



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 636**

51 Int. Cl.:
C07D 251/68 (2006.01)
D06L 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04707239 .2**
96 Fecha de presentación : **02.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1592675**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54 Título: **Modificaciones cristalinas de triacinilaminoestilbenos.**

30 Prioridad: **10.02.2003 EP 03405072**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Ciba Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72 Inventor/es: **Kaschig, Jürgen;**
Zelger, Josef;
Schröder, Serge;
Hochberg, Robert;
Becherer, Oliver y
Meier, Dieter

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

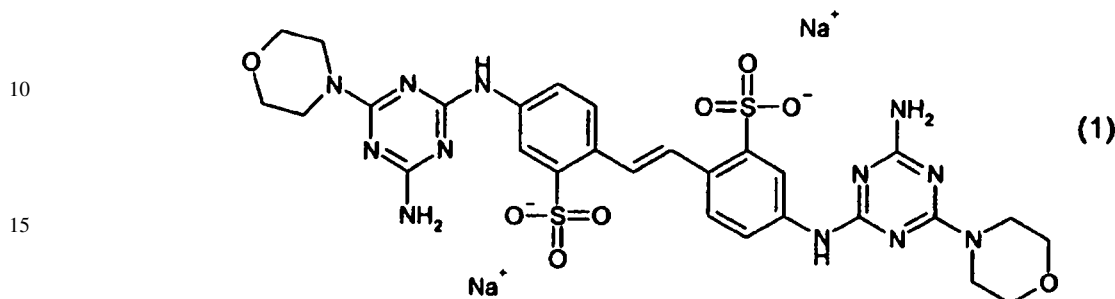
ES 2 315 636 T3

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

Modificaciones cristalinas de triacinilaminoestilbenos.

5 Esta invención está relacionada con una nueva forma cristalina polimorfa del compuesto de fórmula (1)



un proceso para su preparación y la utilización del mismo.

El compuesto de fórmula (1) es conocido únicamente como una modificación amorfa.

25 La WO 2003/070870 describe composiciones de detergentes que contienen un agente blanqueador fluorescente y un peróxido, un activador de peróxido y/o un catalizador de la decoloración. Uno de estos agentes blanqueadores fluorescentes descritos es el ácido 4,4'-bis(4-amino-6-morfolino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico, sal sódica, cuya preparación se describe en el ejemplo 3.

30 La DD 145 017 describe formas cristalinas del ácido 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico, sal sódica y ácido 4,4'-bis(4,6-dianilino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico, sal sódica, ambos adecuados como abrillantadores ópticos para su uso en detergentes.

35 La US 4.005.026 y la US 3.951.960 describen formas cristalinas en aguja de los compuestos fluorescentes ácido 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico, sal sódica y ácido 4,4'-bis(4,6-dianilino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico, sal sódica, útiles como agentes abrillantadores ópticos, particularmente cuando se incorporan en composiciones detergentes.

40 La GB 1.093.507 describe una forma cristalina de ácido 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-il-amino)-2,2'-estilbendisulfónico.

45 La capacidad de una sustancia para existir en más de una forma cristalina se define como polimorfismo y estas formas cristalinas diferentes se llaman "modificaciones polimorfas" o "polimorfos". En general, el polimorfismo se ve afectado por la capacidad de una molécula o de una sustancia para cambiar su conformación o para formar diferentes interacciones intermoleculares o intra-moleculares, en particular puentes de hidrógeno, lo que se refleja en diferentes disposiciones atómicas en las redes cristalinas de diferentes polimorfos. El polimorfismo se encuentra en diversos compuestos orgánicos.

50 Los diferentes polimorfos de una sustancia poseen diferentes energías en la red cristalina y, por lo tanto, en estado sólido muestran diferentes propiedades físicas.

Una herramienta útil para la diferenciación de la modificación cristalina es la difracción de rayos X, como por ejemplo la difracción de rayos X en polvo.

55 Debido al hecho que la forma cristalina y por lo tanto también el patrón de difracción de rayos X en polvo es entre otros dependiente del grado de sequedad, el contenido de agua se especifica para cada espectro.

El contenido de agua se mide mediante métodos analíticos conocidos comunes. En la presente solicitud, el contenido de agua se ha medido mediante Titulación de Karl Fischer.

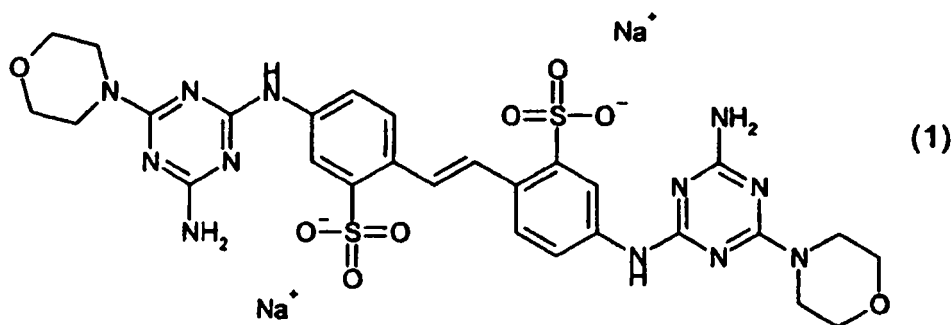
60 Todos los datos de los espectros de rayos X en polvo se han obtenido mediante difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder Diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada utilizando la radiación CuK_α . Se han fijado las siguientes condiciones:

- 65
- potencia del tubo 40 kV/ 40 mA
 - rango de escaneo 1 - 50° (20)

ES 2 315 636 T3

- tamaño del paso 0,02° (2θ)
- tiempo por paso 2 s.
- temperatura ambiente.

La presente invención está relacionada con una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1)



que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,0 y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua > 0%.

Específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua ≥ 19% se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 5,82, 4,37, 4,05, 3,96, 3,88, 3,36, 3,1, 3,04, 2,95, 2,8, 2,56 y 2,32 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Más específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua ≥ 19% se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 5,82, 4,48, 4,37, 4,05, 3,96, 3,88, 3,4, 3,36, 3,18, 3,1, 3,04, 2,95, 2,91, 2,86, 2,80, 2,78, 2,56, 2,41, 2,36 y 2,32 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La tabla 1 muestra las características del espaciado entre los planos de la red designado por la letra d y se expresa en unidades Angström (Å) y la correspondiente intensidad relativa característica (muy débil, débil, medio, fuerte o muy fuerte) de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua ≥ 19% obtenido en el Ejemplo 1. También es común utilizar 2θ en lugar de la letra d. La siguiente fórmula muestra la relación entre d y 2θ:

$$d (\text{Å}) = \frac{1.54060 \text{ Å}}{2 \sin(2\theta / 2)}$$

TABLA 1

Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa
21,8	md	4,75	d	3,36	f
11,8	m	4,68	d	3,29	md

ES 2 315 636 T3

	11,6	f	4,48	m	3,18	md
5	11,0	d	4,37	f	3,1	d
	9,2	f	4,21	md	3,04	d
10	7,3	md	4,05	m	2,95	m
	7,2	md	3,96	m	2,91	md
15	7,0	d	3,88	mf	2,86	md
	6,1	d	3,83	md	2,8	d
20	5,82	mf	3,73	md	2,78	d
	5,5	md	3,64	md	2,56	m
25	5,39	md	3,51	md	2,41	md
	5,1	d	3,45	md	2,36	md
30	5,02	d	3,4	md	2,32	d

La Fig. 1 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $\geq 19\%$ obtenido en el Ejemplo 1.

La invención está relacionada también con una nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 19\%$ y $\geq 17\%$, que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,0, 9,2, 7,30, 5,78 y 3,87 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 19\%$ y $\geq 17\%$, se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,5, 11,0, 7,3, 5,78, 4,95, 4,04, 3,87 y 3,71 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Más específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 19\%$ y $\geq 17\%$, se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,5, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 7,0, 5,78, 5,56, 4,95, 4,75, 4,6, 4,49, 4,31, 4,15, 4,04, 3,94, 3,87, 3,71, 3,46, 3,36, 3,16, 2,96 y 2,56 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La tabla 2 muestra las características del espaciado entre los planos de la red designado por la letra d y se expresa en unidades Angström (Å) y la correspondiente intensidad relativa característica (muy débil, débil, medio, fuerte o muy fuerte) de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 19\%$ y $\geq 17\%$ obtenido en el Ejemplo 2.

ES 2 315 636 T3

TABLA 2

Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa
21,8	d	5,56	m	3,94	d
11,7	f	5,28	d	3,87	f
11,5	m	4,95	m	3,71	m
11,0	m	4,75	m	3,46	d
9,2	f	4,6	d	3,36	d
7,3	m	4,49	m	3,16	d
7,2	m	4,41	d	2,96	d
7,0	m	4,31	d	2,82	d
6,0	d	4,15	d	2,56	d
5,78	mf	4,04	m		

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua < 19% y ≥ 17% obtenido en el Ejemplo 2.

La invención está relacionada también con una nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua < 17% y ≥ 13%, que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,0, 7,30, 5,77, 5,51, 4,93 y 3,65 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua < 17% y ≥ 13%, se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 5,77, 5,51, 4,93, 4,49, 3,86 y 3,65 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La tabla 3 muestra las características del espaciado entre los planos de la red designado por la letra d y se expresa en unidades Angström (Å) y la correspondiente intensidad relativa característica (muy débil, débil, medio, fuerte o muy fuerte) de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua < 17% y ≥ 13% obtenido en el Ejemplo 3.

ES 2 315 636 T3

TABLA 3

Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa	Espaciado d (Å)	Intensidad relativa
21,8	d	7,2	m	4,75	d
11,6	f	7,0	d	4,49	d
11,0	d	5,77	f	4,01	d
9,2	f	5,51	f	3,86	m
7,3	m	4,93	f	3,65	mf

La Fig. 3 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 17\%$ y $\geq 13\%$, obtenido en el Ejemplo 3.

La invención está relacionada también con una nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 13\%$ y $> 0\%$, que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,0, 9,0, y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 13\%$ y $> 0\%$, se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,5, 11,0, 9,0, 7,3 y 3,58 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La tabla 4 muestra las características del espaciado entre los planos de la red designado por la letra d y se expresa en unidades Angström (Å) y la correspondiente intensidad relativa característica (muy débil, débil, medio, fuerte o muy fuerte) de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 13\%$ y $> 0\%$ obtenido en el Ejemplo 4.

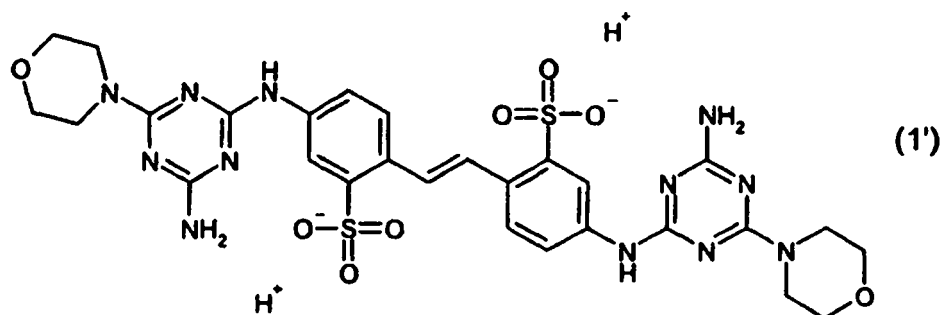
TABLA 4

Espaciado d (Å)	Intensidad relativa
21,8	md
11,5	m
11,0	d
9,0	m
7,3	d
3,58	mf

La Fig. 4 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) con un contenido de agua $< 13\%$ y $> 0\%$, obtenido en el Ejemplo 4.

ES 2 315 636 T3

Otra realización de la presente invención está relacionada con una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1')



que se caracteriza por picos en alrededor de 10,1, 5,62, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua > 0%.

Este compuesto de fórmula (1') se puede conseguir por la reacción del compuesto de fórmula (1) con un ácido protónico, es decir, HCl.

Específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') se caracteriza por picos en alrededor de 10,1, 5,92, 5,62, 4,21, 3,72, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Más específicamente, la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') se caracteriza por picos en alrededor de 10,1, 5,92, 5,62, 5,05, 4,77, 4,38, 4,21, 3,97, 3,89, 3,72, 3,55, 3,37, 3,06, 2,76, 2,59 y 2,4 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La tabla 5 muestra las características del espaciado entre los planos de la red designado por la letra d y se expresa en unidades Angström (Å) y la correspondiente intensidad relativa característica (muy débil, débil, medio, fuerte o muy fuerte) de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') obtenido en el Ejemplo 5.

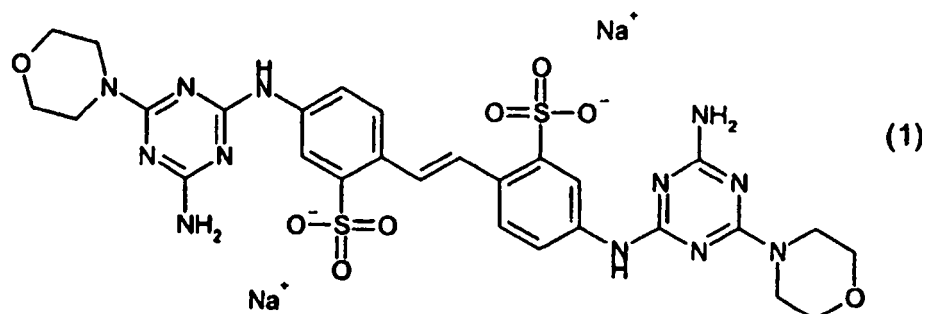
TABLA 5

Espaciado d (Å)	Intensidad re- lativa	Espaciado d (Å)	Intensidad re- lativa
10,1	f	3,37	f
9,5	md	3,24	md
5,96	m	3,19	md
5,62	f	3,06	d
5,05	d	2,84	md
4,77	d	2,76	d
4,38	d	2,70	md
4,21	m	2,59	d
3,97	d	2,52	md
3,89	d	2,45	md
3,72	m	2,4	d
3,55	mf		

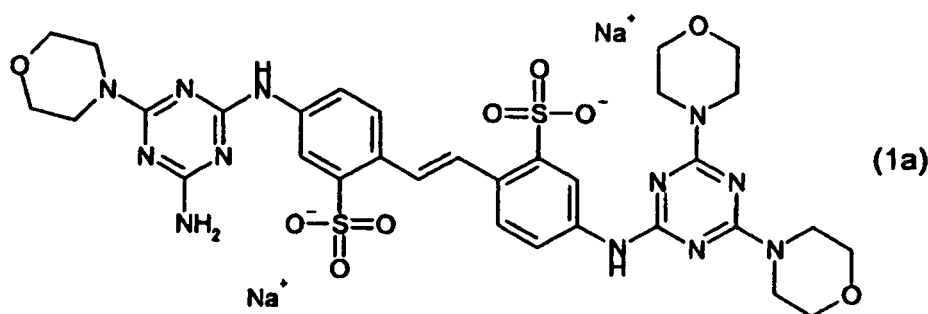
ES 2 315 636 T3

La Fig. 5 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1') obtenido en el Ejemplo 5.

La invención está relacionada también con una modificación cristalina de la mezcla que comprende (1)



y un compuesto (1a)



que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,0 y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua > 0%.

Específicamente, la nueva modificación cristalina de la mezcla con un contenido de agua $\geq 19\%$ se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,8, 11,0, 9,2, 7,3, 5,82, 4,48, 4,37, 4,05, 3,96, 3,88, 3,36, 2,95 y 2,56 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina de la mezcla con un contenido de agua $< 19\%$ y $\geq 17\%$ se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,5, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 7,0, 5,78, 5,56, 4,95, 4,75, 4,49, 4,04, 3,87 y 3,71 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina de la mezcla con un contenido de agua $< 17\%$ y $\geq 13\%$ se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 5,77, 5,51, 4,93, 3,86 y 3,65 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

Específicamente, la nueva modificación cristalina de la mezcla con un contenido de agua $< 13\%$ y $\geq 0\%$ que se caracteriza por picos en alrededor de 21,8, 11,5, 11,0, 9,0, 7,3 y 3,58 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La proporción molar de la mezcla del compuesto (1): compuesto (1a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 10:90.

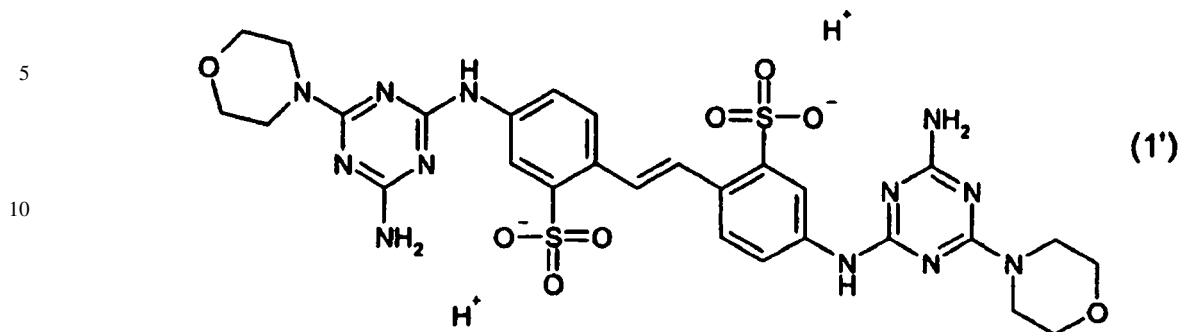
Preferiblemente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1): compuesto (1a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 30:70.

Más preferiblemente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1): compuesto (1a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 50:50.

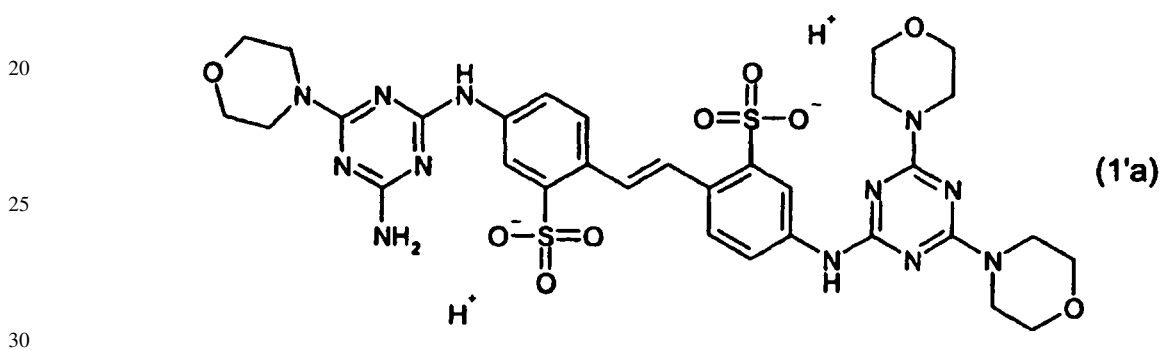
Especialmente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1): compuesto (1a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 90:10.

ES 2 315 636 T3

La invención está relacionada también con una modificación cristalina de la mezcla que comprende (1')



y un compuesto (1'a)



que se caracteriza por picos en alrededor de 10,1, 5,62, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua >0%.

35 Más específicamente, la nueva modificación cristalina de la mezcla del compuesto (1') y (1'a) se caracteriza por picos en alrededor de 10,1, 5,92, 5,62, 5,05, 4,77, 4,38, 4,21, 3,97, 3,89, 3,72, 3,55, 3,37, 3,06, 2,76, 2,59 y 2,4 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

La proporción molar de la mezcla del compuesto (1'): compuesto (1'a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 10:90.

40 Preferiblemente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1'): compuesto (1'a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 30:70.

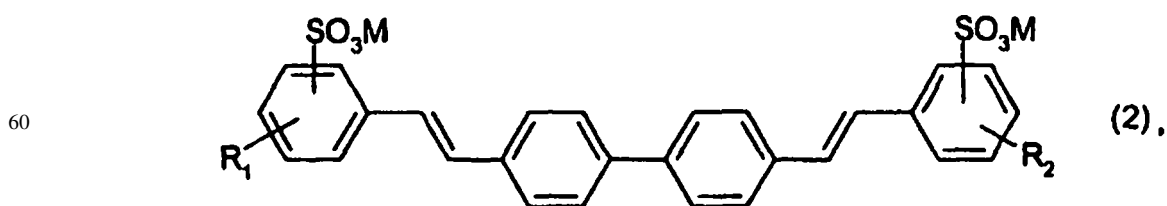
45 Más preferiblemente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1'): compuesto (1'a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 50:50.

Especialmente, la proporción molar de la mezcla del compuesto (1'): compuesto (1'a) está en un rango entre 99,99:0,01 y 90:10.

50 Otra realización de la presente invención también está relacionada con una mezcla que comprende

(a) la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y

55 (b) al menos un compuesto de fórmula (2)



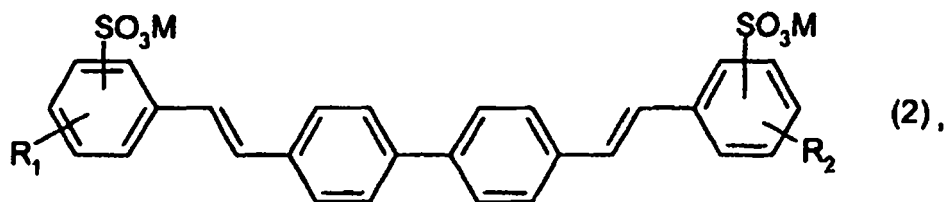
65 en el que R₁ y R₂, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o halógeno, y M es hidrógeno o un catión.

ES 2 315 636 T3

Otra realización de la presente invención también está relacionada con una mezcla que comprende

(a) la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y

(b) al menos un compuesto de fórmula (2)



en el que R_1 y R_2 , independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o halógeno, y M es hidrógeno o un catión.

El catión M preferiblemente es un átomo alcalino metálico, un átomo alcalinotérreo metálico, amonio o un catión formado a partir de una amina. Son preferibles Na, K, Ca, Mg, amonio, mono-, di-, tri- o tetra- alquilamonio C_1-C_4 , mono- di- o tri- hidroxialquilamonio C_2-C_4 o amonio que está di- o tri- sustituido con una mezcla de grupos alquilo C_1-C_4 y hidroxialquilo C_2-C_4 . Es altamente preferible el sodio.

Dentro del alcance de las anteriores definiciones, alquilo C_1-C_8 puede ser metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, sec. o t-butilo, o pentilo, hexilo, heptilo u octilo lineales o ramificados. Son preferibles los grupos alquilo C_1-C_4 .

Dentro del alcance de las anteriores definiciones, alcoxi C_1-C_8 puede ser metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec.-butoxi, terc.-butoxi, o grupos alcoxi superiores lineales o ramificados. Son preferibles los grupos alcoxi C_1-C_4 , especialmente metoxi o etoxi. Es altamente preferible metoxi.

El halógeno puede ser fluor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

Los compuestos de fórmula (2) son conocidos y pueden prepararse en analogía a procesos conocidos.

En las mezclas de compuestos con las fórmulas (1) o (1') y (2) la proporción molar de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o (1') al compuesto (2) está normalmente en el rango desde 0,1:99,9 a 99,9:0,1, preferiblemente de 1:99 a 99:1 y más preferiblemente de 5:95 a 95:5. Es altamente preferible la proporción molar desde 10:90 a 90:10, especialmente 20:80 a 80:20. La proporción molar más importante es la de 30:70 a 70:30, especialmente 40:60 a 60:40.

La modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y/o la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente son útiles como agentes blanqueadores fluorescentes para papel o material textil. Puede utilizarse por ejemplo en composiciones de detergentes.

Por lo tanto, otra realización de la presente invención está relacionada con la composición de detergente que comprende la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1).

Por lo tanto, otra realización de la presente invención está relacionada con la composición de detergente que comprende la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1').

Otra realización de la presente invención está relacionada con la composición de detergente que comprende una mezcla de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente.

Otra realización de la presente invención está relacionada con la composición que comprende una mezcla de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente.

ES 2 315 636 T3

Otra realización de la presente invención es una composición de detergente que comprende preferiblemente

i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

5 ii) 0-75% de un agente reforzante;

iii) 0-30% de un peróxido;

10 iv) 0-10% de un activador de peróxido; y

v) 0,001-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

15

Otra realización de la presente invención es una composición de detergente que comprende preferiblemente

i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

20 ii) 0-75% de un agente reforzante,

iii) 0-30% de un peróxido;

25 iv) 0-10% de un activador de peróxido; y

v) 0,001-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

30

Más preferiblemente la composición del detergente comprende

i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

35 ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,5-30% de un peróxido;

40 iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador; y

v) 0,01-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

45

Más preferiblemente la composición del detergente comprende

i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

50 ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,55-30% de un peróxido;

55 iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador; y

v) 0,01-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

60

Especialmente preferible es la composición del detergente que comprende

i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

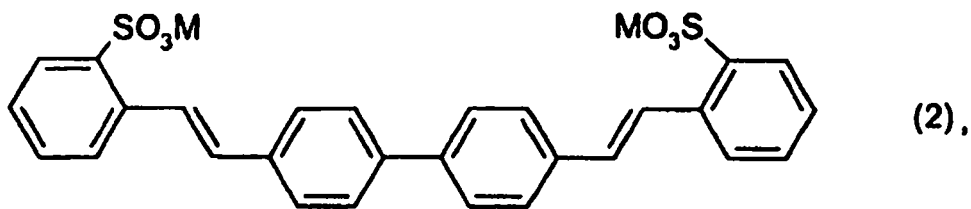
65 ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,5-30% de un peróxido;

ES 2 315 636 T3

iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador; y

v) 0,01-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y el compuesto de acuerdo con la fórmula (2a)



donde M es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, o amonio, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

Especialmente preferible es la composición del detergente que comprende

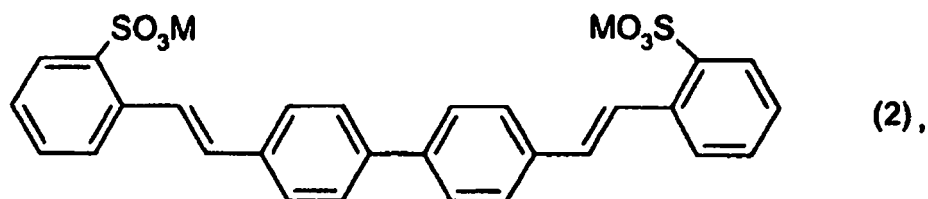
i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,5-30% de un peróxido;

iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador; y

v) 0,01-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y el compuesto de acuerdo con la fórmula (2a)



donde M es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, o amonio, cada uno por peso, basado en el peso total de la composición del detergente.

En general, la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y/o la modificación cristalina de fórmula (1') y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, es usado en una cantidad de 0,001-5%, especialmente en una cantidad de 0,01-5%. Es altamente preferible una cantidad de 0,05-5%, especialmente 0,05-2%.

En general, las cantidades dadas en porcentaje son entendidas como porcentaje dado por peso, basado en el peso total, a menos que se indique de otra manera.

El detergente puede formularse como un sólido, como un líquido acuoso que comprende, por ejemplo un porcentaje de agua entre 5-50%, preferiblemente 10-35% o como un detergente líquido no acuoso, conteniendo no más de un 5%, preferiblemente 0-1% peso de agua, y basado en una suspensión de un agente reforzante en un tensioactivo no iónico, como se describe, por ejemplo en GB-A-2158454.

El componente tensioactivo aniónico puede ser, por ejemplo, un sulfonato de alquilbenceno, un sulfato de alquilo, un sulfato de alquiléter, un sulfonato de olefina, un sulfonato de alcano, una sal de ácido graso, un carboxilato de alquilo o de alquénil éter o una sal de α -sulfo-ácido graso o un éster del mismo. Son preferibles los sulfonatos de alquilbenceno que tengan de 10 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, sulfatos de alquilo que tengan de 8 a 18 átomos de carbono, sulfatos de alquiléter que tengan de 8 a 18 átomos de carbono y sales de ácidos grasos derivadas de aceite de palma o sebo y tengan de 8 a 18 átomos de carbono. El número molar promedio del óxido de etileno añadido al sulfato de alquiléter es preferiblemente de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10. Las sales derivan preferiblemente de un metal alcalino como el sodio y el potasio, especialmente sodio. Los carboxilatos altamente preferibles son sarcosinatos metálico alcalino de fórmula $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ en la que R es alquilo o alquénilo con 9-17 átomos de carbono en el radical alquilo o alquénilo, R^1 es alquilo C_1-C_4 y M^1 es metal alcalino, especialmente sodio.

ES 2 315 636 T3

El componente tensioactivo no iónico puede ser, por ejemplo, etoxilatos de alcohol primarios o secundarios, especialmente los alcoholes etoxilados alifáticos C_8-C_{20} con un promedio de entre 1 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos etoxilados primarios y secundarios $C_{10}-C_{15}$ con un promedio de entre 1 y 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol, y polihidroxiamidas (glucamida).

La cantidad total de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico es preferiblemente del 5-50% en peso, preferiblemente 5-40% en peso y más preferiblemente 5-30% en peso. En estos tensioactivos es preferible que el límite inferior sea 10% en peso.

El componente reforzante puede ser un fosfato metálico alcalino, especialmente un tripolifosfato; un carbonato o bicarbonato, en particular las sales de sodio de los mismos; un silicato o disilicato; un aluminosilicato; un policarboxilato; un ácido policarboxílico; un fosfonato orgánico; o un poli(alquilenfosfonato) de aminoalquileo; o una mezcla de ellos.

Los silicatos preferibles son los silicatos de sodio en capas cristalinas de fórmula $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ o $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ en los que m es un número de 1,9 a 4 y p es de 0 a 20.

Los aluminosilicatos preferibles son los materiales sintéticos disponibles comercialmente designados como Zeolitas A, B, X y HS, o mezclas de las mismas. La Zeolita A es preferible.

Los policarboxilatos preferibles incluyen hidroxipolicarboxilatos, en particular citratos, poliácridatos y sus copolímeros con anhídrido maleico.

Los ácidos policarboxílicos preferibles incluyen ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetracético.

Los fosfonatos orgánicos o poli (alquilenfosfonatos) de aminoalquileo preferibles son etano 1-hidroxi difosfonatos metálicos alcalinos, nitrilo trimetilén fosfonatos, etilén diamino tetra metilén fosfonatos y dietilén triamino penta metilén fosfonatos.

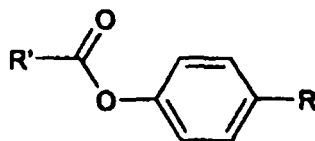
La cantidad de agentes reforzantes es preferiblemente 5-70% en peso, preferiblemente 5-60% en peso y más preferiblemente 10-60% en peso. Respecto a los agentes reforzantes se prefiere que el límite inferior sea del 15% en peso, especialmente del 20% en peso.

Los componentes peróxido adecuados incluyen, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la literatura y disponibles comercialmente que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo entre 5 y 95°C.

En particular, los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, monoperóxidos o poliperóxidos con cadenas alquilo de al menos 1, preferiblemente de 1 a 20, átomos de carbono; en particular son de interés los diperoxidicarboxilatos con entre 1 y 12 átomos de C, como los diperoxiperazelas, ácido peroxiacético, diperoxipersebacatos, diperoxifalatos, ácido ϵ -ftalimido peroxihexanoico y/o diperoxidodecanodioatos, especialmente sus correspondientes ácidos libres. Es preferible, sin embargo, utilizar peróxidos inorgánicos muy activos, como el persulfato, perborato y/o percarbonato. Por supuesto, también es posible utilizar mezclas de peróxidos orgánicos y/o inorgánicos.

La cantidad de peróxido es preferiblemente de 0,5-30% en peso, preferiblemente de 1-20% en peso y más preferiblemente de 1-15% en peso. En el caso de utilizar un peróxido, el límite inferior es preferiblemente del 2% en peso, especialmente del 5% en peso.

Los peróxidos, especialmente los peróxidos inorgánicos, se activan preferiblemente por la inclusión de un activador blanqueador. Son preferibles los compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos perbenzo-y/o peroxo-carboxílicos sustituidos o no sustituidos que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono. Los compuestos adecuados incluyen aquellos que llevan grupos O- y/o N-acilo con dicho número de átomos de carbono y/o grupos benzoílo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetilendiamina (TAED), glucourilos acilados, especialmente tetraacetilglucourilo (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetil-urea (DDU), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), compuestos de fórmula



en los que R es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en el que R' es alquilo (C_7-C_{15}) lineal o ramificado; también los activadores que se conocen por los nombres SNOBS, SLOBS, NOBS y DOBA,

ES 2 315 636 T3

alcoholes polihídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y sorbitol acetilado y manitol y derivados de azúcar acilado, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, y glucamina y gluonolactona opcionalmente N-alquiladas, acetiladas.

5 Las combinaciones de los activadores blanqueadores convencionales descritas en la Solicitud de Patente Alemana DE-A-44 43 177 también pueden utilizarse. Los compuestos nitrilo que forman ácidos peroxiimídicos con peróxidos también son adecuados como activadores blanqueadores. Son preferibles tetraacetiletilendiamina y sulfonato de nonoioxibenceno.

10 La cantidad de activador blanqueador es preferiblemente de 0-10% en peso, preferiblemente de 0-8% en peso. En caso de utilizarse un activador blanqueador, el límite inferior es preferiblemente de 0,5% en peso, especialmente de 1% en peso.

15 Los catalizadores blanqueadores que pueden añadirse incluyen, por ejemplo, precursores enzimáticos peróxido y/o complejos metálicos. Los complejos metálicos preferibles son los complejos de manganeso, cobalto o hierro tales como las ftalocianinas de manganeso o hierro o los complejos descritos en la PE-A-0509787. En caso de utilizarse un catalizador blanqueador, la cantidad es preferiblemente de 0,1-2% en peso.

20 Además, el detergente puede contener opcionalmente enzimas. Las enzimas pueden añadirse a los detergentes para la eliminación de las manchas. Las enzimas normalmente mejoran el funcionamiento sobre manchas que tienen una base proteica o de almidón, como las causadas por la sangre, leche, hierba o zumos de fruta. Las enzimas preferibles son las celulasas, proteasas, amilasas y lipasas. Las enzimas preferibles son las celulasas y proteasas, especialmente las proteasas. Las celulasas son enzimas que actúan sobre la celulosa y sus derivados y las hidrolizan en glucosa, celobiosa y celooligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y tienen el efecto de mitigar la aspereza al tacto. Ejemplos de enzimas que pueden utilizarse incluyen, pero de ningún se limitan a los siguientes:

Las proteasas que se proporcionan en US-B-6.242.405, columna 14, líneas 21 a 32;

30 Las lipasas que se proporcionan en US-B-6.242.405, columna 14, líneas 33 a 46;

Las amilasas que se proporcionan en US-B-6.242.405, columna 14, líneas 47 a 56; y

35 Las celulasas que se proporcionan en US-B-6.242.405, columna 14, líneas 57 a 64.

Las enzimas pueden estar presentes opcionalmente en el detergente. Cuando se utilizan, las enzimas normalmente están presentes en una cantidad del 0,01-5% en peso, preferiblemente del 0,05-5% y más preferiblemente del 0,1-4% en peso, basado en el peso total de detergente.

40 Los aditivos más preferibles para los detergentes según la invención son los polímeros que, durante el lavado de tejidos, inhiben la tinción causada por colorantes en el líquido de lavado y que se han liberado de los tejidos en las condiciones de lavado (agentes fijadores del colorante, inhibidores de transferencia del colorante). Tales polímeros son preferiblemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o N-óxidos de polivinilpiridina que pueden haber sido modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente aquellos que tienen un peso molecular en el rango de 5000 a 60000, más especialmente de 10000 a 50000. Tales polímeros normalmente se utilizan en una cantidad de entre 0,01 y 5%, preferiblemente entre 0,05 y 5% en peso, especialmente entre 0,1 y 2% en peso, en base al peso total del detergente. Los polímeros preferibles son los que se proporcionan en la WO-A-05/02865 (ver especialmente página 1, último párrafo y página 2, primer párrafo).

50 Los detergentes utilizados normalmente contendrán uno o más agentes auxiliares como los agentes para la suspensión de suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; sales para ajustar el pH, por ejemplo silicatos metálicos alcalinos o alcalinotérreos; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar las propiedades de secado por pulverización y granulado, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y también, cuando sea apropiado, agentes antiestáticos y suavizantes; tales como arcillas de esmectita; agentes fotoblanqueadores; pigmentos; y/o agentes intensificadores del color. Estos constituyentes deberían ser estables, por supuesto, en cualquier sistema blanqueador utilizado. Tales agentes auxiliares pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, entre 0,1 y 20% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 10% en peso, en particular entre 0,5 y 5% en peso, en base al peso total del detergente.

60 Las composiciones de detergente pueden adoptar una serie de formas físicas que incluyen formas en polvo, granulares, en pastilla y formas líquidas. Ejemplos de las mismas son los detergentes convencionales en polvo para uso industrial, detergentes y pastillas compacto o supercompacto para uso industrial, como detergente en pastillas para uso industrial. Una forma física importante es la llamada forma granular concentrada adaptada para ser añadida a la lavadora.

65 También son importantes los detergentes llamados compactos (o supercompactos). En el ámbito de la fabricación de detergentes, se ha desarrollado recientemente una tendencia hacia la producción de detergentes compactos que contienen cantidades crecientes de sustancia activa. Para minimizar los gastos energéticos durante el proceso de lavado, es necesario que los detergentes compactos funcionen eficientemente a temperaturas tan bajas como 40°C, o incluso a

ES 2 315 636 T3

temperatura ambiente, por ejemplo a 25°C. Tales detergentes normalmente contienen únicamente pequeñas cantidades de agentes de relleno o de procesado, como sulfato sódico o cloruro sódico. La cantidad de tales agentes de rellenos normalmente es de entre 0 y 10% en peso, preferiblemente de entre 0 y 5% en peso, en particular de entre 0 y 1% en peso, en base al peso total del detergente. Tales detergentes normalmente tienen una densidad de la mezcla 650-1000 g/l, preferiblemente 700-1000 g/l y especialmente 750-1000 g/l.

Los detergentes también pueden presentarse en forma de pastillas. Las características relevantes de las pastillas son su facilidad de dispensación y comodidad en la manipulación. Las pastillas son la forma más compacta de los detergentes sólidos y tienen una densidad de la mezcla, por ejemplo, entre 0,9 y 1,3 kg/litro. Para permitir la desintegración rápida de las pastillas de detergente de lavado, generalmente éstas contienen desintegrantes especiales:

- Efervescentes, como el carbonato/ hidrogenocarbonato/ ácido cítrico;
- agentes expansores como la celulosa, carboximetil celulosa y poli (N-vinilpirrolidona) entrecruzada;
- materiales de rápida disolución como el acetato de Na (K) o citrato de Na (K);
- recubrimiento rígido soluble en agua de rápida disolución como los ácidos dicarboxi.

Las pastillas también pueden contener combinaciones de alguno de los anteriores desintegrantes.

Los detergentes también puede formularse como un líquido acuoso que comprende el 5-50%, preferiblemente el 10-35% de agua o como un detergente líquido no acuoso, que contiene no más del 5%, preferiblemente el 0-1% en peso de agua. Las composiciones de detergentes líquidos no acuosos pueden contener otros solventes como transportadores. Son adecuados los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular ejemplificados por metanol, etanol, propanol, e isopropanol. Son preferibles los alcoholes monohídricos para solubilizar los tensioactivos, pero también pueden utilizarse polioles como los que contienen de 2 a alrededor de 6 átomos de carbono y de 2 a alrededor de 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerina, y 1,2-propanodiol). Las composiciones pueden contener entre el 5 y el 90%, típicamente del 10% al 50% de tales transportadores. Los detergentes pueden presentarse también como la denominada forma “de dosificación líquida unitaria”.

Este tratamiento con detergentes de los tejidos puede realizarse como un tratamiento doméstico en lavadoras normales.

Las fibras textiles tratadas pueden ser fibras naturales o sintéticas o mezclas de las mismas. Ejemplos de fibras naturales incluyen fibras vegetales como algodón, viscosa, hilo, rayón o lino, preferiblemente algodón y fibras animales como la lana, mohair, cachemir, angora y seda, preferiblemente lana. Las fibras sintéticas incluyen fibras de poliéster, poliamida y de poliacrilonitrilo. Las fibras textiles preferibles son las fibras de algodón, poliamida y lana, especialmente las fibras de algodón. Preferiblemente, las fibras textiles tratadas según el método de la presente invención tienen una densidad de menos de 200 g/m².

De acuerdo con este proceso normalmente se utiliza una cantidad de entre 0,01 y 3,0% en peso, especialmente entre 0,05 y 3,0% en peso, en base al peso del material de la fibra textil, de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y/o la modificación cristalina de fórmula (1') y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente.

El proceso normalmente se realiza en el rango de temperatura entre 5 y 100°C, especialmente entre 5 y 60°C. Es preferible un rango de temperatura entre 5 y 40°C, especialmente entre 5 y 35°C y más preferiblemente entre 5 y 30°C.

Las composiciones de detergentes aquí mencionadas preferiblemente se formularán de forma que, durante su uso en operaciones de lavado acuoso, el agua de lavado tendrá un pH entre alrededor de 6,5 y alrededor de 11, preferiblemente entre alrededor de 7,5 y 11. Los productos de lavado normalmente tienen un pH de 9-11. Las técnicas para controlar el pH dentro de los niveles de uso recomendado incluyen la utilización de tampones, bases, ácidos, etc., y son bien conocidas para los expertos en la materia.

Los métodos de lavado a máquina aquí mencionados normalmente comprenden el tratamiento de la ropa sucia con una solución de lavado acuosa en una lavadora con una cantidad efectiva disuelta o dispersado de una composición de detergente de lavado a máquina de acuerdo con la invención. Una cantidad efectiva de composición de detergente significa, por ejemplo, entre 20 g y 300 g de producto disuelto o dispersado en una solución de lavado de un volumen entre 5 y 85 litros, que son las dosificaciones de producto típicas y los volúmenes de solución de lavado comúnmente utilizados en los métodos de lavado a máquina convencionales. Son ejemplos.

- las lavadoras automáticas de carga superior, eje vertical, tipo U.S. que utilizan alrededor de 45 y 83 litros de agua en la cuba de lavado, un ciclo de lavado de entre alrededor de 10 y 14 minutos y una temperatura de agua de lavado de entre alrededor de 10 y 50°C;

ES 2 315 636 T3

- lavadoras automáticas de carga frontal, de eje horizontal, de tipo Europeo que utilizan alrededor de 8 a 15 litros de agua en la cuba de lavado, un ciclo de lavado de entre alrededor de 10 y 60 minutos y una temperatura de agua de lavado de entre alrededor de 30 y 95°C;
- 5 - lavadoras automáticas de carga superior, eje vertical, de tipo Japonés que utilizan alrededor de 26 a 52 litros de agua en la cuba de lavado, un ciclo de lavado de entre alrededor de 8 y 15 minutos y una temperatura de agua de lavado de entre alrededor de 5 y 25°C.
- 10 La proporción de líquido es preferiblemente de 1:4 a 1:40, especialmente de 1:4 a 1:15. Es altamente preferible una proporción de líquido de 1:4 a 1:10, especialmente de 1:5 a 1:9.
- Son preferibles las composiciones de detergentes que comprenden
- 15 i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;
- ii) 0-75% de un agente reforzante;
- 20 iii) 0-30% de un peróxido;
- iv) 0-10% de un activador de peróxido;
- v) 0,001-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente; y
- 25 vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.
- 30 Las composiciones de detergentes preferibles comprenden
- i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;
- 35 ii) 0-75% de un agente reforzante;
- iii) 0-30% de un peróxido;
- 40 iv) 0-10% de un activador de peróxido;
- v) 0,001-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente; y
- 45 vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.
- Son altamente preferibles las composiciones de detergentes que comprenden
- 50 i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;
- ii) 5-70% de un agente reforzante;
- 55 iii) 0,5-30% de un peróxido;
- iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador;
- v) 0,01-5% de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o una mezcla de la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente; y
- 60 vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.
- 65

ES 2 315 636 T3

Son altamente preferibles las composiciones de detergentes que comprenden

i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

5 ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,5-30% de un peróxido;

10 iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador;

v) 0,01-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente; y

15 iv) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.

Son especialmente preferibles las composiciones de detergentes que comprenden

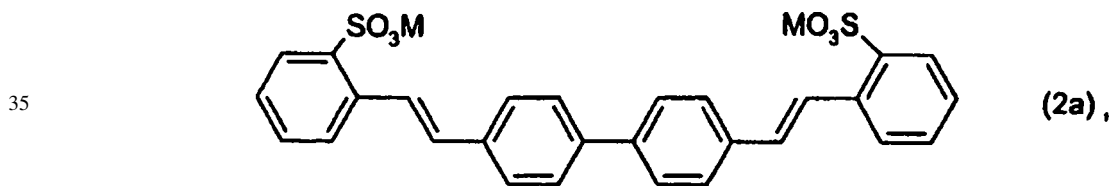
20 i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

ii) 5-70% de un agente reforzante;

25 iii) 0,5-30% de un peróxido;

iv) 0,5-10% de activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador;

30 v) 0,01-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y el compuesto de acuerdo con la fórmula (2a)



40 en la que M es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, o amonio; y

vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.

45 Son especialmente preferibles las composiciones de detergentes que comprenden

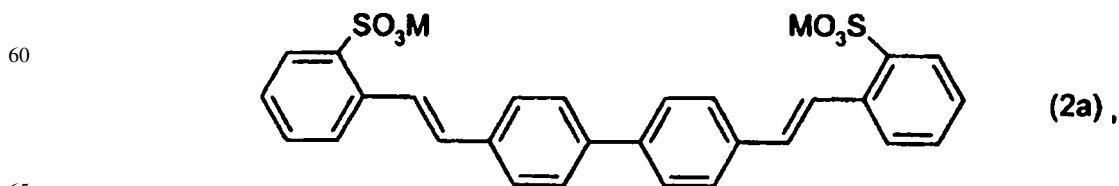
i) 5-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

50 ii) 5-70% de un agente reforzante;

iii) 0,5-30% de un peróxido;

iv) 0,5-10% de un activador de peróxido y/o 0,1-2% de un catalizador blanqueador;

55 v) 0,01-5% de la modificación cristalina de fórmula (1') o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y el compuesto de acuerdo con la fórmula (2a)



65 en la que M es hidrógeno, un metal alcalino o alcalino-térreo, o amonio; y

ES 2 315 636 T3

vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada del grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.

5 Es también objeto de la presente invención proporcionar un proceso para el tratamiento de lavado doméstico de un material de fibra textil en el que el material de fibra textil se pone en contacto con una solución acuosa de una composición de detergente de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y/o la modificación cristalina de fórmula (1') y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) y/o la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (2) como se han definido anteriormente, en el que la temperatura de la solución está entre 5°C y 40°C, preferiblemente entre 5°C y 30°C, durante el proceso.

15 Los compuestos y mezclas utilizados de acuerdo con la presente invención son particularmente ventajosos ya que muestran no sólo una capacidad blanqueadora extremadamente elevada, sino que, además, en muchos casos solubilidades en agua altamente deseables y también poseen un excelente aspecto blanco en estado sólido. Otra ventaja de la presente invención es que la composición de detergente proporciona un funcionamiento blanqueador y tacto del tejido mejorados. Además los compuestos y especialmente las mezclas muestran muy buenos resultados con respecto a las propiedades de agotamiento.

20 Los compuestos tienen la ventaja de ser también efectivos en presencia de donadores de cloruro activos, como por ejemplo, hipoclorito y pueden utilizarse sin una pérdida sustancial de los efectos en cubas de lavado con agentes de lavado no iónicos, por ejemplo poliglicol éteres de alquilfenol. Los compuestos y mezclas de compuestos también son estables en presencia de perboratos o perácidos y activadores, por ejemplo tetraacetilglucolurilo o ácido etilenodiaminotetraacético, tanto en agente de lavado en polvo como en cubas de lavado. Además, tienen una apariencia brillante a la luz del día.

30 Otra realización de la presente invención es un método para producir la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) y de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a), que se caracteriza por hacer reaccionar en un primer paso a 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en forma de sal sódica, carbonato de sodio, metiletilcetona y cloruro de cianuro a baja temperatura y a un pH entre 4 y 5; en un segundo paso se añade morfolino y el pH aumenta hasta entre 8,5 y 9,5 y la temperatura se aumenta a una temperatura superior (60°C-110°C) y en un tercer paso la solución de reacción se enfría a una temperatura inferior (10-15°C) y la precipitación obtenida de la nueva modificación cristalina de fórmula (1) se recoge por filtración y se lava mediante procesos convencionales.

35 Otra realización de la presente invención es un método para producir la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') y de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a), que se caracteriza por hacer reaccionar en un primer paso 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en su forma de sal sódica, carbonato de sodio, metiletilcetona y cloruro de cianuro a baja temperatura y a un pH entre 4 y 5; en un segundo paso se añade morfolino y el pH se aumenta hasta entre 8,5 y 9,5 y la temperatura se aumenta a una temperatura superior (60°C-40 110°C), mientras se añade un ácido, como HCl hasta que se alcanza un pH de 4 y en un tercer paso la solución de reacción se enfría a una temperatura inferior (10-15°C) y el precipitado obtenida de la nueva modificación cristalina de fórmula (1') se recoge por filtración y se lava mediante procesos convencionales.

45 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención; las partes y porcentajes son en peso, a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

50 Una solución que consiste en 400 ml de agua, 45 g de 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en su forma de sal sódica y 11,5 g de carbonato sódico se añade a una mezcla que consiste en 260 g de metiletilcetona, 225 g de hielo y 45 g de cloruro de cianuro. Durante la adición, la temperatura de reacción se mantiene por debajo de 10°C mediante enfriamiento externo y el pH se mantiene entre 4,5 y 5 mediante la adición de 3 g de carbonato sódico en 20 ml de agua. Después se añaden 28,6 ml de una solución de amonio al 25% y el valor de pH se ajusta entre 9,0 y 9,2 mediante la adición de 6,8 g de hidróxido sódico en 35 g de agua. Después, la solución de reacción se agita durante 1 h a 45°C. 55 Luego se añaden 23 g de morfolino y la solución de reacción se calienta hasta 70°C. Simultáneamente, el pH se ajusta a un valor entre 8,8 y 9,2 mediante la adición de 12,5 g de hidróxido sódico en 70 g de agua. La solución de reacción se agita durante 2 h a 70°C.

60 Después, la solución de reacción se calienta hasta 98°C mientras se obtienen por destilación 320 ml de una mezcla de metiletilcetona y agua. La solución de reacción restante se enfría a 20°C, se agita durante 4 h y el precipitado se recoge por filtración.

65 Se añaden 50 g de agua a 100 g de la pasta de filtrado obtenida y se agita la suspensión. Después la suspensión se seca por pulverización hasta conseguir un polvo con un contenido en agua de alrededor del 13%. Se añaden 54 g de agua a 46 g del polvo obtenido. Se obtiene una suspensión ligeramente fluida.

ES 2 315 636 T3

Ejemplo 2

La síntesis del ejemplo 1 se repite. Con la excepción que la pasta filtrada obtenida se seca al vacío a alrededor de 70°C hasta un contenido en agua de alrededor del 18,7%.

Ejemplo 3

La síntesis del ejemplo 1 se repite. Con la excepción que la pasta filtrada obtenida se seca en un secador infrarrojo hasta un contenido en agua de alrededor del 13,8%.

Ejemplo 4

La síntesis del ejemplo 1 se repite. Con la excepción que la pasta filtrada obtenida se seca en un secador infrarrojo hasta un contenido en agua de alrededor del 5,2%.

Ejemplo 5

Una solución que consiste en 400 ml de agua, 45 g de 4,4'-diaminoestilben-2,2'-didulfónico en su forma de sal sódica y 11,5 g de carbonato de sodio se añade a una mezcla que consiste en 260 g de metiletilcetona, 225 g de hielo y 45 g de cloruro de cianuro. Durante la adición, la temperatura de reacción se mantiene por debajo de 10°C mediante enfriamiento externo y el pH se mantiene entre 4,5 y 5 mediante la adición de 3 g de carbonato de sodio en 20 ml de agua. Después se añaden 28,6 ml de una solución de amonio al 25% y el valor de pH se ajusta entre 9,0 y 9,2 mediante la adición de 6,8 g de hidróxido sódico en 35 g de agua. Después, la solución de reacción se agita durante 1 h a 45°C. Luego se añaden 23 g de morfolino y la solución de reacción se calienta a 70°C. Simultáneamente, el pH se ajusta hasta un valor entre 8,8 y 9,2 mediante la adición de 12,5 g de hidróxido sódico en 70 g de agua. La solución de reacción se agita durante 2 h a 70°C.

Luego se añade HCl (32%) a 70°C hasta que se obtiene un pH de 4. Luego la mezcla de la reacción se calienta hasta 98°C mientras se obtienen por destilación 320 ml de una mezcla de metiletilcetona y agua. La mezcla de reacción restante se enfría hasta 20°C, se agita durante 4 h y el precipitado se recoge por filtración y se purifica por ultrafiltración.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1. muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 1. La nueva modificación cristalina se ha analizado mediante la difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder Diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada que mide la fase usando radiación de CuK_α . Las condiciones experimentales se han mencionado anteriormente.

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 2. La nueva modificación cristalina se ha analizado mediante difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder Diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada que mide la fase usando radiación CuK_α . Las condiciones experimentales se han mencionado anteriormente.

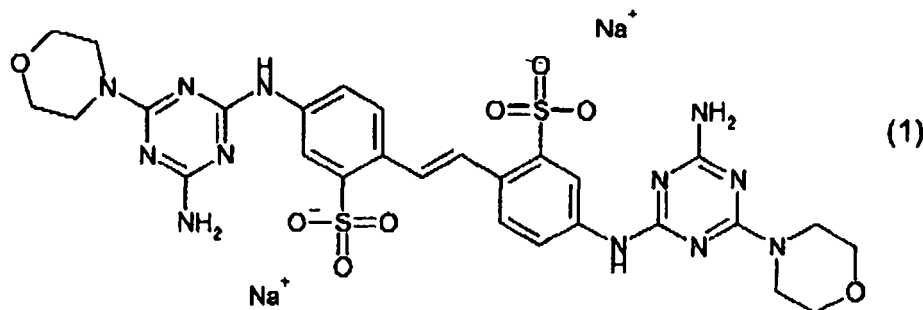
La Fig. 3 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 3. La nueva modificación cristalina se ha analizado mediante difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder Diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada que mide la fase usando radiación CuK_α . Las condiciones experimentales se han mencionado anteriormente.

La Fig. 4 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 4. La nueva modificación cristalina se ha analizado mediante difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada que mide la fase usando radiación CuK_α . Las condiciones experimentales se han mencionado anteriormente.

La Fig. 5 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1') obtenido en el Ejemplo 4. La nueva modificación cristalina se ha analizado mediante difracción de rayos X en una muestra en polvo de la nueva modificación cristalina en el instrumento X'Pert Powder diffractometer PANalytical dentro de una plataforma de medida Anton Paar cerrada que mide la fase usando radiación CuK_α . Las condiciones experimentales se han mencionado anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1)



20 que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,0 y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua >0%.

2. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de agua $\geq 19\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 5,82, 4,37, 4,05, 3,96, 3,88, 3,36, 3,1, 3,04, 2,95, 2,8, 2,56 y 2,32 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

25

3. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de agua <19% y $\geq 17\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,0, 9,2, 7,30, 5,78 y 3,87 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

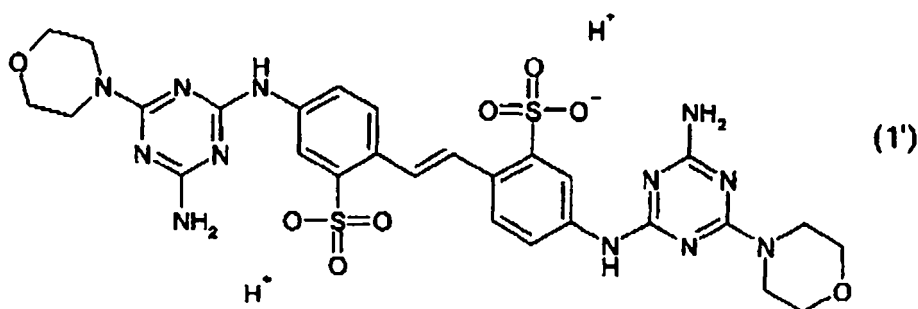
30

4. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de agua <17% y $\geq 13\%$, que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,0, 7,30, 5,77, 5,51, 4,93 y 3,65 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

35 5. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de agua <13% y >0%, que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,0, 9,0 y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

6. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1')

40

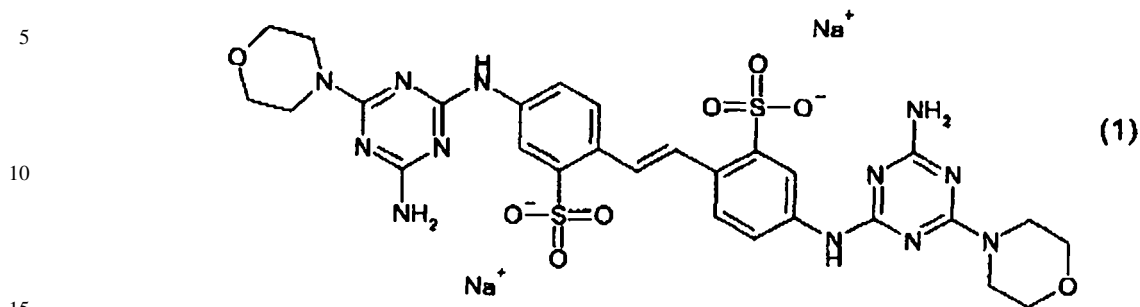


55 que se **caracteriza** por picos en alrededor de 10,1, 5,62, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua >0%.

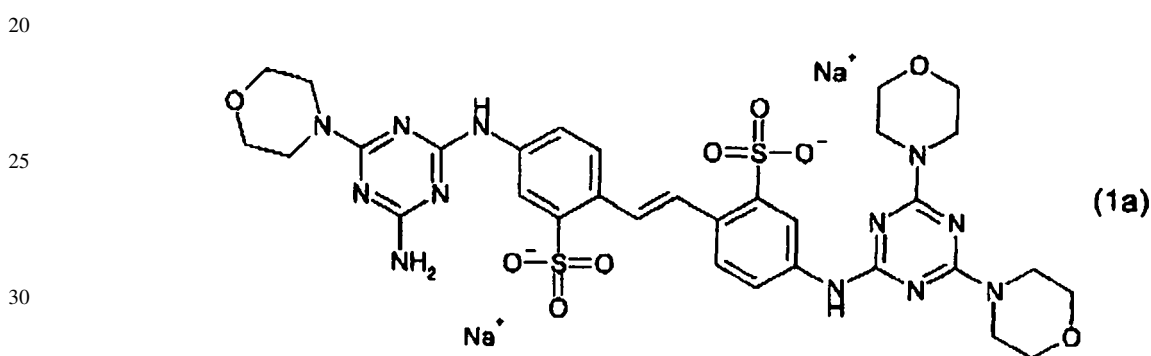
60 7. Una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') de acuerdo con la reivindicación 6 que se **caracteriza** por picos en alrededor de 10,1, 5,92, 5,62, 4,21, 3,72, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

65

8. Una modificación cristalina de la mezcla comprendida por un compuesto de fórmula (1)



y un compuesto de fórmula (1a)



35 que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,0 y 7,3 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua >0%.

40 9. Una modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8 con un contenido de agua $\geq 19\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,8, 11,0, 9,2, 7,3, 5,82, 4,48, 4,37, 4,05, 3,95, 3,88, 3,36, 2,95 y 2,56 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

45 10. Una modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8 con un contenido de agua < 19% y $\geq 17\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,7, 11,5, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 7,0, 5,78, 5,56, 4,95, 4,75, 4,49, 4,04, 3,87 y 3,71 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

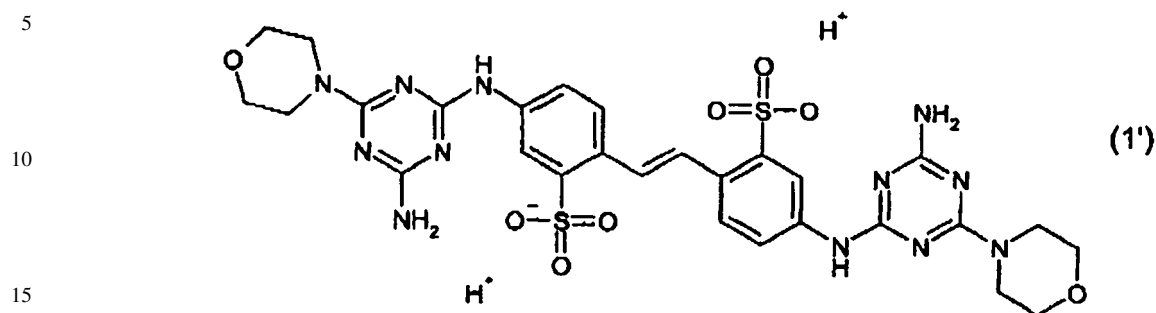
50 11. Una modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8 con un contenido de agua < 17% y $\geq 13\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,6, 11,0, 9,2, 7,3, 7,2, 5,77, 5,51, 4,93, 3,86 y 3,65 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

55 12. Una modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8 con un contenido de agua < 13% y $\geq 0\%$ que se **caracteriza** por picos en alrededor de 21,8, 11,5, 11,0, 9,0, 7,3 y 3,58 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

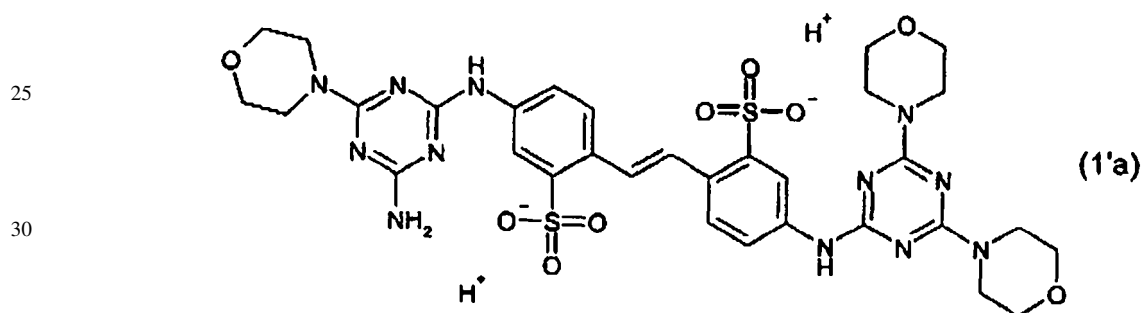
60 13. Una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 8-12, que se **caracteriza** por una proporción molar entre el compuesto (1) y el compuesto (1a) en el rango de 99,99:0,01 a 10:90.

65 14. Una mezcla de acuerdo con la reivindicación 8-12, que se **caracteriza** por una proporción molar entre el compuesto (1) y el compuesto (1a) en el rango de 99,99:0,01 a 90:10.

15. Una modificación cristalina de la mezcla que comprende un compuesto de fórmula (1')



y un compuesto de fórmula (1'a)



que se **caracteriza** por picos en alrededor de 10,9, 5,62, 3,55 y 3,37 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo con un contenido de agua >0%.

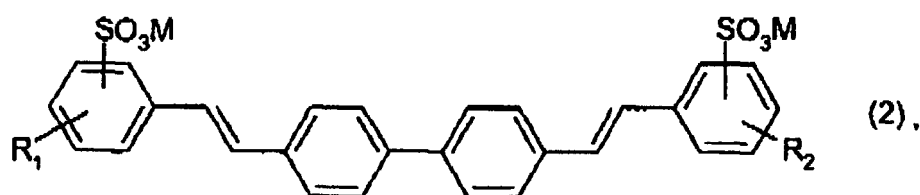
16. Una modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 15 que se **caracteriza** por picos en alrededor de 10,1, 5,92, 5,62, 5,05, 4,77, 4,38, 4,21, 3,97, 3,89, 3,72, 3,55, 3,37, 3,06, 2,76, 2,59 y 2,4 unidades de espaciado d en su patrón de difracción de rayos X en polvo.

17. Una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 15-16, que se **caracteriza** por una proporción molar entre el compuesto (1') y el compuesto (1'a) en el rango de 99,99:0,01 a 10:90.

18. Una mezcla de acuerdo con la reivindicación 15-16, que se **caracteriza** por una proporción molar entre el compuesto (1') y el compuesto (1'a) en el rango de 99,99:0,01 a 90:10.

19. Una mezcla que comprende

(a) la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) como se ha definido en las reivindicaciones 1-5 y/o la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 8-14 y

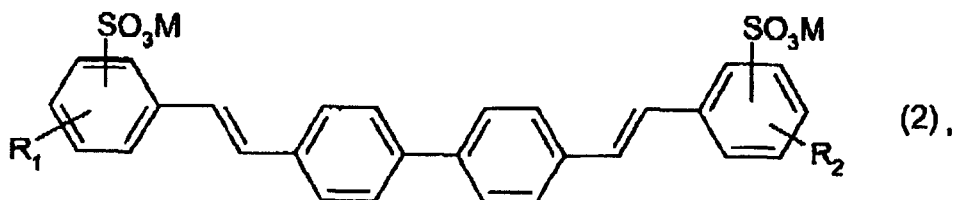


65 en la que R₁ y R₂ independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o halógeno, y M es hidrógeno o un catión.

ES 2 315 636 T3

20. Una mezcla que comprende

(b) la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') como se ha definido en las reivindicaciones 6-7 y/o la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 15-18 y



15 en la que R_1 y R_2 , independientemente el uno del otro, son hidrógeno, alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 o halógeno, y M es hidrógeno o un catión.

21. Una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 19 y 20, en la que R_1 y R_2 son hidrógeno y M es hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, o amonio.

22. La utilización de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1-5 como agente blanqueador fluorescente.

23. La utilización de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') de acuerdo con las reivindicaciones 6-7 como agente blanqueador fluorescente.

24. La utilización de la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 8-14 como agente blanqueador fluorescente.

25. La utilización de la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 15-18 como agente blanqueador fluorescente.

26. La utilización de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 19-21 como agente blanqueador fluorescente.

27. Una composición de detergente que comprende la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1-5.

28. Una composición de detergente que comprende la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 6-7.

29. Una composición de detergente que comprende la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 8-14.

30. Una composición de detergente que comprende la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 15-18.

31. Una composición de detergente que comprende la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 19-21.

32. Una composición detergente que comprende

i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

ii) 0-75% de un agente reforzante;

iii) 0-30% de un peróxido;

iv) 0-10% de un activador peróxido; y

v) 0,001-5% de la modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 1-5 o que comprende la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8-14 o una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 19-21, en peso, en base al peso total de la composición del detergente.

33. Una composición detergente que comprende

i) 1-70% de un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico;

ii) 0-75% de un agente reforzante;

ES 2 315 636 T3

iii) 0-30% de un peróxido;

iv) 0-10% de un activador peróxido; y

5 v) 0,001-5% de una modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) de acuerdo con las reivindicaciones 6-7 o que comprende la modificación cristalina de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 15-18, en peso, en base al peso total de la composición del detergente.

34. Una composición detergente de acuerdo con las reivindicaciones 32 y 33 que comprende

10

vi) 0,05-5% de al menos una enzima seleccionada de entre el grupo que consiste en celulasa, proteasa, amilasa y lipasa, especialmente proteasa.

15

35. Un método para producir la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1) como se ha definido en las reivindicaciones 1-5 o de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) como se han definido en las reivindicaciones 8-14, que se **caracteriza** por reaccionar en un primer paso a 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico en su forma de sal sódica, carbonato sódico, metiletilcetona y cloruro de cianuro a baja temperatura y a un pH de entre 4 y 5; en un segundo paso se añade el morfolino y el pH se aumenta hasta entre 8,5 y 9,5 y la temperatura se aumenta a una temperatura superior (60°C-110°C) y en un tercer paso la solución de reacción se enfría a una temperatura inferior (10-15°C) y el precipitado obtenido de la modificación cristalina de fórmula (1) o de la modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1) y el compuesto de fórmula (1a) se recoge por filtración y se lava mediante procesos convencionales.

20

25

36. Un método para producir la nueva modificación cristalina del compuesto de fórmula (1') como se ha definido en las reivindicaciones 6-7 o de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) como se ha definido en las reivindicaciones 15-18, que se **caracteriza** por hacer reaccionar en un primer paso 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico en su forma de sal sódica, carbonato sódico, metiletilcetona y cloruro de cianuro a baja temperatura a un pH de entre 4 y 5; en un segundo paso se añade morfolino y el pH se aumenta a entre 8,5 y 9,5 y la temperatura se aumenta a una temperatura superior (60°C-110°C), mientras se añade un ácido, como el HCl, hasta que se alcance un pH de 4 y la solución de reacción se enfría a una temperatura inferior (10-15°C) y el precipitado obtenido de la modificación cristalina de fórmula (1') o de la nueva modificación cristalina de la mezcla del compuesto de fórmula (1') y el compuesto de fórmula (1'a) se recoge por filtración y se lava mediante procesos convencionales.

30

35

40

45

50

55

60

65

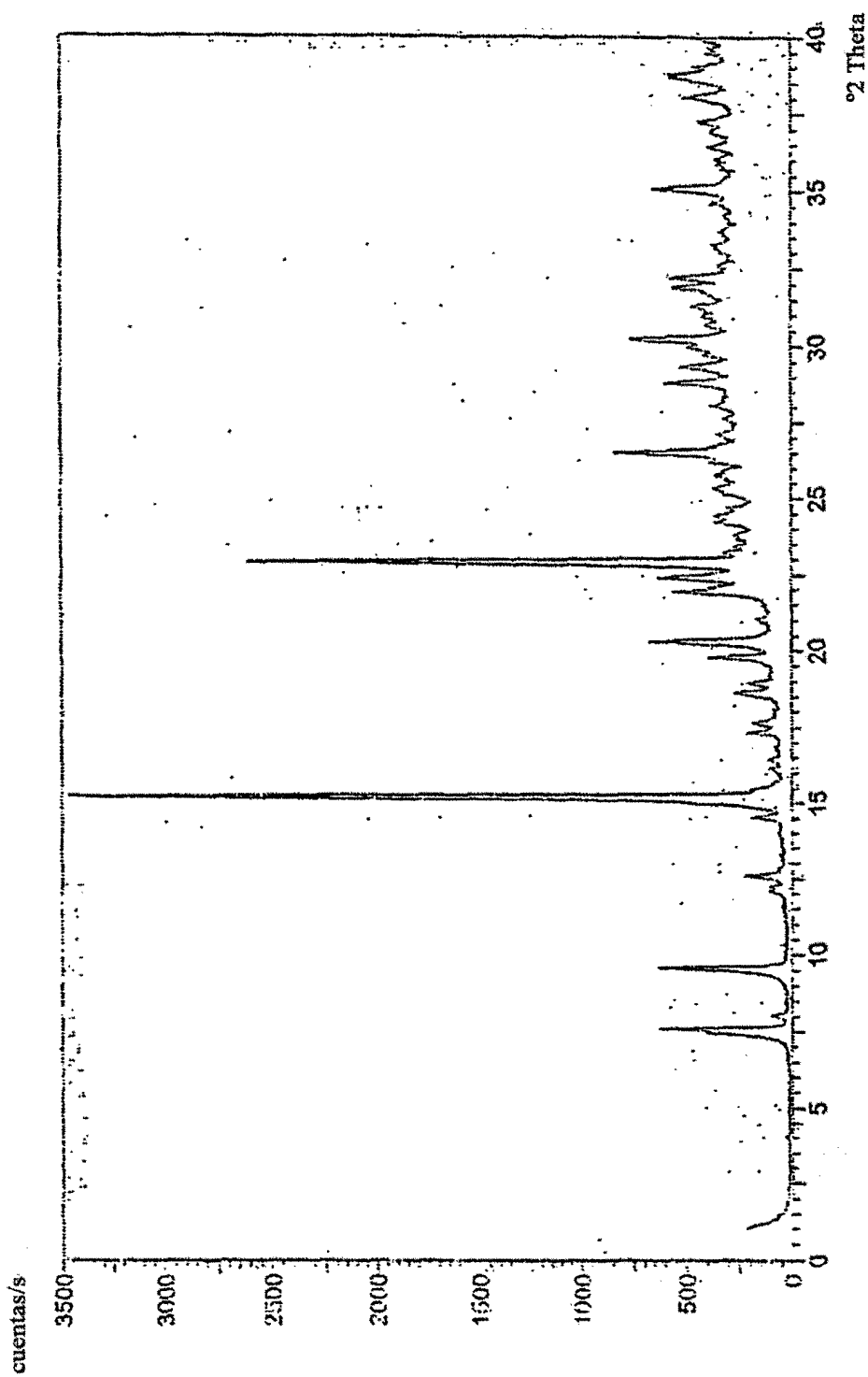


Fig. 1: muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 1.

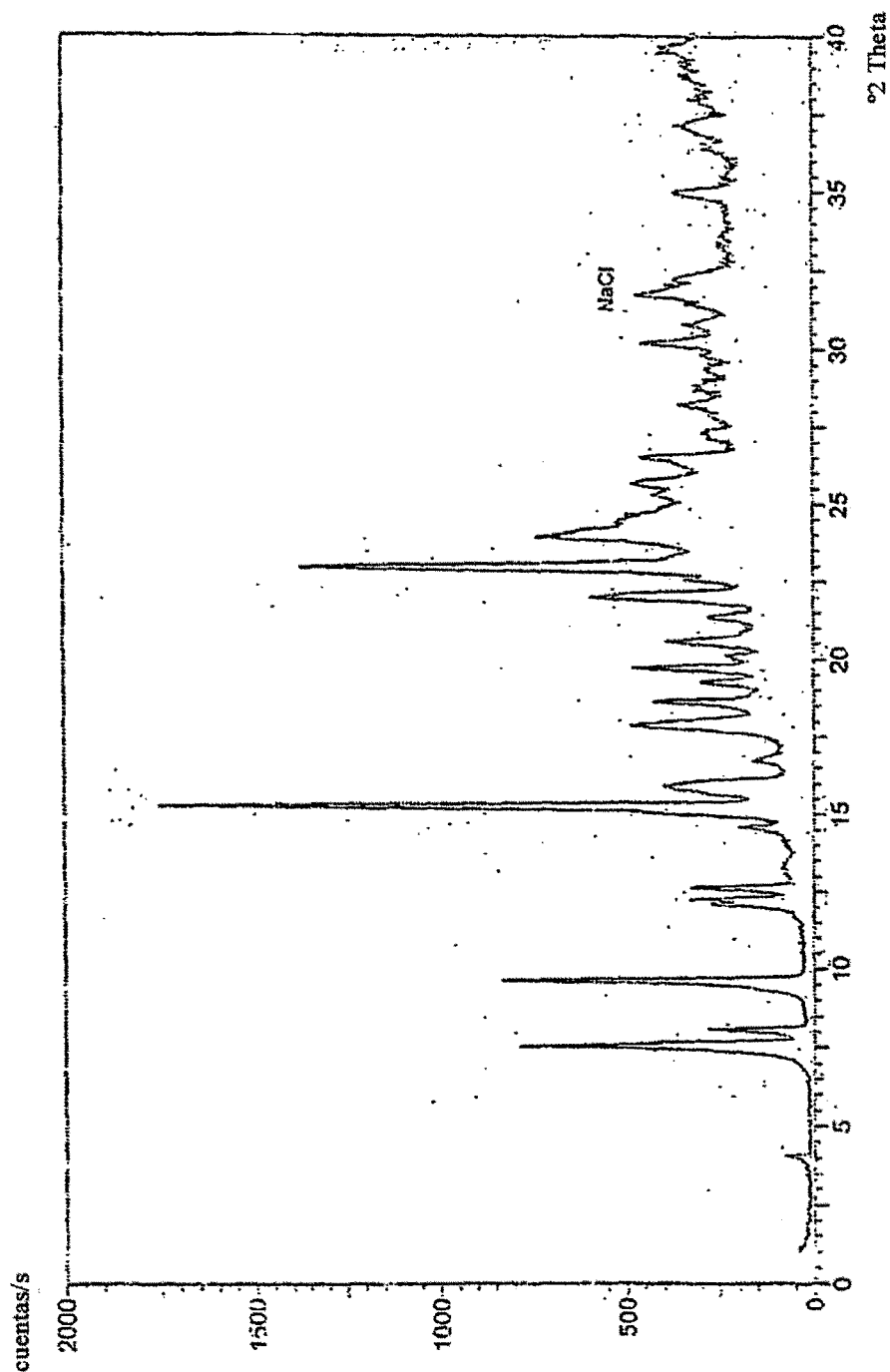


Fig. 2: muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 2.

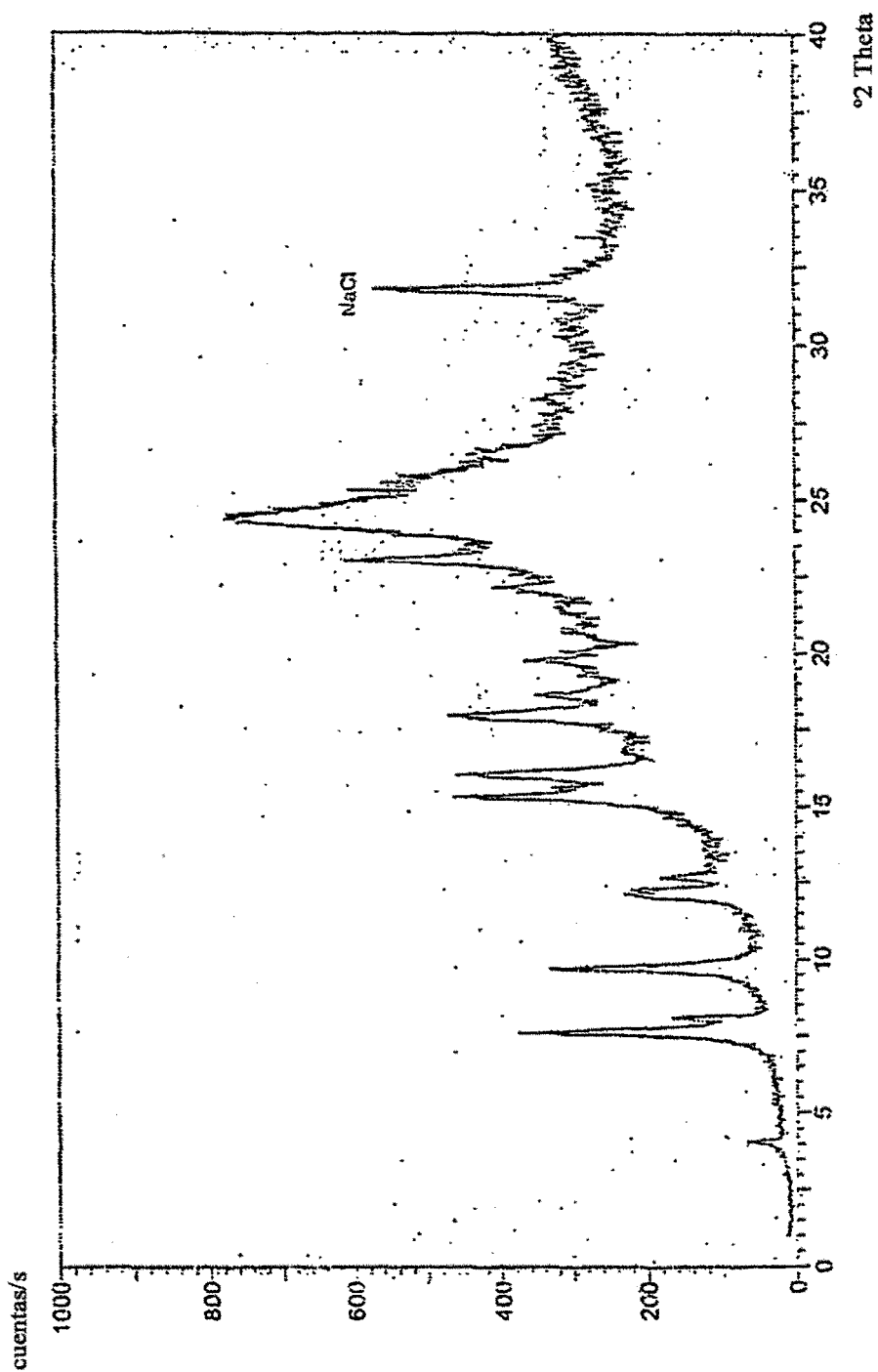


Fig. 3: muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 3.

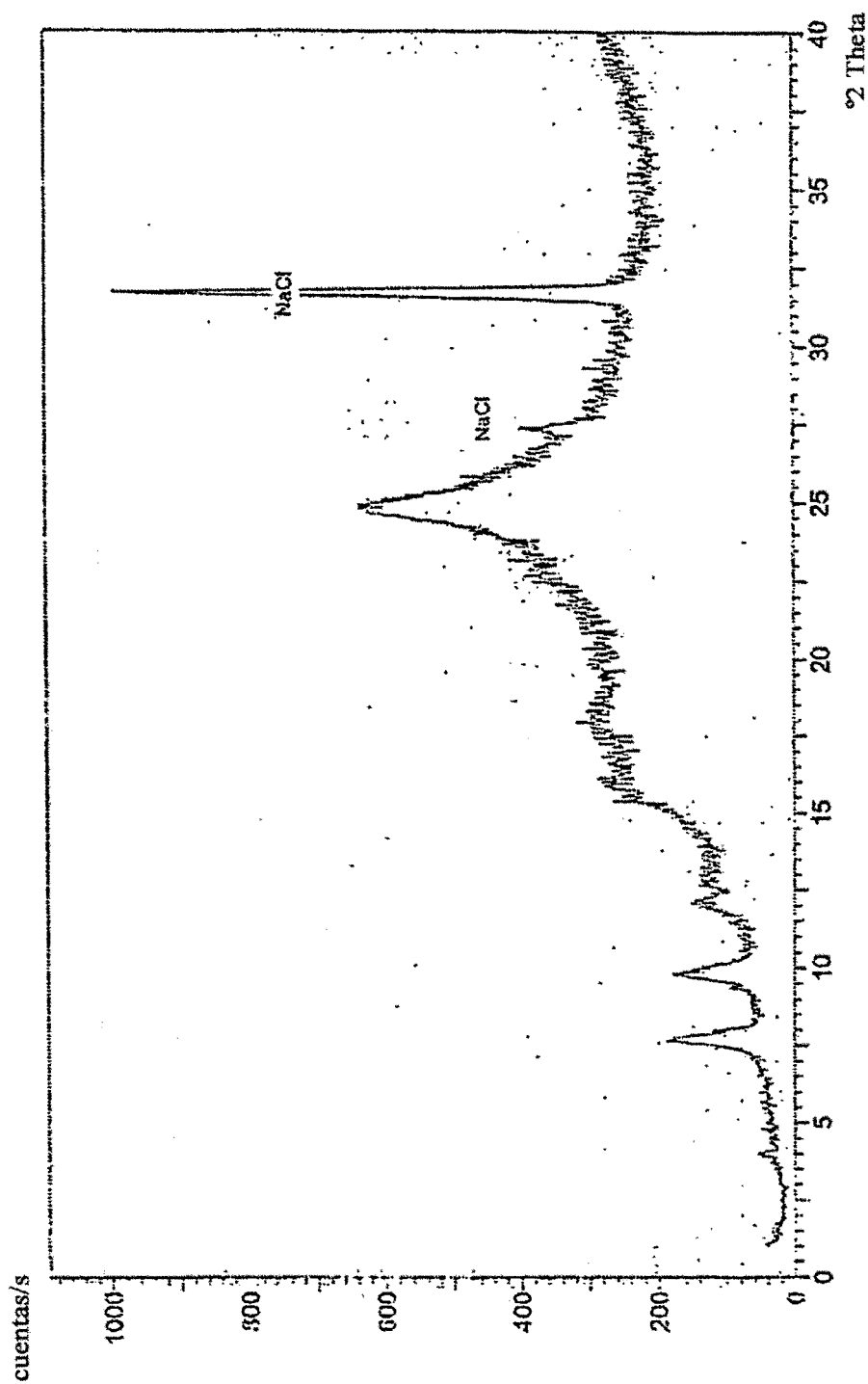


Fig. 4: muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 4.

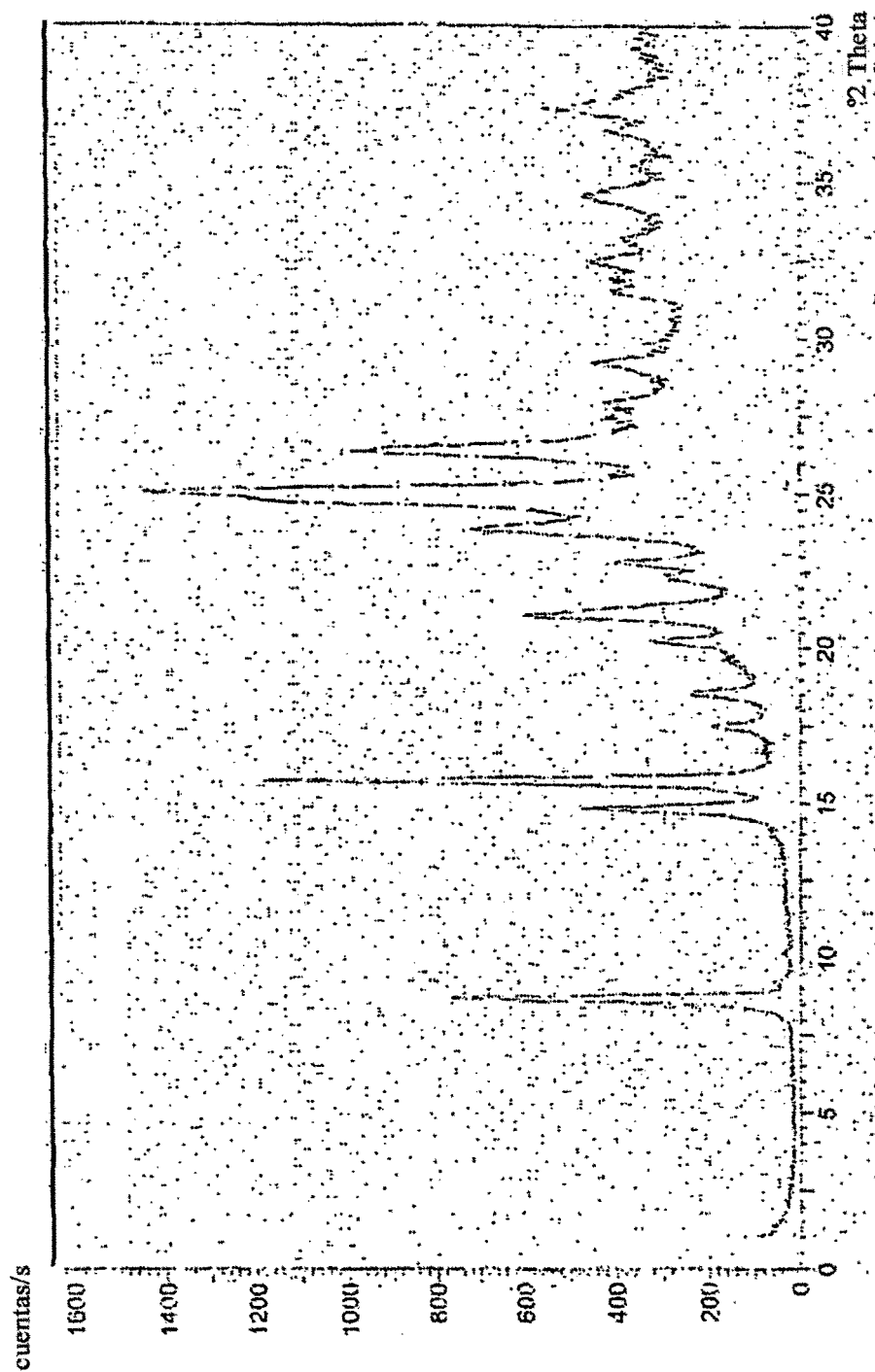


Fig. 5: muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo del compuesto de fórmula (1) obtenido en el Ejemplo 5.