador con peroxilo*

##### *La especie preoxigenada o su precursor*

50 En un modo blanqueador con peroxilo, la composición de la presente invención usa una especie de peroxilo para blanquear un sustrato. La especie blanqueadora preoxigenada puede ser un compuesto que sea capaz de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa. Las fuentes de peróxido de hidrógeno son bien conocidas en la técnica. Incluyen los peróxidos de metales alcalinos, peróxidos orgánicos como peróxido de urea y persales inorgánicas como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. Pueden ser adecuadas  
55 también mezclas de dos o más de estos compuestos.

Son particularmente preferidos tetrahidratos de perborato de sodio y, especialmente, monohidrato de perborato de sodio. El monohidrato de perborato de sodio es preferido debido a su elevado contenido de oxígeno activo. El percarbonato de sodio puede ser preferido también por razones medioambientales. La cantidad del mismo en la composición de la invención estará habitualmente en el intervalo de 1-35% en peso preferentemente de 5-25% en peso. Un experto en la técnica apreciará que estas cantidades pueden ser reducidas en presencia de un precursor de blanqueo, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED).

60

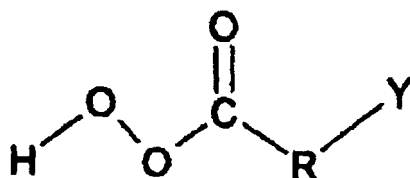
Otro sistema generador de peróxido de hidrógeno adecuado es una combinación de una alcohol-oxidasa de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> especialmente una combinación de metanol-oxidasa (NOX) y etanol. Estas combinaciones son descritas en la solicitud internacional WO 9507972A (PCT/EP 94/03003) (Unilever).

65

## ES 2 274 024 T3

Los alquilhidroxi-peróxidos son otra clase de compuestos blanqueadores preoxigenados. Ejemplos de estos materiales incluyen hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

Los peroxiácidos orgánicos pueden ser adecuados como el compuesto blanqueador peroxigenado. Estos materiales tiene normalmente la formula general:



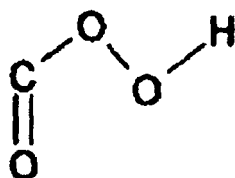
10

15

20

en la R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a 20 átomos de carbono que tiene opcionalmente un enlace amido interno; O un grupo fenileno o fenileno sustituido; Y es hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo, arilo, imido-aromático o no aromático, un grupo COOH o

25



30

o un grupo amonio cuaternario.

Los monoperoxi-ácidos típicos útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo:

35

- (i) ácido peroxidobenzoico y ácidos peroxidobenzoicos sustituido en el anillo, por ejemplo, ácido peroxi-alfa-naftoico;
- (ii) arilalquil-monoperoxiácidos alifáticos y alifáticos sustituidos, por ejemplo, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico y ácido N,N-ftaloilaminoperoxi-caproico (PAP); y
- (iii) ácido 6-octilamino-6-oxo-peroxihexanoico.

40

Los diperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo:

45

- (iv) ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA);
- (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;
- (vi) ácido diperoxibrasilico; ácido diperoxisebácico y ácido diperoxiisoftálico;
- (vii) ácido 2-decilperoxibutano-1,4-dioico;
- (viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

50

55

También son adecuados los peroxiácidos inorgánicos, 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 en el intervalo de aproximadamente de 2-10% en peso, preferentemente de 4-8% en peso.

60

Los precursores de blanqueo de peroxiácidos son conocidos y están ampliamente descritos en la bibliografía, como en las patentes británicas 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 y 1.519.351; patente alemana 3.337.921; los documentos EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591 y las patentes de EE.UU. N° 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

65

Otra clase útil de precursores de blanqueo de peroxiácidos es la de precursores de peroxiácidos catiónicos, es decir, sustituidos con amonio cuaternario, como se describe en las patentes de EE.UU. N° 4.751.015 y 4.397.757 y en los documentos EP-A-0284292 y EP-A-331.229. Ejemplos de precursores de blanqueo de peroxiácidos de esta clase son:

## ES 2 274 024 T3

cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etil-sodio-4-sulfonilfenil-carbonato (SPCC);

cloruro de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenoxi-decil-amonio (ODC);

5 3-(N,N,N-trimetilamonio)propil-sodio-4-sulfofenil-carboxilato; y

toluiloxi-benceno-sulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

Una clase especial adicional de precursores de blanqueo está formada por los nitrilos catiónicos descritos en el documento EP-A-303.520 y en las memorias descriptivas de las patentes Europeas n° 458.396 y 464.880.

Cualquiera de estos precursores de blanqueo de peroxiácidos puede ser usado en la presente invención, aunque algunos pueden ser más preferidos que otros.

15 De las clases anteriores de precursores de blanqueo, las clases preferidas son los ésteres, que incluyen acil-fenol-sulfonatos y acil-alquil-fenol-sulfonatos; las acilamidas; y los precursores de peroxiácidos sustituidos con amonio cuaternario que incluyen los nitrilos catiónicos.

Ejemplos de dichos precursores o activadores de blanqueo de peroxiácidos preferidos son 4-benzoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED), 1-metil-2-benzoiloxi-benceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxi-benzoato de sodio SPCC; toluiloxi-benceno-sulfonato de N,N,N-trimetilamonio; nonanohiloxibenceno-sulfonato de sodio (SNOBS); 3,5,5-trimetil-hexanoiloxibenceno-sulfonato de sodio (STHOBS) y los nitrilos catiónicos sustituidos.

25 Otras clases de precursores de blanqueo para ser usados en la presente invención se encuentran en el documento WO 0015750, por ejemplo, 6-(nonanamidocaproil)oxibenceno-sulfonato.

Los precursores pueden ser usados en una cantidad hasta 12%, preferentemente de 2-10% en peso de la composición.

30

La composición blanqueadora de la presente invención tiene una aplicación particular en formulaciones de detergentes, especialmente para limpieza de lavandería. Consecuentemente, en otra realización preferida la presente invención proporciona una composición detergente de blanqueo que comprende una composición blanqueadora como se definió anteriormente y, adicionalmente, un material tensioactivo, opcionalmente junto con un mejorador de la detergencia.

35

La composición de blanqueo según la presente invención puede contener, por ejemplo, un material tensioactivo en una cantidad de 10 a 50% en peso. El material tensioactivo puede derivar de fuentes naturales, como un jabón, o puede ser un material sintético seleccionado entre componentes activos aniónicos, no iónicos, anfóteros, de iones híbridos o catiónicos y sus mezclas. Muchos componentes activos adecuados están disponibles en el comercio y están descritos en detalle en la bibliografía, por ejemplo, en la publicación "Surface Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II, de Schwartz Perry y Berch.

40

Los tensioactivos aniónicos sintéticos típicos son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen grupos alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, en que el término "alquilo" es usado para incluir la parte alquílica de grupos arilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y amonio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores ( $C_8$ - $C_{18}$ ) producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o de coco; alquil ( $C_9$ - $C_{20}$ )-benceno-sulfonatos de sodio y amonio, particularmente alquil ( $C_{10}$ - $C_{15}$ )-benceno-sulfonatos secundarios de sodio; alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de sulfatos y sulfonatos de monoglicéridos de ácidos grasos de sebo o coco; sales de sodio y amonio y óxido de aquileno de alcoholes grasos superiores ( $C_9$ - $C_{18}$ ), particularmente productos de reacción de óxido de etileno; los productos de reacción de ácidos grasos como ácidos grasos de coco eterificados con ácido isetíónico y neutralizados con hidróxido de sodio; sales de sodio y amonio de amidas de ácidos grasos y metil-aurina; alcanos-monosulfonatos como los derivados mediante reacción alfa-olefinas ( $C_8$ - $C_{20}$ ) con disulfito de sodio y los derivados de una reacción de parafinas con  $CO_2$  y  $Cl_2$  seguida de hidrolización con una base para producir un sulfonato al azar; dialquil ( $C_7$ - $C_{12}$ )-sulfosuccinatos de amonio; y olefina-sulfonatos, término que es usado para describir un material preparado mediante reacción de olefinas, particularmente alfa-olefinas ( $C_{10}$ - $C_{20}$ ) con  $SO_3$  seguido de neutralización e hidrolización del producto de la reacción. Los compuestos de detergentes aniónicos preferidos son alquil ( $C_{10}$ - $C_{15}$ )-benceno-sulfonatos de sodio y alquil ( $C_{16}$ - $C_{18}$ )-éter-sulfatos de sodio.

50

55

60

Ejemplos de compuestos tensioactivos no iónicos adecuados que pueden ser usados, preferentemente junto con los compuestos tensioactivos aniónicos, incluyen, en particular, los productos de reacción de óxidos de alquilenos, habitualmente óxido de etileno con alquil ( $C_6$ - $C_{22}$ )-fenoles, generalmente 5-25 EO, es decir, con 5-25 unidades de óxido de etileno por molécula; y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados, primarios o secundarios o alifáticos ( $C_8$ - $C_{18}$ ) con óxido de etileno generalmente 2-30 EO. Otros tensioactivos denominados no iónicos incluyen alquil-poliglicósidos, ésteres de azucares, óxidos de aminas terciarias de cadena larga, óxidos de fosfinas terciarias de cadena larga y dialquil-sulfóxidos.

65

## ES 2 274 024 T3

Pueden ser usados también compuestos tensioactivos anfóteros o de iones híbridos en las composiciones de la invención, pero normalmente esto no es deseado debido a su coste relativamente elevado. Si se usan cualesquiera compuestos detergentes anfóteros o de iones híbridos, generalmente se hace en pequeñas cantidades en composiciones basadas en los componentes activos aniónicos y no iónicos sintéticos mucho más comúnmente usados.

La composición detergente de blanqueo de la invención comprenderá preferentemente de 1 a 15% en peso de tensioactivo aniónico y de 10 a 40% en peso de tensioactivo no iónico. En una realización adicional preferida el sistema activo detergente está exento de jabones de ácidos grasos de C<sub>16</sub>-C<sub>12</sub>.

La composición de blanqueo de la presente invención puede contener también un mejorador de la detergencia, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 5 a 8% en peso, preferentemente de aproximadamente 10 a 60% en peso.

Los materiales mejoradores de la detergencia pueden ser seleccionados entre 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) sus mezclas.

Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, como tripolifosfato de sodio; ácido nitrilotriacético y sus sales solubles en agua; las sales de metales alcalinos de ácido carboximetiloxi-succínico, ácido etilendiamino-tetraacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos benceno-policarboxílicos, ácido cítrico y poliactal-carboxilatos como se expone en los documentos US-A-4.144.226 y US-A-4.146.495.

Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalino o amorfos insolubles en agua, de los que las zeolitas son los ejemplos representativos mejor conocidos, por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también el tipo de zeolita P descrito en el documento EP-A-0.384.070.

En particular, las composiciones de la invención pueden contener uno de los materiales mejoradores de la detergencia orgánicos e inorgánicos aunque, por motivos medio ambientales, los mejoradores de la detergencia de fosfatos son preferentemente omitidos o usados solamente en cantidades muy pequeñas. Los mejoradores de la detergencia típicos que se pueden usar en la presente invención son, por ejemplo, carbonato de sodio, calcita/carbonato, la sal de sodio de ácido nitrilotiacético, citrato de sodio, carboximetiloxi-malonato, carboximetiloxi-succinato y materiales mejoradores de la detergencia de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, cada uno de los cuales puede ser usado como el mejorador de la detergencia principal, solo o mezclado con cantidades menores de otros mejoradores de la detergencia o polímeros como un co-mejorador de la detergencia.

Es preferido que la composición contenga no más de 5% en peso de un mejorador de la detergencia de carbonato, expresado como carbonato de sodio, más preferentemente no más de 2,5% en peso hasta sustancialmente nada, si el pH de la composición se sitúa en la zona alcalina inferior hasta un valor de 10.

Aparte de los componentes ya mencionados, la composición de blanqueo de la presente invención puede contener cualquiera de los aditivos convencionales en las cantidades en que estos materiales son normalmente empleados en las composiciones detergentes de lavado de telas. Ejemplos de estos aditivos incluyen tampones como carbonatos, mejoradores de la formación de espuma como alcanolamidas, particularmente las monoetanol-amidas derivadas de ácidos grasos de semilla de palma y ácidos grasos de coco; depresores de la formación de espuma, como alquil-fosfatos y siliconas; agentes anti-redepósito, como carboximetil-celulosa de sodio y éteres de celulosa de alquilo o alquilo sustituido; estabilizadores, como derivados de ácido fosfónico (es decir, los tipos Dequest®); agentes suavizantes de telas; sales inorgánicas y agentes tamponantes alcalinos, como sulfato de sodio y silicato de sodio y, habitualmente en cantidades muy pequeñas, agentes fluorescentes; perfumes; enzimas como proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y oxidasas; germicidas y colorantes.

Pueden ser incluidos también secuestrantes de metales de transición como EDTA, y derivados de ácido fosfónico como EDTMP (etilendiamina-tetra(fostonato de metileno)) (el mismo que el Dequest® anterior), además del ligando especificado, por ejemplo, para mejorar la estabilidad de ingrediente sensibles como enzimas, agentes fluorescentes y perfumes, pero con la condición de que la composición retenga su eficacia blanqueadora.

### *Enzimas adicionales*

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden comprender adicionalmente una o más enzimas, que proporcionen ventajas de rendimiento limpiador, cuidado de telas y/o sanitarias.

Dichas enzimas incluyen oxidoreductasas, transferasas, hidrolasas, liasas, isomerasas y ligasas. Los miembros adecuados de estas clases de enzimas son descritos en la publicación "Enzyme nomenclature 1992: recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology" sobre la nomen-

## ES 2 274 024 T3

clatura y clasificación de enzimas, 1992 ISBN 0-12-227165-3, Academic Press. La información más reciente sobre la nomenclatura de enzimas esta disponible en Internet a través del servidor [www ExpASy \(http://www.expasy.ch/\)](http://www.expasy.ch/).

Ejemplos de las hidrolasas son éster carboxílico hidrolasa, tioléster hidrolasa, monoéster fosfórico hidrolasa y diéster fosfórico hidrolasa, que actúan sobre el enlace éster; glicosidas, que actúa sobre compuestos de O-glicosilo; glicolasa, que hidroliza compuestos de N-glicosilo; tioéster hidrolasa, que actúa sobre el enlace éter; y exopeptidasas y endopeptidasas que actúan sobre el enlace péptido. Son preferidos entre ellos éster carboxílico hidrolasa, glicosidas y exo- y endo-peptidasas. Ejemplos específicos de hidrolasas adecuadas incluyen (1) exopeptidasas como aminopeptidasa y carboxipeptidasa A y B y endopeptidasas como pepsina, pepsina B, quimosina tripsina, quimotriptina, elastasa, enteropeptidasa, catepsina B, papaína, quimopapaína, ficaina, trombina, plasmina, renina, subtilisina, aspergillopepsina, colagenasa, clostripaína, calicreína, gastricsina, catepsina D, bromelaína, quimotripsina C, uroquinasa, cucumisina, orizina, proteinasa K, termomicolina, termitasa, lactocepina, termolisina y bacilolisina. Son preferidos entre ellos subtilisina; (2) glicosidasas como  $\alpha$ -amilasa,  $\beta$ -amilasa, glucoamilasa, isoamilasa, celulasa, endo-1,3(4)- $\beta$ -glucanasa ( $\beta$ -glucanasa), xilanasa, dextranasa, poligalacturonasa (pectinasa), lisozima, invertasa, hialuronidasa, pululanasa, neopululanasa, quitinasa, arabinosidasa, exocelobiohidrolasa, hexosaminidasa, micodextranasa, endo-1,4- $\beta$ -mananasa (hemicelulasa), xiloglucanasa, endo- $\beta$ -galactosidasa (queratanasa), mananasa y otras enzimas de degradación de gomas de sacáridos como se describe en el documento WO-A-99/09127. Son preferidas entre ellas  $\alpha$ -amilasa y celulasa; (3) éster carboxílico hidrolasa que incluyen carboxilesterasa, lipasa, fosfolipasa, pectinoesterasa, colesterol esterasa, clorofilasa, tanasa y éster de cera hidrolasa. Entre ellas es preferida la lipasa.

Ejemplos de transferasas y lagasas son glutatión S-transferasa y ácido-tiol ligasa como se describe en el documento WO-A-98/59028 y xiloglicano endotrasglicosilasa como se describe el documento WO-A-98/38288.

Ejemplo de liasas son hialuronato liasa, peptasa liasa condroitinasa, pectina liasa, alginasa II. Es especialmente preferida la pectoliasa que es una mezcla de pectinasa y pectina liasa.

Ejemplos oxidorreductasas son oxidasas como glucosa oxidasa, metanol oxidasa, bilirrubina oxidasa, catecol oxidasa, lacasa, peroxidasas como ligninasa y las descritas en el documento WO-A-97/3109, monooxigenasa, dioxigenasa como lipoxigenasa y otras oxigenasas descritas en los documentos WO-A-99/02632, WO-A-99/02638, WO-A-99/02639 y los sistemas blanqueadores enzimáticos basados en citocromos descritos en el documento WO-A-99/02641.

Las peroxidasas son usadas en combinación con peróxido de hidrógeno, que puede ser formulado en forma de una composición detergente como percarbonato o perborato. El peróxido de hidrógeno puede ser generado también durante el procedimiento de lavado y/o aclarado mediante un sistema enzimático como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-537381.

La actividad de las oxidorreductasas, en particular la enzimas oxidantes de fenol en un procedimiento para blanquear manchas en telas y/o colorantes en solución y/o tratamiento antimicrobiano, puede ser mejorada añadiendo ciertos compuestos orgánicos, denominados mejoradores. Ejemplos de mejoradores son 2,2'-azo-bis(3-etilbenzo-tiazolino-6-sulfonato) (ABTS) y fenotiazina-10-propionato (PTP). Se describen más mejoradores en los documentos WO-A-94/16219, WO-A-94/12620, WO-A-94/12621, WO-A-97/11217 y WO-A-99/23887. Los mejoradores son añadidos generalmente a un nivel de 0,01% a 5% en peso de composición detergente.

Un procedimiento diferente para mejorar la eficacia de la acción blanqueadores de las oxidorreductasas es dirigiéndolas a diana hacia la mancha usando anticuerpos o fragmentos de anticuerpos como se describe en el documento WO-A-98/56885.

Los anticuerpos pueden ser añadidos para controlar la actividad enzimática como se describe el documento WO-A-98/068122.

Una combinación preferida es una composición detergente que comprende una mezcla de enzimas detergentes convencionales como proteasa amilasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con una o más enzimas de degradación de la pared celular de las plantas.

Las endopeptidasas (enzimas proteolíticas o proteasas) de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos del pH de 4-12 están disponibles y pueden ser usadas en la presente invención. Ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas con las subtilisinas, que pueden ser obtenida a partir de cepas particulares de *B. subtilis*, *B. lentus*, *B. amiloliquefaciens* y *B. licheniformis*, como las subtilisinas disponibles en el comercio Savinase<sup>®</sup>, Alcalase<sup>®</sup>, Relase<sup>®</sup>, Kannase<sup>®</sup> y Everlase<sup>®</sup> suministradas por la empresa Novo Industri A/S, Copenhage, Dinamarca Purafect<sup>®</sup>, PurafectxP<sup>®</sup> y Properase<sup>®</sup> suministrada por la empresa Genencor International. Están incluidas las variantes químicas o genéticamente modificadas de estas enzimas como se describe en el documento WO-A-99/02632 páginas 12 a 16 y WO-A-99/20727 y también las variantes con alergenicidad reducida como se describe en los documentos WO-A-99/00489 y WO-A-99/49056.

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico como se describe en el documento WO-A-99/11770 páginas 33 y 34, como las disponibles en el comercio Lipolase<sup>®</sup>, Lipolase Ultra<sup>®</sup>, LipoPrime<sup>®</sup>, de la em-

## ES 2 274 024 T3

presa Novo Nordisk, o Lipomaxl<sup>®</sup> de la empresa Genencor. Están incluidas las variantes químicas o genéticamente modificada de estas enzimas.

Las amilasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las variantes química o genéticamente modificadas de estas enzimas como se describe en el documento WO-A-99/02632 páginas 18-19. La celulasa comercial es comercializada bajo la marca registrada Purastar<sup>®</sup>, Purastar OxAm<sup>®</sup> (formerly Purafact Ox Am<sup>®</sup>) por la empresa Genencor; Termamil<sup>®</sup>, Fungamil<sup>®</sup> y Duramil<sup>®</sup>, todas disponibles en la empresa Novo Nordisk A/S.

Las celulasas adecuadas incluyen el origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las variantes químicas o genéticamente modificada de estas enzimas como se describe en el documento WO-A-99/02632, página 17. Las celulasas particularmente útiles son las endoglucanasas como la EGII de *Trichoderma longibrachiatum* como se describe en el documento WO-A-94/21801 y la E5 de *Termomonospora fusca* como se describe en el documento WO-A-97/20025. Las endoglucanasas pueden consistir un domino catalítico y un dominio de unión a celulosa o un dominio catalítico solamente. Las enzimas celulolíticas preferidas son comercializadas bajo las marcas registradas Carezyme<sup>®</sup>, Celluzyme<sup>®</sup> y Endolase por la empresa Novo Nordisk A/S; Puradax<sup>®</sup> comercializada por la empresa Genencor y CAC<sup>®</sup> comercializada por la empresa Kao corporation, Japón.

Las enzimas detergentes son habitualmente incorporadas en una cantidad de 0,00001% a 2% y más preferentemente 0,001% a 0,5% e incluso más preferentemente 0,01% a 0,2% en términos de proteína de enzima pura por peso de la composición. Las enzimas detergentes son comúnmente empleadas en la forma de gránulos preparados a partir de enzima en bruto o en combinación con otros componentes en la composición detergente. Los gránulos de enzima en bruto son usados en una cantidad tal que la enzima pura sea 0,001 a 50 por ciento en peso en los gránulos. Los gránulos son usados en una cantidad de 0,002 a 20 y preferentemente 0,1 a 3 por ciento en peso. Las formas granulares de enzimas detergentes son conocidas como gránulos Enzoguard<sup>®</sup>, bolitas, aglomerados o aglomerados en T. Los gránulos pueden ser formulados de manera que contengan un agente protector de enzimas (por ejemplo, depuradores de oxidación) y/o un material retardante de la disolución. Otras formas adecuadas de enzimas son las formas líquidas como los líquidos de tipo "L" de la empresa Novo Nordisk, suspensiones de enzimas en tensioactivos no iónicos como el tipo "SL" comercializado por la empresa Novo Nordisk y enzimas microencapsuladas comercializadas por la empresa Novo Nordisk bajo las marcas registradas "LDP" y "CC".

Las enzimas pueden ser añadidas como ingredientes únicos separados (bolitas, granulados, líquidos estabilizados, etc. que contienen una enzima) o como mezclas de dos o más enzimas (por ejemplo, cogranulados). Las enzimas en los detergentes líquidos pueden ser estabilizadas mediante diversas técnicas como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.261.868 y 4.318.818.

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno a más péptidos biológicamente activos como proteínas de Swollenina, expansinas, bacteriocinas y péptidos capaces de unirse a las manchas.

En una realización particularmente preferida, el método de la presente invención se lleva a cabo sobre una tela de lavandería usando un líquido de tratamiento acuoso. En particular, el tratamiento se puede efectuar en un ciclo de lavado esencialmente convencional o de forma adjunta al mismo para una limpieza de lavandería. Más preferentemente, el tratamiento se lleva a cabo en un líquido de lavado de detergente acuoso. La composición blanqueadora puede ser suministrada al líquido de lavado a partir de un polvo, gránulo, aglomerado, pastilla, bloque, barra u otra de estas formas sólidas. La forma sólida puede comprender un portador que puede ser en forma de partículas, de tipo laminar o comprender un objeto tridimensional. El portador puede ser dispersable o soluble en el líquido de lavado o puede permanecer sustancialmente intacto. En otras realizaciones, la composición blanqueadora puede ser suministrada al líquido de lavado a partir de una pasta, gel o concentrado líquido. Pueden ser previstos otros medios para asegurar que la composición blanqueadora esté presente en el líquido de lavado.

Por ejemplo, esta previsto que la composición blanqueadora pueda ser presentada en la forma de una estructura a partir de la cual se libere lentamente durante la totalidad o una parte del procedimiento de lavandería. Esta liberación se puede producir durante el transcurso de un único lavado o durante el transcurso de una pluralidad de lavados. En este ultimo caso, está previsto que la composición blanqueadora pueda ser liberada a partir de un sustrato portador usado en asociación con el procedimiento de lavado, por ejemplo, a partir de una estructura colocada en el cajoncillo de suministro de una máquina lavadora, o de algún otro modo en el sistema de suministro o en el tambor de la máquina lavadora. Cuando se use en el tambor de la máquina lavadora el portador se puede desplazar libremente o puede estar fijado con relación al tambor. Esta fijación se puede conseguir mediante medios mecánicos, por ejemplo, mediante partes salientes que interaccionan con la pared del tambor, o emplear otras fuerzas, por ejemplo, una fuerza magnética. La modificación de una máquina lavadora para proporcionar medios para mantener y retener este portador está previsto sea medios análogos a los que son conocidos en la técnica análoga de la elaboración de bloques de aseo. Los portadores que se desplazan libremente como los proyectores para la dosificación de materiales tensioactivos y/o otros ingredientes detergentes en el lavado pueden comprender medios para la liberación de la composición blanqueadora en el líquido de lavado.

La presente invención no se limita a las circunstancias en que se emplea una máquina lavadora, sino que puede ser aplicada cuando el lavado se realiza en algún recipiente alternativo. En estas circunstancias, está previsto que la

## ES 2 274 024 T3

composición blanqueadora pueda ser suministrada por medio de una liberación lenta desde un cuenco, cubo u otro recipiente que esté siendo empleado, o a partir de cualquier aplicación que esté siendo empleada, como un cepillo, aletilla o batidor, o desde cualquier aplicador adecuado.

5 Los medios de pretratamiento adecuados para la aplicación de la composición blanqueadora a la materia textil antes del lavado principal incluyen pulverizaciones, lápices, dispositivos de bolas rodantes, barras, barritas aplicadoras sólidas blandas y trapos impregnados o trapos que contienen microcápsulas. Estos medios son bien conocidos en la técnica análoga de la aplicación de desodorantes y/o en el tratamiento de manchas de materias textiles. Medios similares de aplicación son empleados en las realizaciones en las que la composición blanqueadora es aplicada después  
10 de que se hayan realizado el lavado principal y/o las etapas de acondicionamiento, por ejemplo, antes o después de planchar o secar la ropa. Por ejemplo, la composición blanqueadora puede ser aplicada usando cintas, láminas o fijando emplastos revestidos o impregnados con la sustancia, o que contienen microcápsulas de la sustancia. La composición blanqueadora puede ser incorporada, por ejemplo, una lámina secadora con el fin de ser activada o liberada durante un ciclo de secado a tambor o la sustancia puede ser proporcionada en una lámina impregnada o que  
15 contiene microcápsulas con el fin de ser suministrada a la materia textil cuando es manchada.

En toda la descripción y las reivindicaciones han sido usados grupos genéricos, por ejemplo, alquilo, alcoxi o arilo. Salvo que se especifique otra cosa, lo que sigue son restricciones de los grupos preferidos que pueden ser aplicadas a los grupos genéricos encontrados en los compuestos descritos encontrados en la presente memoria descriptiva:

20

alquilo: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado,

alqueno: alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,

25

cicloalquilo: cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>,

arilo: seleccionado entre compuestos homoaromáticos que tienen un peso molecular por debajo de 300,

30

heteroarilo: seleccionado en el grupo que consiste en; peridinilo; pidinilo; pirazinilo; triazolido; piradazinilo; 1,3,5-triazinilo; quinolidino; isoquinolidino; quinozalidino; imidazolilo; pirazolilo, bencidazolilo; tiazolido; oxazolidino; pirrolilo; carbazolido; indolilo e isoindolilo; en que el heteroarilo puede estar conectado al compuesto a través de cualquier átomo en el anillo en el heteroarilo seleccionado,

35

heterocicloalquilo: seleccionado entre el grupo que consiste en: pirrolinilo; pirrolidinilo; morfodinilo; piperidinilo; piperazinilo; hexametileno-imino; 1,4,-perazinilo; tetrahidrotiofenilo; tetrahidrofuranilo; 1,4,7-triazacilononano; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecano; 1,4-diaza-7-tiacilononano; 1,4-diaza-7-oxa-cilononano; 1,4,7,10-tetraazaciclododecano; 1,4-dioxano; 1,4,7-tritriacilononano; tetrahidropirano y oxazolidinilo, en que el tetracicloalquilo puede estar conectado al compuesto a través de cualquier átomo en el anillo del heterocicloalquilo seleccionado,

40

derivado de carboxilato: el grupo -C(O)R, en el que R se selecciona entre: hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; fenilo; alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Li; Na; K; Cs; Mg y Ca,

45

derivado de carbonilo: el grupo -C(O)R, en el que R se selecciona entre: hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo; alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; y amino (para proporcionar amida) seleccionado entre el grupo: -NR'<sub>2</sub>, en que cada R' sé seleccionada independiente entre:

50

hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y fenilo en que cuando los dos R' son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los dos R' pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico de -NC<sub>3</sub> a -NC<sub>5</sub> con cualquier cadena alquílica restante que forme un sustituyente alquílico para el anillo heterocíclico,

sulfonato: el grupo -S(O)<sub>2</sub>OR, en el que R se selecciona entre; hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo; alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Li; Na; K; Cs; Mg y Ca.

55

Salvo que se especifique otra cosa, lo que sigue son restricciones de grupos más preferidos que son más aplicados a los grupos encontrados en los compuestos descritos en la presente memoria descriptiva:

alquilo: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal y ramificado,

60

alqueno: alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,

cicloalquilo: cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>,

65

arilo: seleccionado ente el grupo que consiste en: fenilo; bifenilo; naftalenilo; antrafenilo y fenantrenilo,

heteroarilo: seleccionado entre el grupo que consiste en: piridinilo; piridinilo; quinidinilo; triazolilo; isoquinodini-  
lo; imidazolilo y oxazolidinilo, en que el heteroarilo puede estar conectado al compuesto a través de cualquier átomo en el anillo del heteroarilo seleccionado,

## ES 2 274 024 T3

heterocicloalquilo: seleccionado entre el grupo consiste en: pirrolidinilo; morfolinilo; piperidinilo; 1,4,-perazinilo; tetrahidrotiofenilo; tetrahidrofuranilo; 1,4,7-triazaciclononalilo; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanilo; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecanilo; 1,4,7,10-tetraazaciclododecanilo y piperazinilo, en que el heterocicloalquilo puede estar conectado al compuesto a través de cualquier átomo en el anillo del heterocicloalquilo seleccionado,

derivado de carboxilato:  $-C(O)R$ , en el que R se selecciona entre: hidrógeno; Na; K; Cs; Mg; Ca; alquilo  $C_1-C_6$  y bencilo.

La invención se ilustrará seguidamente por medio de los siguientes ejemplos no limitativos:

### Ejemplos

#### Síntesis de compuestos

##### $[(MeN_4Py)FeCl]Cl$

El ligando N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminonoetano ( $MeN_4Py$ ) se preparó como se describe en el documento EP 0.909.802 A2.

El ligando  $MeN_4Py$  (33,7 g; 88,5 mmoles) se disolvió en metanol seco (500 ml). Se añadieron pequeñas partes de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (0,95 eq; 16,7 g; 84,0 mmoles) produciendo una solución roja transparente. Después de la adición, la solución se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente después de lo cual se separó el metanol (evaporador rotatorio). El sólido seco se trituró y se añadieron 150 ml de acetato de etilo y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo un polvo rojo fino. Este polvo se lavó dos veces con acetato de etilo, se secó en aire y se secó adicionalmente a vacío bajo presión reducida a 40°C. Anal. el. calc. para  $[Fe(MeN_4py)Cl]Cl \cdot 2H_2O$ : C 53,03; H 5,16; N 12,89; Cl 13,07; Fe 10,01%; encontrado C 52,29/52,03; H 5,05/5,03; N 12,55/12,61; Cl 12,73/12,69; Fe 10,06/10,01%.

L1 se preparó según procedimientos de la bibliografía (Bernal, J.; *et al.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995, 3667-3675). L10 se preparó según procedimientos de la bibliografía (Brennan, *et al.*, Inorg. Chem., 30, 1937 (1991)).

#### Procedimiento de reacción para los ligandos L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, y L9

El procedimiento general de estos ligandos es como sigue. A un dial de vidrio de 25 ml se añadieron etilenediamina (1 mmol), y aldehído (4 mmol).

Se usaron las siguientes etilen-diaminas disponibles en el comercio para la síntesis de ligandos:

L2: N-metiletilendiamina;

L3: N-etil-etilendiamina;

L4: N, N'-dimetiletilendiamina;

L5 y L6: N-(1-propan-2-ol)etilendiamina;

L7: N, N-dietildietilentriamina;

L8: N-(3-propan-1-ol)etilendiamina;

L9: N-hexiletilendiamina.

Se usaron los siguientes aldehídos disponibles en el comercio para las síntesis

L2, L3, L4, y L5: 2-imidazolcarboxaldehído;

L6, y L8: 1-metil-2-imidazolcarboxaldehído;

L7: 5-metil-imidazol-4-metilcarboxaldehído;

L9 4-formilimidazol.

El vial anteriormente mencionado se selló con una tapadera y la solución se agitó seguidamente durante 2 h para permitir la formación de la imina. La mezcla se trató con  $NaCNBH_3$  (3,3 mmol), ajustado a pH 6 con ácido acético y se agitó durante 38 h. La mezcla se inactivó con 3 mmol de solución 2 M de HCl y se ajustó a pH > 13 con una solución 7 M de NaOH. La mezcla se extrajo con 3 x 10 ml de diclorometano se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó bajo presión reducida. Los rendimientos son normalmente de aproximadamente de 50%. Las purezas son mayores que 90% según se estableció mediante HPLC/MS.

## ES 2 274 024 T3

L2: m/z 315,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

L3: m/z 329,4 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

5 L4: m/z 249,3 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

L5: m/z 359,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

10 L6: m/z 401,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

L7: m/z 443,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

L8: m/z 401,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

15 L9: m/z 385,5 (M<sup>+</sup>H<sup>+</sup>)

### *Blanqueo de manchas de tomate*

20 En una solución acuosa que contiene tampón de carbonato 10 mM (pH 10) con 0,6 g/l de NaLAS (alquilbenceno-sulfonato lineal), se añadieron ropas con manchas con tomate-aceite de soja y se mantuvieron en contacto con la solución bajo agitación durante 30 minutos a 30°C. En experimentos comparativos, se hicieron los mismos experimentos mediante la adición de compuesto 1 10  $\mu$ M o sal de metal de transición 10  $\mu$ M en combinación con ligando 20  $\mu$ M (L1-L10), o el ligando solo sin la adición de sales metálicas (L1-L10) recogidas en la tabla posterior.

25 Después del lavado, las ropas fueron aclaradas con agua y posteriormente se secaron a 30°C y el cambio de color se midió inmediatamente después de secar con un escáner Linotype-Hell (de la empresa Linotype) (“t=0”) y después de 1 día de almacenamiento en la oscuridad (“t=1”). El cambio de color (incluido el blanqueo) es expresado como el valor de  $\Delta E$ . La diferencia de color medida ( $\Delta E$ ) entre la ropa lavada y la ropa sin lavar se define como sigue:

30 
$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

35 en la que  $\Delta L$  es una medición de la diferencia de oscuridad entre la ropa del ensayo lavada y sin lavar;  $\Delta a$  y  $\Delta b$  son mediciones de la diferencia en la lectura y amarilleo respectivamente entre ambas ropas. Con respecto a esta técnica de medición del color, se hace referencia a la entidad Commission International de l’Éclairage (CIE); recomendación sobre 2 espacios de colores uniformes, ecuaciones de diferencias de colores, términos de colores psicométricos, suplemento n° 2 a la CIE Publication, n° 15, Colorimetría, Bureau Central de la CIE, París 1978. Los resultados se muestran a continuación en la siguiente tabla.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 274 024 T3

	t=0	t=1	
5	Ensayo en blanco	16	16
	FeMeN4pyCl <sub>2</sub> (comparativo)	5	4
	Perclorado de MeN4py/Fe (comparativo)	7	5
10	EJEMPLO COMPARATIVO (SIN GRUPOS IMIDAZOL)		
	N-metil-N,N',N'-tris(piridin-2-		
	ilmetil)etilendiamina (L1)	8	10
15	L1 + perclorato Fe	9	9
	L1 + perclorato Cu	13	13
20	L1 + perclorato Co	10	7
	N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-		
	ilmetil)etilendiamina (L2)	2	2
25	L2 + perclorato Fe	3	3
	L2 + perclorato Cu	5	4
30	L2 + perclorato Mn	7	5
	L2 + perclorato Co	15	4
	N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-		
35	ilmetil)etilendiamina (L3)	3	3
	L3 + perclorato Fe	3	3
40	L3 + perclorato Cu	4	5
	L3 + perclorato Mn	7	5
45	L3 + perclorato Co	6	5
	N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2-		
	ilmetil)etilendiamina (L4)	12	3
50	N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2-		
	ilmetil)etilendiamina (L5)	-	3
	L5 + perclorato Fe	-	5
55	L5 + perclorato Cu	-	4
	L5 + perclorato Mn	-	4
60	L5 + perclorato Co	-	4

65

ES 2 274 024 T3

	t=0	t=1
5		
N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2- ilmetil)etilendiamina (L6)	5	3
L6 + perclorato Fe	-	5
10 L6 + perclorato Cu	-	4
L6 + perclorato Mn	-	5
L6 + perclorato Co	14	4
15		
N,N-dimetil-N',N'',N''-tris(5-metilimidazol-4- ilmetil)etilentriamina (L7)	-	-
20 L7 + perclorato Fe	-	-
L7 + perclorato Cu	13	8
L7 + perclorato Mn	14	8
25 L7 + perclorato Co	14	6
30		
N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2- ilmetil)etilendiamina (L8)	4	3
L8 + perclorato Fe	4	-
L8 + perclorato Cu	5	3
35 L8 + perclorato Mn	-	3
L8 + perclorato Co	11	3
40		
N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2- ilmetil)etilendiamina (L9)	9	6
L9 + perclorato Fe	-	-
45 L9 + perclorato Cu	12	9
L9 + perclorato Mn	14	7
50 L9 + perclorato Co	13	6

La siguiente tabla ilustra la presente invención en el modo blanqueador con peroxilo. Los experimentos se realiza-  
ron sustancialmente de la misma manera que se describió con anterioridad, pero en presencia de 10 mmol/l de peroxido  
55 de hidrógeno. Todos los datos proporcionados fueron obtenidos inmediatamente después del lavado. Las mediciones  
de  $\Delta E$  se proporcionan con respecto a color blanco.

60

65

ES 2 274 024 T3

	$\Delta E$	
5	Ensayo en blanco	16
	FeMeN4pyCl <sub>2</sub> (comparativo)	5
10	EJEMPLO COMPARATIVO (SIN GRUPOS IMIDAZOL) N,N,N',N'-tetrakis(piridin-2-ilmetil)etilendiamina (L10)	8
15	N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina (L2)	2
20	L2 + perclorato Fe	3
	L2 + perclorato Cu	3
25	L2 + perclorato Mn	2
	L2 + perclorato Co	3
30	N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina (L3)	3
	L3 + perclorato Fe	2
35	L3 + perclorato Cu	2
	L3 + perclorato Mn	2
	L3 + perclorato Co	3
40	N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina (L6)	4
	L6 + perclorato Fe	7
45	L6 + perclorato Cu	8
	L6 + perclorato Mn	7
50	L6 + perclorato Co	7
55	N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina (L8)	3
	L8 + perclorato Fe	4
	L8 + perclorato Cu	7
60	L8 + perclorato Mn	2
	L8 + perclorato Co	3

65 Los resultados anteriormente tabulados demuestran una ventaja sustancial asegurada del grupo selecto de compuestos tanto en blanqueo con aire como en blanqueo con especies de peroxilo.

## REIVINDICACIONES

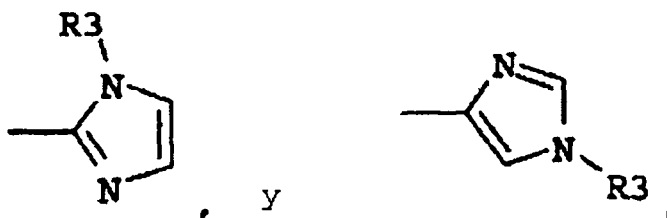
1. Una composición de blanqueo de lavandería, capaz de blanquear en un modo de blanqueo con aire o un modo de blanqueo con peroxilo, que comprende un ligando de formula general (L):



en la cual:

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

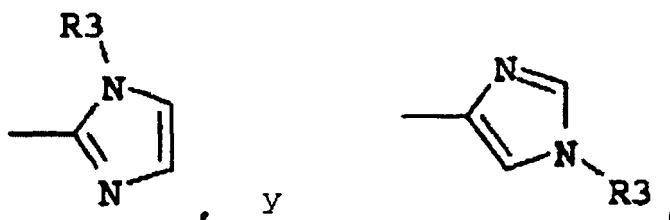
$R^1$  representa independientemente un grupo seleccionado entre: grupos alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo, arilo y arilalquilo, opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamido, éster carboxílico, sulfonato, amino, alquilamino y  $N^+(R^4)_3$ , en que  $R^4$  selecciona entre hidrógeno, alcanilo, alquenilo, arilalcanilo, arilalquenilo, oxialcanilo, oxialquenilo, aminoalcanilo, aminoalquenilo, alcanil-éter, alquenil-éter y  $-CY_2-R^2$ , en que Y se selecciona independientemente entre H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  Y  $R^2$  selecciona independientemente entre un grupo opcionalmente sustituido



en la que  $R^3$  se selecciona independientemente entre: H, alquilo y bencilo, y en que al menos dos de  $R^1$  son  $-CY_2-R^2$ .

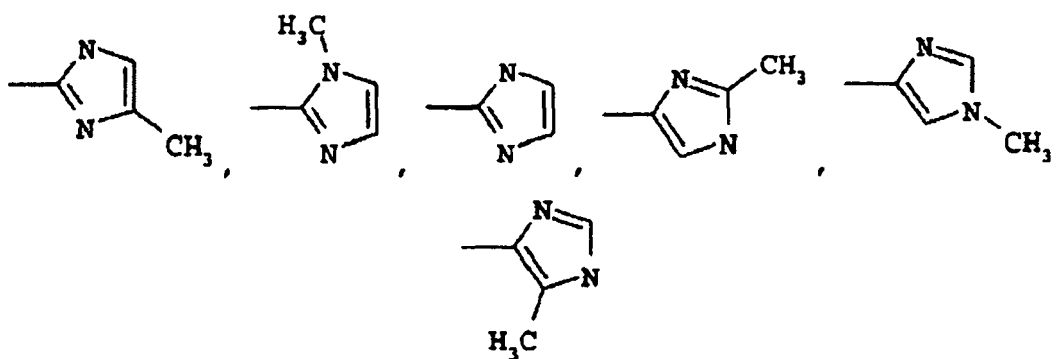
2. Una composición blanqueadora según la reivindicación 1, en la que  $R^3$  se selecciona independientemente entre H y metilo.

3. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que el sustituyente del grupo opcionalmente sustituido

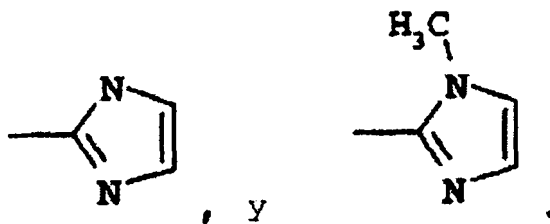


se selecciona entre:  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  y  $C_4H_9$ ,  $CH_2-C_6H_5$ .

4. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que  $R^2$  se selecciona independientemente entre:



5. Una composición blanqueadora según la reivindicación 4, en la que  $R^2$  se selecciona independientemente entre:



5

10 6. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que todos los -CY-R<sup>2</sup> son iguales.

7. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que al menos tres de R<sup>1</sup> son -CY-R<sup>2</sup>.

15 8. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que X es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

9. Una composición blanqueadora según la reivindicación 1, en la que el ligando se selecciona entre N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N-dimetil-N',N'',N''-tris(5-metilimidazol-4-ilmetil)dietilentriammina; N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina y N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina.

20 10. Una composición blanqueadora según la reivindicación 1, en la que el ligando de fórmula general (L) está presente en la forma de un complejo de fórmula general (A):



30 en la cual

M representa hierro en el estado de oxidación II, III, IV o V, manganeso en el estado de oxidación II, III, IV, VI o VII, cobre en el estado de oxidación I, II o III o cobalto en el estado de oxidación I, II o III;

35 X representa una especie de coordinación;

n representa cero o un número entero en el intervalo de 0 a 3;

40 z representa la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo, cero o negativo;

Y representa un contraión, cuyo tipo depende de la carga del complejo:

$$q = z/[\text{carga Y}].$$

45

11. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición comprende un material tensioactivo y un mejorador de la detergencia.

50 12. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, en la que en una solución acuosa al menos un 10%, preferentemente al menos un 50% y óptimamente al menos un 90% de cualquier blanqueo de un sustrato es efectuado por medio de oxígeno procedente del aire.

55 13. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación anterior, que comprende adicionalmente un secuestrante y en la que en una solución acuosa al menos un 90% de cualquier blanqueo del sustrato es efectuado por medio de especies de peróxido no derivadas directamente de oxígeno atmosférico, preferentemente 99% y lo más preferente 100%.

60 14. Un método para blanquear un sustrato, que comprende la etapa de aplicar al sustrato, en un medio acuoso, una composición blanqueadora como se define en cualquier reivindicación anterior.

15. Un ligando, seleccionado entre el grupo que consiste en

65 N-metil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-etil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N'-dimetil-N,N'-bis(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N-(1-propan-2-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina; N,N-dimetil-N',N'',N''-tris(5-metilimidazol-4-ilmetil)dietilentriammina; N-(3-propan-1-ol)-N,N',N'-tris(1-metil-imidazol-2-ilmetil)etilendiamina y N-hexil-N,N',N'-tris(imidazol-2-ilmetil)etilendiamina.