



PI 04160878
PI 04160878

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0416087-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0416087-8

(22) Data do Depósito: 15/10/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 02/06/2005

(51) Classificação Internacional: C11D 3/39

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2003 GB 0325430.7

(54) Título: COMPOSIÇÃO ALVEJANTE

(73) Titular: UNILEVER N.V., Companhia Holandesa. Endereço: Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam, Holanda (NL).

(72) Inventor: RONALD HAGE; JOACHIM LIENKE; PATRICIA VEERMAN-PETERSEN

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 07/07/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 7 de Julho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



“COMPOSIÇÃO ALVEJANTE”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a uma classe de ligando ou complexo do mesmo utilizável como catalisadores para substratos cataliticamente alvejantes.

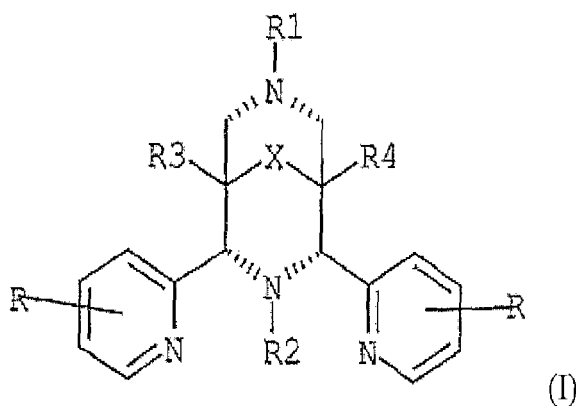
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O uso de catalisadores alvejantes para a remoção de manchas foi desenvolvidos em anos recentes.

A busca para novas classes de compostos que são apropriados como catalisadores de peroxila é constante.

Vários compostos [3.3.1] biciclo e complexos dos mesmos são discutidos na literatura, ver por exemplo: Comba P. et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1998, (23) 3997 - 4001; Börzel et al., Chem. Eur. J. 1999, 5, n.º 6, 1716 a 1721 e review por P. Comba in Coordenação Chemistry Reviews 2000, 200 - 202, 217 a 245, intitulado "Coordenation compounds in the Entactic State". Estes compostos são discutidos em termos de suas propriedades físicas.

WO 0060045, para Proctor and Gamble, descreve um sistema alvejante compreendendo: a) de cerca de 1 ppb, em peso de um catalisador de metal de transição compreendendo: i) um metal de transição; ii) um ligando tendo a fórmula (I):



15

em que cada R é independentemente hidrogênio, hidroxila,

alquila C1-C4, e misturas dos mesmos; R1 é alquila C1-C4, arila C6-C10, e misturas dos mesmos; R2 é alquila C1-C4, arila C6-C10, e misturas dos mesmos; R3 e R4 são cada independentemente hidrogênio, alquila C1-C8, hidroxialquila C1-C8, $-(CH_2)_xCO_2R_5$ em que R5 é alquila C1-C4, x é de 0 a 5 4, e misturas dos mesmos; X é carbonila, $-C(R_6)_2-$ em que cada R6 é independentemente hidrogênio,

hidroxila, alquila C1-C4, e misturas dos mesmos; b) opcionalmente uma fonte de peróxido de hidrogênio; e c) o restante, veículos e ingredientes adjuntos. No entanto, o ensinamento de 10 WO0060045 limita os substituintes nos nitrogênios (posições 3 e 7) de bicicloestrutura em grupos de carbono homoaromáticos, ou seja alquila e arila.

WO 0248310, para Unilever, em contraste com WO 0060045 descreve os compostos tendo uma estrutura de núcleo similar mas com a 15 exigência de que pelo menos um dentre R1 e R2 é um grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição.

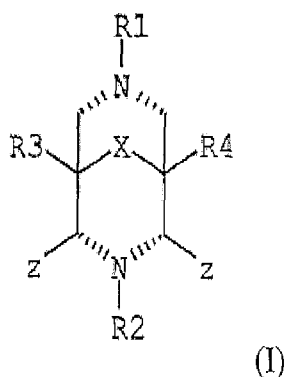
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O pedido anterior dos requerentes depositado WO 0248301, depositado em 15 de novembro de 2002, que reivindica prioridade de 20 GB0030673,8, depositado em 15 de dezembro de 2000, descreve o uso de vários compostos de bispidon. Com referência à estrutura acima, WO 0248301 ensina que se tem uma vantagem ao ter pelo menos um dentre R1 e R2 como grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição. Os requerentes agora verificaram que tendo pelo menos um 25 dentre R1 e R2 como uma cadeia alquila C8-C22 outras vantagens podem ser obtidas.

A presente invenção provê uma composição alvejante compreendendo:

a) um ligando de monômero, L, ou um catalisador de metal de

transição do mesmo de um ligando tendo a fórmula (I):



em que R1 e R2 podem ser selecionados dentre o grupo consistindo de:

um grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em
5 um metal de transição;

uma alquila C1-C22 opcionalmente substituída;

uma arila C6-C10;

uma alquila C1-C4-arila-C6-C10; e,

em que pelo menos um dentre R1 e R2 é um grupo
10 hidrocarboneto não aromático, o grupo hidrocarboneto não aromático sendo uma cadeia alquila C8-C22;

R3 e R4 são independentemente selecionados dentre: hidrogênio, alquila C1-C4, fenila, grupos de retirada de elétrons e produtos reduzidos e derivados dos mesmos;

15 X é selecionado dentre: C=O, um derivado cetal de C=O, um tiocetal de derivado de C=O, e $-[C(R_6)_2]_y-$ em que y toma um valor 0 ou 1; cada R6 é independentemente selecionado dentre hidrogênio, hidroxila, alquila-O-C1-C24, O-benzila, alquila O-(C=O)-C1-C24, e alquila C1-C24;

os grupos z são os mesmos grupos monocíclicos ou dicíclicos
20 heteroaromáticos N-doadores da forma:



em que R é alquila-C0-C4, e,

b) o restante, veículos e ingredientes adjuntos, junto com pelo menos 2% em peso/peso de um alvejante de peroxigênio ou fonte do mesmo.

5 Prefere-se mais que o alvejante de peroxigênio ou fonte do mesmo seja diferente do que de um hidroperóxido de alquila. É particularmente preferido que a composição alvejante compreenda perborato de sódio tetraidratado, perborato de sódio monoidratado ou percarbonato de sódio na faixa de cerca de 2 - 35% em peso/peso, preferivelmente de 5 - 25% em peso/peso.

10 Em um segundo aspecto, a presente invenção provê uma composição alvejante compreendendo, em um meio aquoso, o ligando biciclo da fórmula geral (I) que forma um complexo com um metal de transição, o alvejamento catalisante complexo de um substrato, em que o meio aquoso contém um peróxido diferente de um peróxido de alquila. Prefere-se que o
15 meio tenha um valor pH na faixa de pH 6 a 12 e mais preferivelmente de pH 8 a 11.

Catalisadores da presente invenção podem ser incorporados em uma composição junto com uma espécie peroxila ou fonte da mesma. Para uma discussão de faixas aceitáveis de uma espécie de peroxila ou
20 fonte da mesma e outro adjuvantes que podem estar presentes, o leitor é dirigido à patente US 6 022 490, cujos conteúdos são incorporados por referência.

A presente invenção se estende a um método de alvejamento de um substrato compreendendo a aplicação ao substrato, em um meio
25 aquoso, da composição alvejante de acordo com a presente invenção.

A presente invenção se estende a uma embalagem comercial compreendendo a composição alvejante de acordo com a presente invenção, junto com instruções para seu uso.

Qualquer têxtil apropriado, que é susceptível ao alvejamento

ou um que se pode desejar submeter ao alvejamento pode ser usado. Preferivelmente, o têxtil é um artigo de vestuário ou tecido de roupa para lavar.

5 Em uma forma de realização preferida, o método de acordo com a presente invenção é realizado em um tecido de roupa para lavar usando um líquido de tratamento aquoso. Particularmente, o tratamento pode ser efetuado em um ciclo de lavagem para a limpeza da roupa para lavar. Mais preferivelmente, o tratamento é realizado em um líquido de lavagem detergente alvejante aquoso.

10 A substância orgânica pode ser contatada com o tecido têxtil em qualquer modo convencional. Por exemplo, pode ser aplicada em forma seca, como em forma em pó, ou em um líquido que é então secado, por exemplo em um fluido de tratamento de tecido de pulverização aquoso, ou um líquido de lavagem para limpeza da roupa para lavar, ou um fluido de limpeza a seco não aquoso ou fluido de aerossol de pulverização.

15 Em uma forma de realização particularmente preferida, o método de acordo com a presente invenção é realizado em um tecido de roupa para lavar usando um licor de tratamento aquoso. Particularmente, o tratamento pode ser efetuado em, ou como um adjunto a, um ciclo de lavagem essencialmente convencional para limpeza da roupa para lavar. Mais preferivelmente, o tratamento é realizado em um líquido de lavagem detergente aquoso. A substância orgânica pode ser distribuída no líquido de lavagem em forma de pó, grânulo, pelota, tablete, bloco, barra ou outra tal forma sólida. A forma sólida pode compreender um veículo, que pode ser 20 particulado, em forma de folha ou compreender um objeto tri-dimensional. O veículo pode ser dispersável ou solúvel no licor de lavagem ou pode permanecer substancialmente intacto. Em outras formas de realização, a substância orgânica pode ser distribuída no licor de lavagem de um 25 concentrado líquido, gel ou pasta.

Na alternativa, a substância orgânica pode ser apresentada na forma de um aditivo para lavagem que preferivelmente é solúvel. O aditivo pode tomar qualquer uma das formas físicas usadas para os aditivos de lavagem, incluindo pó, grânulo, pelota, folha, tablete, bloco, barra ou tal outra
5 forma sólida ou tomar a forma de uma pasta, gel ou líquido. A dosagem do aditivo pode ser unitária ou em uma quantidade determinada pelo usuário. Apesar de ser visado que estes aditivos podem ser usados no ciclo de lavagem principal, o uso dos mesmos no ciclo de condicionamento ou secagem não é aqui excluído.

10 A presente invenção não é limitada a estas circunstâncias em que uma máquina de lavagem é empregada, mas pode ser aplicada onde a lavagem é realizada em algum vaso alternativo. Nestas circunstâncias, é visado que a substância orgânica pode ser distribuída por meio de lenta liberação da tina, balde ou outro recipiente que está sendo
15 empregado, ou de qualquer implemento que está sendo empregado, como uma escova, batedor ou pá de bater roupa, ou de qualquer aplicador apropriado.

Os meios de pré-tratamento apropriados para aplicação da substância orgânica ao material têxtil antes da lavagem principal incluem
20 pulverizações, canetas, dispositivos de esfera rolante, barras, bastões de aplicador de sólido mole, e panos impregnados ou panos contendo microcápsulas. Estes meios são bem conhecidos dos versados na técnica análoga de aplicação de desodorante e/ou em tratamento de pontos de têxteis. Os meios similares de aplicação são empregados nas formas de
25 realização onde a substância orgânica é aplicada após realizar as etapas principais de lavagem e/ou condicionamento, por exemplo antes ou após passar a ferro ou secar a roupa. Por exemplo, a substância orgânica pode ser aplicada usando fitas, folhas, ou emplastros adesivos revestidos ou impregnados com a substância, ou contendo microcápsulas da substância.

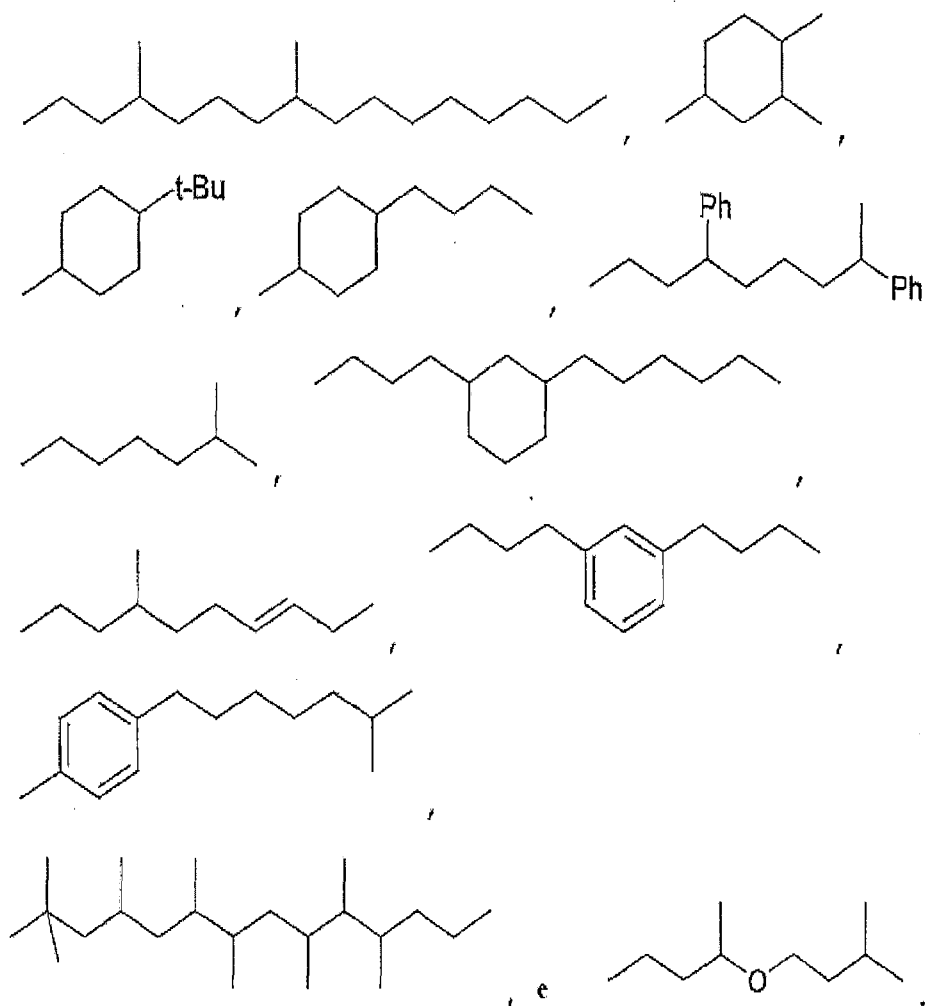
A substância orgânica pode por exemplo ser incorporada em uma folha da secadora de modo a ser ativada ou liberada durante o ciclo de tombamento-secagem, ou a substância pode ser provida em uma folha impregnada ou contendo microcápsulas de modo a ser liberada ao têxtil quando passada a ferro.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O ligando aqui descrito é capaz de uma inversão dinâmica. A capacidade do ligando de quelar em um TM depende da estereoquímica dos substituintes. Prefere-se que os substituintes sejam endo-endo, mas é provável que a conversão estereoquímica ocorra por conversão retro-Mannich. Retro-Mannich pode ser evitado por mudança dos grupos presentes de modo que as reações retro-Mannich não são favorecidas. Mesmo assim é provável que ligandos endo-exo e exo-exo, como aqui descrito, coordenam para íons de metal de transição em muitos casos e são capazes de funcionar como catalisadores alvejantes.

Com referência a ligandos e complexos dos mesmos e composições alvejantes daí derivadas, com relação à fórmula (I), pelo menos um dentre os grupo R1 e R2 como designado no ligando da fórmula (I) deve ser um grupo hidrocarboneto não aromático, o grupo hidrocarboneto não aromático sendo uma cadeia alquila C8-C22. A cadeia alquila C8-C22 pode incorporar uma porção cíclica ramificada ou misturas da mesma como parte da cadeia alquila C8-C22. Prefere-se que a cadeia alquila C8-C22 seja uma porção de cadeia reta. Os seguintes são providos como grupos exemplificados preferidos da cadeia alquila C8-C22: $-(CH_2)_7CH_3$, $-(CH_2)_8CH_3$, $-(CH_2)_9CH_3$, $-(CH_2)_{10}CH_3$, $-(CH_2)_{11}CH_3$, $-(CH_2)_{12}CH_3$, $-(CH_2)_{13}CH_3$, $-(CH_2)_{14}CH_3$, $-(CH_2)_{15}CH_3$, $-(CH_2)_{16}CH_3$, $-(CH_2)_{17}CH_3$, $-(CH_2)_{18}CH_3$, $-(CH_2)_{19}CH_3$, $-(CH_2)_{20}CH_3$, e $-(CH_2)_{21}CH_3$.

Os seguintes são exemplos de cadeias alquila C8-C22 ramificada e cíclica que podem ser usadas como grupos R1 e R2:



- Com referência às estruturas referenciadas acima, cada estrutura tem pelo menos uma cadeia alquila C8, cíclica, linear, ou ramificada. A cadeia alquila C8-C22 não necessita ser de ligação contínua de grupos alquila como exemplificado no éter acima ou espaçador fenila, mas
- 5 prefere-se que pelo menos oito grupos alquila da cadeia alquila estejam em uma ligação contínua sem separação por um grupo não alquila. A cadeia alquila C8-C22 pode conter algum grau de insaturação e pode ter grupos pendentos que não saem da natureza hidrofóbica da cadeia alquila C8-C22. Prefere-se que a cadeia alquila C8-C22 seja saturada. A cadeia alquila C8-
- 10 C22 pode ter um substituinte fenila pendente. Sem levar em conta qual grupo pendente está presente, a cadeia alquila C8-C22 deve ter pelo menos uma cadeia alquila C8 que pode ser cíclica ou ramificada, mas preferivelmente linear. Uma faixa mais estreita de cadeia alquila é mais preferida, ou seja uma

cadeia alquila C10-C20. Um comprimento superior mais preferido da cadeia alquila é C18.

Quando um dentre R1 ou R2 é um grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição, prefere-se que o grupo seja um anel de 4 a 7 membros quelante, preferivelmente um anel de 5 a 6 membros, compreendendo um heteroátomo e este anel é conectado aos nitrogênios na posição 3 ou 7 do bispidon por uma cadeia de ligação 1 a 5 não coordenante para o grupo, por exemplo uma ligação éter. Prefere-se mais que a cadeia de ligação 1 a 5 seja uma cadeia hidrocarboneto, por exemplo: -
 5 (CH₂)-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, e -(CH₂)₅-, que são preferidos. Os anéis quelantes são preferivelmente anéis aromáticos tendo como heteroátomo o nitrogênio. Os grupos mais preferidos são os definidos para z espaçado em pelo menos uma cadeia de metileno entre z e os nitrogênios na posição 3 ou 7, mais preferido é um grupo piridina. Outros grupos preferidos são aminas
 10 terciárias, cujas classes preferidas dos mesmos são como definidas aqui.

O grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição é preferivelmente selecionado dentre o grupo consistindo de:

uma amina terciária opcionalmente substituída da forma
 20 alquila C2-C4-NR₇R₈, em que R₇ e R₈ são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de alquila C1-C12 de cadeia reta, ramificada ou cíclica,, benzila, a alquila C2-C4 da alquila C2-C4-NR₇R₈ pode ser substituída com 1 a 4 alquila C1-C2, ou pode formar parte de um anel alquila C3 a C6, e em que R₇ e R₈ juntos podem formar um anel saturado contendo
 25 um ou mais outros heteroátomos;

uma heterocicloalquila: selecionada dentre o grupo consistindo de: pirrolinila, pirrolidinila, morfolinila, piperidinila, piperazinila, hexametileno imina, 1,4-piperazinila, tetraidrotiofenila, tetraidrofuranela, tetraidropiranila, e oxazolidinila, em que a heterocicloalquila pode ser

conectada no ligando via qualquer átomo no anel da heterocicloalquila selecionada;

5 uma alquila C1-C6-heterocicloalquila, em que a heterocicloalquila da alquila C1-C6-heterocicloalquila é selecionada dentre o grupo consistindo de: piperidinila, piperidina, 1,4-piperazina, tetraidrotiofeno, tetraidrofurano, pirrolidina, e tetraidropirano, em que a heterocicloalquila pode ser conectada na alquila C1-C6 via qualquer átomo no anel da heterocicloalquila selecionada; e,

10 uma alquila C1-C6- heteroarila, em que a heteroarila da alquila C1-C6- heteroarila é selecionada dentre o grupo consistindo de: piridinila, pirimidinila, pirazinila, triazolila, piridazinila, 1,3,5-triazinila, quinolinila, isoquinolinila, quinoxalinila, imidazolila, pirazolila, benzimidazolila, tiazolila, oxazolidinila, pirrolila, carbazolila, indolila, e isoindolila, em que a heteroarila pode ser conectada na alquila C1-C6 via qualquer átomo no anel da heteroarila selecionada e a heteroarila selecionada é opcionalmente substituída com um grupo selecionado dentre o grupo consistindo de uma alquila C1-C4, alquila C0-C6 -fenol-, alquila C0-C6- tiofenol-, alquila C2-C4-tiol-, alquila-C2-C4-tioéter, alquila C2-C4-álcool, alquila C2-C4-amina-e uma alquila C2-C4-carboxilato

20 Os grupos z preferidos são os mesmos grupos da forma:



selecionados dentre o grupo consistindo de: piridinila; quinolinila, pirazolila, imidazolila; benzimidazolila; e tiazolila, e em que R é alquila C0-C4, mais preferivelmente z é piridinila opcionalmente substituída com alquila C0-C4.

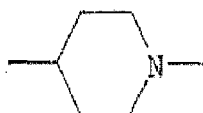
25 Preferivelmente um dentre R1 e R2 é selecionado dentre Me, CH₂-C₆H₅, e piridin-2-ilmetila, em que a piridin-2-ilmetila é opcionalmente substituída com alquila C1-C4. Mais preferivelmente uma dentre R1 e R2 é

uma piridin-2-ilmetila que é opcionalmente substituída com alquila C1-C4.

Das aminas terciárias que podem estar presente em um dentre R1 e R2 as seguintes são preferidas:

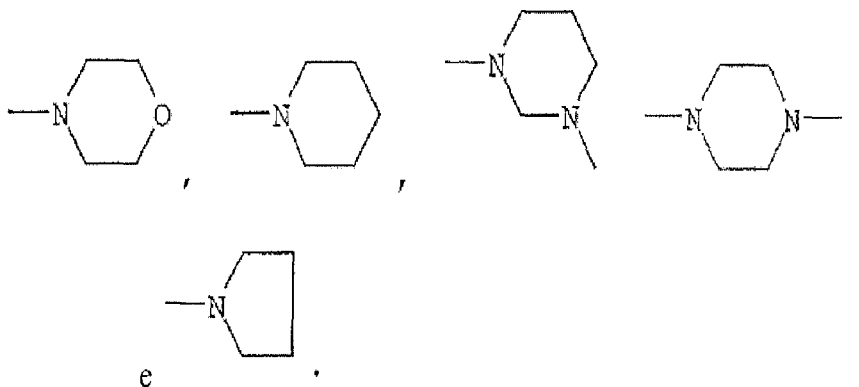
- 5 uma amina terciária opcionalmente substituída da forma alquil-C2-C4-NR7R8, em que R7 e R8 são independentemente selecionadas dentre o grupo consistindo de alquila C1-C12 de cadeia reta, ramificada ou cíclica,, -CH2-C6H5, em que o C6H5 é opcionalmente substituído com alquila C1-C4 ou alquil-O-C1-C4, e piridin-2-ilmetila em que a piridina é opcionalmente substituída com alquila C1-C4, a alquila C2-C4 da alquil-C2-
10 C4-NR7R8 pode ser substituída com 1 a 4 alquila C1-C2, ou pode formar parte de um anel alquila C3 a C6, e em que R7 e R8 juntos podem formar um anel saturado contendo um ou mais outros heteroátomos. As aminas terciárias opcionalmente substituídas da forma alquil-C2-NR7R8 e alquil-C3-NR7R8 são preferidas.

- 15 A seguinte estrutura



ilustra uma alquila C3-NR7R8 preferida.

Os seguintes grupos -NR7R8 são preferidos: -NMe2, -NEt2, -N(*i*-Pr)₂,



- 20 Preferivelmente R3 e R4 são selecionados dentre o grupo consistindo de: alquila C(O)O-C1-C24, arila C(O)-O-C1-C24, alquila

CH₂OC(O)C₁-C₂₀, éster benzílico, fenila, benzila, CN, hidrogênio, metila, e C₁-C₄-OR em que R é selecionado dentre o grupo consistindo de H, alquila C₁-C₂₄ ou alquila C(O)-C₁-C₂₄. Mais preferivelmente R₃ e R₄ são selecionados dentre -CH₂OH, -C(O)-O-CH₂C₆H₅ e alquila C(O)O-C₁-C₆.

5 Do grupo alquila C(O)O-C₁-C₆-C(O)-O-CH₃, e -C(O)-O-CH₂CH₃ são mais preferidos. Mais preferivelmente R₃ = R₄.

Os grupos preferidos para X são C=O, CH₂, C(OH)₂, *syn*-CHOR e *anti*-CHOR, em que R é H, alquila C₁-C₂₄ ou alquila C(O)-C₁-C₂₄. O grupo mais preferido para X é C=O.

10 O catalisador pode ser usado como um complexo pré-formado do ligando e um metal de transição. Alternativamente, o catalisador pode ser formado do ligando livre que complexa com um metal de transição já presente na água ou que complexa com um metal de transição presente no substrato. A composição também pode ser formulada como uma composição do ligando
15 livre ou um complexo de metal – ligando substituível por metal de transição, e uma fonte de metal de transição, pelo que o complexo é formado in situ no meio.

O ligando forma um complexo com um ou mais metais de transição, no último caso por exemplo como um complexo di-nuclear. Os
20 metais de transição apropriados incluem por exemplo: manganês em estados de oxidação II-V, ferro II-V, cobre I-III, cobalto I-III, titânio II-IV, tungstênio IV-VI, vanádio II-V e molibdênio II-VI.

O ligando forma um complexo da fórmula geral (A1):



25 em que:

M representa um metal selecionado dentre Mn (II) - (III) - (IV) - (V), Cu (I) - (II) - (III), Fe (II) - (III) - (IV) - (V), Co (I) - (II) - (III), Ti (II) - (III) - (IV), V (II) - (III) - (IV) - (V), Mo (II) - (III) - (IV) - (V) - (VI) e W (IV) - (V) - (VI), preferivelmente selecionado dentre Fe (II) - (III) - (IV) -

(V);

L representa um ligando como definido aqui, ou seus análogos protonados ou desprotonados;

X representa uma espécie coordenante selecionada dentre
 5 quaisquer ânions mono, bi ou tri carregados e quaisquer moléculas neutras capazes de coordenar o metal em um modo mono, bi ou tridentado, preferivelmente selecionados dentre O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, OH^- , NO_3^- , NO , S^{2-} , RS^- , PO_4^{3-} , PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , e $CF_3SO_3^-$,
 10 e mais preferivelmente selecionados dentre O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, OH^- , NO_3^- , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , RCN , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , e $CF_3SO_3^-$;

Y representa qualquer contra-íon não coordenado, preferivelmente selecionado dentre ClO_4^- , BR_4^- , $[MX_4]^-$, $[MX_4]^{2-}$, PF_6^- ,
 15 $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , H_2O , RBO_2^{2-} , BF_4^- e BPh_4^- , e mais preferivelmente selecionado dentre ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , H_2O e BF_4^- ;

a representa um número inteiro de 1 a 10, preferivelmente de 1
 20 a 4;

k representa um número inteiro de 1 a 10;

n representa um número inteiro de 1 a 10, preferivelmente de 1
 a 4;

m representa zero ou um número inteiro de 1 a 20,
 25 preferivelmente de 1 a 8; e

cada R independentemente representa um grupo selecionado dentre hidrogênio, hidroxila, $-R'$ e $-OR'$, em que R' = alquila, alquenila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila, heteroarila ou um grupo derivado de carbonila, R' sendo opcionalmente substituído com um ou mais grupos

funcionais E, em que E independentemente representa um grupo funcional selecionado dentre -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR', -NH₂, -NHR', -N(R')₂, -N(R')₃⁺, -C(O)R', -OC(O)R', -COOH, -COO⁻ (Na⁺, K⁺), -COOR', -C(O)NH₂, -C(O)NHR', -C(O)N(R')₂, heteroarila, -R', -SR', -SH, -P(R')₂, -P(O)(R')₂, -P(O)(OH)₂, -P(O)(OR')₂, -NO₂, -SO₃H, -SO₃⁻(Na⁺, K⁺), -S(O)₂R', -NHC(O)R', e -N(R')C(O)R', em que R' representa cicloalquila, arila, arilalquila, ou alquila opcionalmente substituída com -F, -Cl, -Br, -I, -NH₃⁺, -SO₃H, -SO₃⁻(Na⁺, K⁺), -COOH, -COO⁻ (Na⁺, K⁺), -P(O)(OH)₂, ou -P(O)(O⁻(Na⁺, K⁺))₂, e preferivelmente cada R independentemente representa hidrogênio, alquila opcionalmente substituída ou arila opcionalmente substituída, mais preferivelmente hidrogênio, fenila, naftila ou alquila C₁₋₄ opcionalmente substituída.

Os contra-íons Y na fórmula (A) equilibram a carga z no complexo formado pelo ligando L, metal M e espécie coordenante X. Assim, se a carga z for positiva, Y pode ser um ânion como RCOO⁻, BPh₄⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, ou I⁻, com R sendo hidrogênio, alquila opcionalmente substituída ou arila opcionalmente substituída. Se z for negativo, Y pode ser um cátion comum como um cátion de metal alcalino, metal alcalino terroso ou (alquil) amônio.

Os contra-íons apropriados Y incluem os que dão lugar à formação de sólidos estáveis em armazenamento. Os contra-íons preferidos para os complexos de metal preferidos são selecionados dentre R⁺COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻ (em particular CF₃SO₃⁻), RSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, e I⁻, em que R representa hidrogênio ou fenila, naftila ou alquila C₁₋₄ opcionalmente substituída.

Os compostos novos da fórmula (I) como providos pela presente invenção também se estendem a seus vários complexos de metal de transição, os complexos de metal de transição são como discutido acima com referência a (A1).

Será notado que o complexo (A1) pode ser formado por qualquer meio apropriado, incluindo formação *in situ*, assim os precursores do complexo são transformados no complexo ativo de fórmula geral (A1) sob condições de armazenamento ou uso. Preferivelmente, o complexo é formado como um complexo bem definido ou em uma mistura de solventes compreendendo um sal do metal M e o ligando L ou espécie gerando ligando L. Alternativamente, o catalisador pode ser formado *in situ* a partir de precursores apropriados para o complexo, por exemplo, em uma solução ou dispersão contendo os materiais precursores. Em um tal exemplo, o catalisador ativo pode ser formado *in situ* em uma mistura compreendendo um sal do metal M e o ligando L, ou uma espécie gerando ligando L, em um solvente apropriado. Assim, por exemplo, se M for ferro, um sal de ferro como FeSO_4 pode ser misturado na solução com o ligando L, ou uma espécie gerando ligando L, para formar o complexo ativo. Assim, por exemplo, a composição pode ser formada a partir de uma mistura do ligando L e um sal de metal MX_n em que preferivelmente $n = 1 - 5$, mais preferivelmente $1 - 3$. Em outro tal exemplo, o ligando L, ou uma espécie gerando ligando L, pode ser misturado com íons de metal M presentes no substrato ou líquido de lavagem para formar o catalisador ativo *in situ*. As espécies gerando ligando L apropriadas incluem compostos livres de metal ou complexos de coordenação de metal que compreendem o ligando L e podem ser substituídos com íons de metal M para formar o complexo ativo de acordo com a fórmula (A1).

Os catalisadores de acordo com a presente invenção podem ser usados para limpeza de roupa para lavar, limpeza de superfície dura (incluindo limpeza de lavatórios, superfície de trabalho nas cozinhas, pisos, lavagem mecânica de louça, etc). Como é geralmente conhecido na técnica, as composições alvejantes são também empregadas em tratamento de água de refugo, alveamento de pasta durante a fabricação de papel, fabricação de

couro, inibição de transferência de corante, processamento de alimentos, alvejamento de amido, esterilização, branqueamento em preparações para higiene oral e/ou desinfecção de lentes de contato.

Em composições para lavagem típicas, o nível da substância orgânica é tal que o nível em uso é de 1 μM a 50 mM, com níveis em uso preferidos para operações para lavar roupa domésticas na faixa de 10 a 100 μM . Os níveis maiores podem ser desejados e aplicados em processos de alvejamento industrial, como alvejamento de pasta de papel e têxteis. Estes níveis refletem a quantidade de catalisador que pode estar presente na dose de lavagem de uma composição detergente. A composição alvejante compreende pelo menos 1 ppb do ligando ou complexo do mesmo.

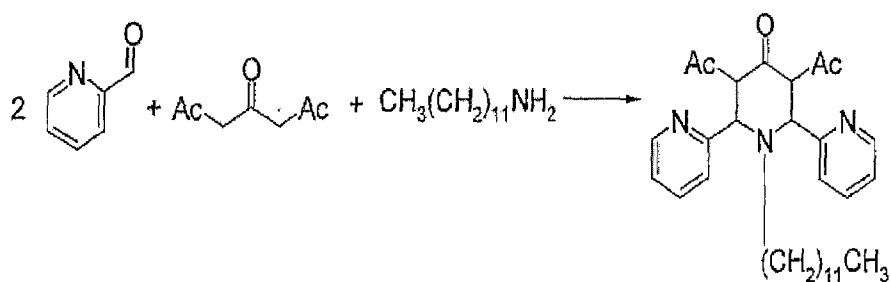
No contexto da presente invenção, o alvejamento deve ser entendido como relacionado geralmente à descoloração de manchas ou de outros materiais fixados a ou associados com um substrato. No entanto, visa-se que a presente invenção pode ser aplicada onde uma exigência é a remoção e/ou neutralização por uma reação de alvejamento oxidativo de odores fétidos ou outros componentes indesejáveis fixados em ou de outra forma associados com um substrato. Além disso, no contexto da presente invenção, o alvejamento deve ser entendido como sendo limitado a qualquer mecanismo alvejante ou processo que não requer a presença de luz ou ativação por luz.

Síntese

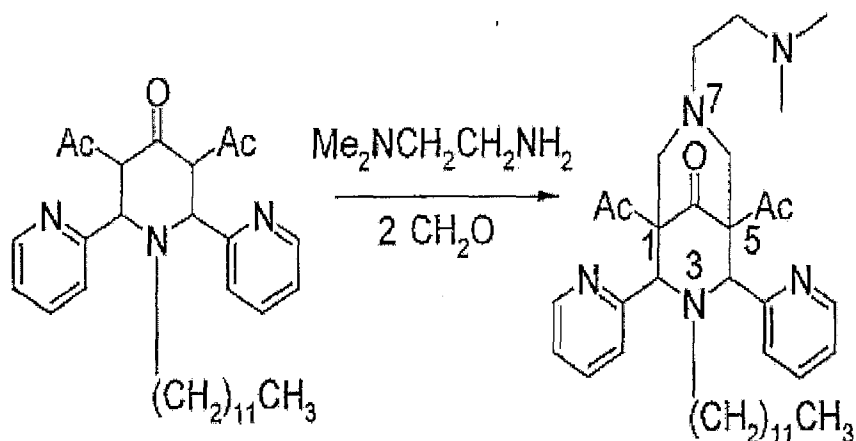
Além da utilidade dos ligandos e complexos da presente invenção como catalisadores, outra vantagem é que os ligandos são geralmente relativamente fáceis de sintetizar em comparação com outros ligandos. O seguinte é um exemplo de uma abordagem sintética estratégica: será evidente para um versado na técnica de química orgânica sintética que muitas abordagens podem ser tomadas para obter ligandos e complexos para

uso na presente invenção. A facilidade de síntese do ligando de fórmula (I) é dependente da natureza dos substituintes sobre a estrutura. Os ligandos de fórmula (I) são mais preferivelmente simétricos. As sínteses destes tipos de moléculas são encontradas em artigos por U. Holzgrabe et al. in Arch. Pharm. (weinheim, Ger.) 1992, 325, 657 e A. Samhammer et al. Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 1984, 322, 557. Apresenta-se abaixo um exemplo esquemático ilustrando a facilidade de síntese. A síntese é mostrada em uma síntese em duas etapas, esquema 1 e esquema 2, mas em alguns casos pode ser conduzida como uma síntese de “um vaso”, dependendo da natureza dos substituintes. Mesmo assim, onde os substituintes nas posições 7 e 3 são diferentes, uma síntese em duas etapas é preferida. O produto de reação como encontrado no esquema 1 é referido como 2,6-di-(2-piridil)-1-dodecano-piperid-4-ona-3,5-dicarboxilato de dimetila, que facilmente pode tautomerizar o enol. A síntese é similar à exemplificada em R. Haller, K. W. Merz, *Pharm. Acta Helv.*, 1963, 442.

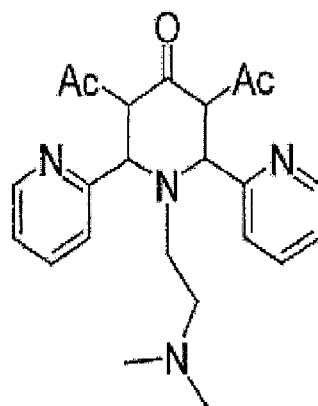
Esquema 1



Esquema 2



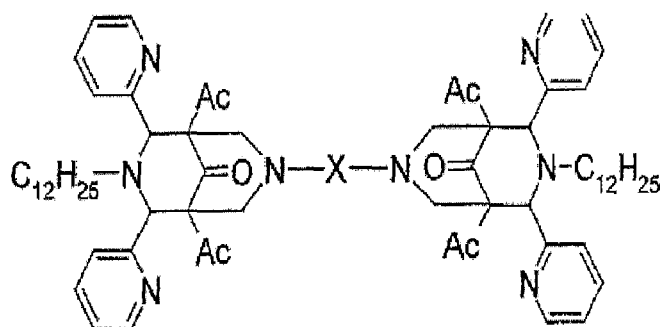
Outro intermediário que pode ser produzido de acordo com os ensinamentos gerais do esquema 1 em que $\text{CH}_3(\text{CH})_{11}\text{NH}_2$ é substituído com $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ de modo que um produto referido como 2,6-di-(2-piridil)-1-(N,N-dimetilamino) etileno-piperid-4-ona-3,5-dicarboxilato de dimetila é produzido, cuja estrutura é dada abaixo.



Um versado na técnica irá notar que apesar de Ac [-CO(O)Me] ser um grupo de retirada de elétrons e grupos de retirada de elétrons serem geralmente preferidos para facilitar a síntese, outros grupos também irão permitir que a reação prossiga. Os exemplos de grupos de retirada de elétrons apropriados são dados abaixo e serão evidentes para um versado na técnica. A reação é também acionada pela precipitação do produto a partir da solução.

Em casos, dependendo da natureza dos substituintes, por exemplo um grupo fenólico, será necessário proteger alguns grupos funcionais. A escolha de grupos de proteção durante a síntese para evitar reações indesejáveis será evidente para o versado na técnica. Para uma discussão de grupos de proteção em síntese orgânica, o leitor é dirigido a T. W. Green e P. G. M. Wuts, *Protective Groups In Organic Synthesis* terceira edição; J. Wiley e Sons, 1999.

Será evidente que se uma diamina for substituída para $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ na reação ilustrada no esquema 2, duas estruturas podem ser ligadas juntas via as posições 7 como encontrado na estrutura abaixo.



Além disso, se uma diamina for substituída com $\text{CH}_3(\text{CH})_{11}\text{NH}_2$ na reação ilustrada no esquema 1 uma estrutura é formada que é ligada nas posições 3. Obviamente, este dímero deve servir como um precursor para outras estruturas de tipo dímero e polímero. A presente invenção é confinada a ligandos de “monômero” e não as unidades de dímero e polímero ligadas por uma ligação covalente, como descrito acima. O termo “monômero” como usado aqui é usado para excluir estes produtos em que as estruturas de tipo poliligando covalentemente ligadas são formadas.

A composição detergente

O catalisador alvejante pode ser usado em uma composição detergente especificamente apropriada para fins de alvejamento de manchas, e isto constitui um segundo aspecto da invenção. Nesta extensão, a composição compreende um tensoativo e opcionalmente outros ingredientes detergentes convencionais. A invenção em seu segundo aspecto provê uma composição detergente enzimática que compreende de 0,1 - 50% em peso, com base na composição de detergente total, de um ou mais tensoativos. Este sistema tensoativo pode, por sua vez, compreender de 0 - 95% em peso de um ou mais tensoativos aniônicos e de 5 a 100% em peso de um ou mais tensoativos não iônicos. O sistema tensoativo adicionalmente pode conter compostos detergentes anfotéricos ou zwitteriônicos, mas isto não é normalmente desejado devido a seu custo relativamente elevado. A composição detergente enzimática será geralmente usada como uma diluição em água de cerca de 0,05 a 2%.

A condição do “o restante, veículos e ingredientes adjuntos” deve ser tomada como sendo de pelo menos 1% peso/peso de um tensoativo, preferivelmente pelo menos 5 % peso/peso. Os veículos apropriados podem ser selecionados dentre água, cargas e encorpadores.

5 Em geral, os tensoativos aniônicos e não iônicos do sistema tensoativo podem ser escolhidos dentre os tensoativos descritos "Surface Active Agents" vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, na edição corrente de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing
10 Confectioners Company ou em "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, segunda edição, Carl Hauser Verlag, 1981.

Os compostos detergentes não iônicos apropriados que podem ser usados incluem, em particular, os produtos de reação de compostos tendo um grupo hidrofóbico em um átomo de hidrogênio reativo, por exemplo,
15 álcoois alifáticos, ácidos, amidas ou alquil fenóis com óxidos de alquilenos, especialmente óxido de etileno ou sozinho ou com óxido de propileno. Os compostos detergentes não iônicos específicos são condensados de óxido de etileno - alquil fenol C₆-C₂₂, geralmente de 5 a 25 EO, isto é de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, e os produtos de condensação de
20 álcoois alifáticos C₈-C₁₈ primários ou secundários lineares ou ramificados com óxido de etileno, geralmente de 5 a 40 EO.

Os compostos detergentes aniônicos apropriados que podem ser usados são geralmente sais de metal alcalinos solúveis em água de sulfatos e sulfonatos orgânicos tendo radicais alquila contendo de cerca de 8 e a cerca
25 de 22 átomos de carbono, o termo alquila sendo usado para incluir a porção alquila de radicais acila superior. Exemplos de compostos detergentes aniônicos sintéticos apropriados são alquil- sulfatos de sódio e potássio, especialmente os obtidos por sulfatação de álcoois C₈-C₁₈ superiores, produzidos por exemplo a partir de óleo de sebo ou coco, benzeno-sulfonatos

de alquila C₉C₂₀ de sódio e potássio, particularmente benzeno-sulfonatos de alquila C₁₀-C₁₅ secundários de sódio lineares; e sulfatos de alquila éter de glicerila de sódio, especialmente os éteres dos álcoois superiores derivados de óleo de sebo ou coco e álcoois sintéticos derivados de petróleo. Os compostos
5 detergentes aniônicos preferidos são benzeno-sulfonatos de alquila C₁₁-C₁₅ de sódio e sulfatos de alquila C₁₂-C₁₈ de sódio. Também aplicáveis são os tensoativos como os descritos em EP-A-328 (Unilever), que mostra a resistência à cristalização, os tensoativos de poliglicosídeos de alquila descritos em EP-A-070 074, e os monoglicosídeos de alquila.

10 Os sistemas tensoativos preferidos são as misturas de materiais ativos detergentes não iônicos com aniônicos, em particular os grupos e exemplos de tensoativos aniônicos e não iônicos apontados em EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido é o sistema tensoativo que é uma mistura de um sal de metal alcalino de um sulfato de álcool C₁₆-C₁₈ primário junto
15 com um etoxilato de álcool 3-7 EO C₁₂-C₁₅ primário.

O detergente não iônico está preferivelmente presente em quantidades maiores do que 10%, por exemplo 25 - 90% em peso do sistema tensoativo. Os tensoativos aniônicos podem estar presentes por exemplo em quantidades na faixa de cerca de 5% e a cerca de 40% em peso do sistema
20 tensoativo.

A composição detergente pode estar em qualquer forma física apropriada, como pó, composição granular, comprimidos, uma pasta ou um gel anidro.

ALVEJANTE DE PEROXIGÊNIO OU FONTE DO MESMO

25 Em um modo de alveamento com peroxila, a composição da presente invenção usa uma espécie peroxila para alvejar um substrato. A espécie de alveamento peróxi pode ser um composto que é capaz de dar peróxido de hidrogênio em uma solução aquosa. As fontes de peróxido de hidrogênio são bem conhecidas na técnica. Elas incluem os peróxidos de

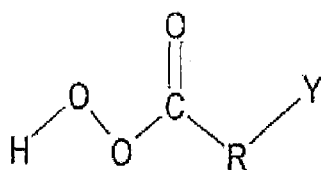
metal alcalino, peróxidos orgânicos como peróxido de uréia, e persais inorgânicos, como os perboratos de metal alcalino, percarbonatos, persilicatos de perfosfatos e persulfatos. Misturas de dois ou mais compostos também podem ser apropriadas.

5 Particularmente preferidos são perborato de sódio tetraidratado, especialmente, perborato de sódio monoidratado. perborato de sódio monoidratado é preferido devido a seu teor de oxigênio ativo elevado. Percarbonato de sódio também pode ser preferido por razões ambientais. A sua quantidade na composição da invenção geralmente estará na faixa de
 10 cerca de 1 - 35% em peso, preferivelmente de 5 - 25% em peso. Um versado na técnica irá notar que estas quantidades podem ser reduzidas na presença de um precursor alvejante, por exemplo, N,N,N',N'-tetracetil etileno diamina (TAED).

Outro sistema gerando de peróxido de hidrogênio apropriado é
 15 uma combinação de um álcool oxidase C1-C4 e um álcool C1-C4, especialmente uma combinação de metanol oxidase (MOX) e etanol. Tais combinações são descritas no pedido internacional PCT/EP 94/03003 (Unilever), que é incorporado aqui por referência.

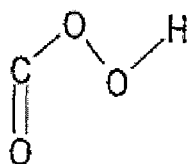
Peróxidos de alquilidróxi são outra classe de compostos
 20 alvejantes de peróxi. Exemplos destes materiais incluem hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butila.

Os peroxiácidos orgânicos também podem ser apropriados como o composto alvejante peróxi. Tais materiais normalmente têm a fórmula geral:



25 em que R é um grupo alquilenos ou alquilenos substituído contendo de 1 e a cerca de 20 átomos de carbono, opcionalmente tendo uma

ligação amida interna; ou um grupo fenileno ou fenileno substituído; e Y é hidrogênio, halogênio, alquila, arila, um grupo imido-aromático ou não aromático, um grupo COOH ou



ou um grupo de amônio quaternário.

5 Ácidos monoperóxi típicos utilizáveis aqui incluem, por exemplo:

(i) ácido peroxibenzóico e ácidos peroxibenzóicos substituídos no anel, por exemplo ácido peróxi-alfa-naftóico;

(ii) monoperóxidos alifáticos, alifáticos e arilaquila substituídos, por exemplo ácido peroxilaurico, ácido peroxiesteárico e ácido 10 N,N-ftaloilaminoperóxi capróico (PAP); e

(iii) ácido 6-octilamino-6-oxo-peroxihexanóico.

Diperóxidos típicos utilizáveis aqui incluem, por exemplo:

(iv) ácido 1,12-diperoxidodecanodióico (DPDA);

15 (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;

(vi) ácido diperoxibrasílico; ácido diperoxisebásico e ácido diperoxiisofáltico;

(vii) ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dióico; e

(viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzóico.

20 Os compostos peroxiácido inorgânicos também são apropriados, como por exemplo monopersulfato de potássio (MPS). Se os peroxiácidos orgânicos ou inorgânicos são usados como o composto de peroxigênio, a quantidade do mesmo normalmente estará na faixa de cerca de 2 - 10% em peso, preferivelmente de 4 - 8% em peso.

25 Precusores alvejantes de peroxiácido são conhecidos e amplamente descritos na literatura, como nas patentes britânicas 836988;

864.798; 907.356; 1.003.310 e 1.519.351; patente alemã 3.337.921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; e patente U.S. números 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 e 4.675.393. Outra classe utilizável de precursores alvejantes de peroxiácido é que o catiônico isto é precursores de peroxiácido de amônio quaternário substituídos como descrito nas patentes U.S. números 4.751.015 e 4.397.757, e EP-A0284292 e EP-A-331229. Exemplos de precursores alvejantes de peroxiácido desta classe são:

- cloreto de 4-sulfonfenilcarbonato de 2-(N,N,N-trimetil amônio) etil de sódio (SPCC);
- 10 cloreto de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenóxi decil amônio (ODC);
- carboxilato de 4-sulfofenil de 3-(N,N,N-trimetil amônio) propil de sódio; e
- sulfonato de N,N,N-trimetil amônio toluilóxi benzeno.

15 Uma outra classe especial de precursores alvejantes é formada pelas nitrilas catiônicas como descrito em EP-A-303520 e no relatório de patente européia números 458396 e 464880.

Qualquer um destes precursores alvejantes peroxiácidos pode ser usado na presente invenção, apesar de alguns poderem ser mais preferidos do que outros.

20 Dentre as classes acima de precursores alvejantes, as classes preferidas são os ésteres, incluindo sulfonatos de acil fenol e sulfonatos de acil aquil fenol; as acil-amidas; e os precursores de peroxiácido de amônio quaternário substituído incluindo as nitrilas catiônicas. Exemplos dos referidos precursores ou ativadores alvejantes de peroxiácido preferidos são sulfonato de 4-benzoilóxi benzeno de sódio (SBOBS); N,N,N'-tetracetil etileno diamina (TAED); 1-metil-2-benzoilóxi benzeno-4-sulfonato de sódio; benzoato de 4-metil-3-benzolóxi de sódio; SPCC; sulfonato de toluilóxi-benzeno trimetil amônio; sulfonato de nonanoiloxibenzeno de sódio

(SNOBS); sulfonato de 3,5,5-trimetil hexanoil-oxibenzeno de sódio (STHOBS); e as nitrilas catiônicas substituídas.

Outras classes de precursores alvejantes para uso com a presente invenção são encontradas em WO 0015750, por exemplo sulfonato de 6-(nonanamidocaproil)oxibenzo.

Os precursores podem ser usados em uma quantidade de até 12%, preferivelmente de 2 - 10% em peso, da composição.

Enzimas

As composições detergentes da presente invenção adicionalmente podem compreender uma ou mais enzimas, que oferecem benefícios de desempenho de limpeza, cuidado com tecidos e/ou sanitização.

As referidas enzimas incluem oxidoreductases, transferases, hidrolases, liases, isomerases e ligases. Os membros apropriados destas classes de enzima são descritos em Enzyme nomenclature 1992: recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the nomenclature and classification of enzymes, 1992, ISBN 0-12-227165-3, Academic Press.

Exemplos das hidrolases são hidrolase de éster carboxílico, tioléster hidrolase, hidrolase de monoéster fosfórico, e hidrolase de diéster fosfórico que atuam na ligação éster; glicosidase que atua em compostos O-glicosila; compostos N-glicosila hidrolisando glicosilase; tioéter hidrolase que atua na ligação éter; e exopeptidases e endopeptidases que atuam na ligação peptídeo. Preferível dentre estas, são as hidrolases de éster carboxílico, glicosidases e exo- e endopeptidases. Os exemplos específicos de hidrolases apropriadas incluem (1) exopeptidases como aminopeptidases e carboxipeptidase A e B e endopeptidases como pepsina, pepsina B, cimosina, tripsina, cimotoripsina, elastase, enteropeptidase, catepsina B, papaína, cimopapaína, ficaína, trombina, plasmina, renina, subtilisina, aspergiloepsina, colagenase, clostripaína, kalikreína, gastricsina, catepsina

D, bromelaína, cimotripsina C, uroquinase, cucumisina, orizina, proteinase K, termomicolina, termitase, lactocepina, termolisina, bacilolisina. Preferidos são subtilisina; (2) glicosidases como α -amilase, β -amilase, glucoamilase, isoamilase, celulase, endo-1,3(4)- β -glucanase (β -glucanase), xilanase, dextranase, poligalacturonase (pectinase), lisozima, invertase, hialuronidase, pululanase, neopululanase, citinase, arabinosidase, exocelobiohidrolase, hexosaminidase, micodextranase, endo-1,4- β -mananase (hemicelulase), xiloglucanase, endo- β -galactosidase (queratanase), mananase e outras enzimas degradando gomas sacarídeos, como descrito em WO-A-99/09127.

5

10 São preferidas dentre as mesmas as α -amilase e celulase; (3) hidrolase de éster carboxílico incluindo carboxilesterase, lipase, fosfolipase, pectinesterase, clolesterol esterase, clorofilase, tanase e cera éster hidrolase. Preferida dentre as mesmas é a lipase.

Exemplos de transferases e ligases são glutatona S-transferase e ligase de ácido-tiol, como descrito em WO-A-98/59028, e xiloglicano endotransglicosilase, como descrito em WO-A-98/38288.

15

Exemplos de liases são hialuronato liase, pectato liase, lipex, condroitinase, pectina liase, alginase II. Especialmente preferida é a pectoliase, que é uma mistura de pectinase e pectina liase.

Exemplos das oxidoreductases são oxidases como glucose oxidase, metanol oxidase, oxidase bilirrubina, catecol oxidase, lacase, peroxidase como ligninase e o descrito em WO-A-97/31090, monooxigenase, dioxigenase como lipoxigenase e outras oxigenases, como descritas em WO-A-99/02632, WO-A-99/02638, WO-A-99/02639 e os sistemas alvejantes enzimáticos baseados em citocromos descritos em WO-A-99/02641.

20

25

A atividade de oxidoreductases, em particular as enzimas oxidando fenol em um processo para alvejar manchas em tecidos e/ou corantes em solução e/ou tratamento antimicrobiano pode ser melhorada por adição de alguns compostos orgânicos, chamados melhoradores. Exemplos de

melhoradores são 2,2'-azo-bis-(3-etilbenzo-tiazolina-6-sulfonato (ABTS) e fenotiazina-10-propionato (PTP). Mais melhoradores são descritos em WO-A-94/12619, WO-A-94/12620, WO-A-94/12621, WO-A-97/11217, WO-A-99/23887. Melhoradores geralmente são adicionados em um nível de 0,01% a 5% em peso de composição de detergente.

Encorpadores, polímeros e outras enzimas como ingredientes opcionais também podem estar presentes, como encontrado em WO 0060045.

Os encorpadores de detergência apropriados como ingredientes opcionais podem estar presentes, como encontrado em WO 0034427.

A invenção será agora ainda ilustrada por meio dos seguintes exemplos não limitativos.

EXPERIMENTAL

2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo [3.3.1] nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetila (N₂py₃o-C1) e o complexo de ferro do mesmo FeN₂py₃o-C1 foram preparados como descrito em PCT/EP01/13314. Os bispidons, em vez de terem um grupo metila (C1) na posição 3, ou seja isobutila, (n-hexil) C6, (n-octil) C8, (n-dodecil) C12 e (n-tetradecil) C14 foram preparados em um modo análogo. Salvo indicado em contrário, os substituintes de cadeia alquila eram lineares.

EXPERIMENTOS DE ALVEJAMENTO (modo peróxido)

Em uma solução aquosa contendo 5 g/l de SKIP, 2003TM em dureza de água 19 FH (opzoeken) e 1 mM peróxido de hidrogênio, roupas manchadas com óleo de soja- tomate ou manchadas com curry- óleo de soja, foram adicionados e mantidas em contato com a solução enquanto agitando durante 30 minutos a 30°C. Os experimentos comparativos foram realizados usando 10 µM do complexo de metal referido na tabela abaixo.

Após a lavagem, as roupas foram enxaguadas com água e subsequentemente secadas a 30°C e a mudança em cor foi medida

imediatamente após secagem durante 3 h a 45°C com um escaner Linotype-Hell (ex Linotype). A mudança na cor (incluindo alveijamento) é expressada como o valor ΔE versus branco e os valores nas tabelas são $100 - \Delta E$; um maior valor SRI significa um pano mais limpo ($100 =$ branco). A diferença de cor medida (ΔE) entre o pano lavado e o pano não lavado é definida como a seguir:

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

em que ΔL é uma medida para a diferença na escuridão entre o pano de teste lavado e não lavado; Δa e Δb são medidas para a diferença em vermelhidão e amarelidão respectivamente entre ambos os panos. Com relação a esta técnica de medida de cor, a referência é feita à Commission International de L'Eclairage (CIE); Recommendation on Uniform Colour Spaces, colour difference equations, psychometric colour terms, suplemento no. 2 de CIE Publication, no. 15, Colormetry, Bureau Central de la CIE, Paris 1978. O resultados são mostrados abaixo nas tabelas e são relacionados.

15

Óleo de tomate (TOL)

| | 100- ΔE |
|----------------------|-----------------|
| controle em branco | 63 |
| FeN2py3o-C1 | 70 |
| Fe(N2py3o)-isobutila | 74 |
| FeN2py3o-C6 | 88 |
| FeN2py3o-C8 | 95 |
| Fe(N2py3o)C12 | 95 |
| Fe(N2py3o) C14 | 73 |

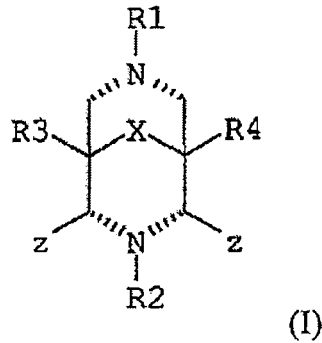
Óleo de curry (COL)/OMO

| | 100- ΔE |
|--------------------|-----------------|
| controle em branco | 45 |
| FeN2py3o-C1 | 50 |
| FeN2py3o-C6 | 55 |
| FeN2py3o-C8 | 54 |
| Fe(N2py3o)C12 | 57 |

Reivindicações

1. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) entre 1 μM e 150 mM de um ligando de monômero, L, ou um catalisador de metal de transição do mesmo de um ligando tendo a fórmula (I);



em que R1 e R2 podem ser selecionados dentre o grupo consistindo de:

um grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição;

uma alquila C1-C22 opcionalmente substituída;

uma arila C6-C10;

uma alquil-C1-C4-arila C6-C10; e,

em que pelo menos um dentre R1 e R2 é um grupo hidrocarboneto não aromático, o grupo hidrocarboneto não aromático sendo uma cadeia alquila C8-C22;

R3 e R4 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, alquila C1-C4, fenila, grupos de retirada de elétrons e produtos reduzidos e derivados dos mesmos;

X é selecionado dentre: C=O, um derivado cetal de C=O, um tiocetal de derivado de C=O, e $-\text{C}(\text{R}_6)_2\text{y}-$ em que y toma um valor 0 ou 1; cada R6 é independentemente selecionado dentre hidrogênio, hidroxila, alquil-O-C1-C24, O-benzila, alquil-O-(C=O)-C1-C24, e alquila C1-C24;

os grupos z são os mesmo grupos monocíclicos ou dicíclicos heteroátomos N-doadores da fórmula:



em que R é alquila C0-C4, e,

(b) o restante, veículos e ingredientes adjuvantes, junto com pelo menos 2% em peso/peso de um alvejante de peróxigênio ou fonte do mesmo.

2. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição é selecionado dentre o grupo consistindo de: uma amina terciária opcionalmente substituída da forma alquila C2-C4-NR7R8, em que R7 e R8 são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de alquila C1-C12 de cadeia reta, ramificada ou cíclica, benzila, a alquila C2-C4 da alquila C2-C4-NR7R8 pode ser substituída com 1 a 4 alquila C1-C2, ou pode formar parte de um anel alquila C3 a C6, e em que R7 e R8 juntos podem formar parte de um anel saturado contendo um ou mais de outros heteroátomos;

uma heterocicloalquila: selecionada dentre o grupo consistindo de: pirrolinila, pirrolidinila, morfolinila, piperidinila, piperazinila, hexametileno imina, 1,4-piperazinila, tetraidrotiofenila, tetraidrofuranila, tetraidropiranila, e oxazolidinila, em que a heterocicloalquila pode ser conectada ao ligando via qualquer átomo no anel da heterocicloalquila selecionada;

uma alquila C1-C6-heterocicloalquila, em que a heterocicloalquila da alquila C1-C6-heterocicloalquila é selecionada dentre o grupo consistindo de: piperidinila, piperidina, 1,4-piperazina, tetraidrotiofeno, tetraidrofurano, pirrolidina, e tetraidropirano, em que a heterocicloalquila pode ser conectada na alquila C1-C6 via qualquer átomo no anel da heterocicloalquila selecionada; e,

uma alquila C1-C6-heteroarila, em que a heteroarila da alquila C1-C6-heteroarila é selecionada dentre o grupo consistindo de: piridinila, pirimidinila, pirazinila, triazolila, piridazinila, 1,3,5-triazinila, quinolinila, isoquinolinila, quinoxalinila, imidazolila, pirazolila, benzimidazolila, tiazolila, oxazolidinila, pirrolila, carbazolila, indolila, e isoindolila, em que a heteroarila pode ser conectada na alquila C1-C6 via qualquer átomo no anel da heteroarila selecionada e a heteroarila selecionada é opcionalmente substituída com um grupo selecionado dentre o grupo consistindo de uma alquila C1-C4, alquila C0-C6-fenol-, alquila C0-C6-tiofenol-, alquila C2-C4-tiol-, alquila-C2-C4-tioéter, alquila C2-C4-álcool, alquila C2-C4-amina- e uma alquila C2-C4- carboxilato.

3. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que os grupos z são os mesmos grupos heteroaromáticos da fórmula:



selecionados dentre o grupo consistindo de: piridinila; quinolinila; pirazolila; imidazolila; benzimidazolila; e tiazolila, e em que R é alquila C0-C4.

4. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que z é piridinila opcionalmente substituída com alquila C0-C4.

5. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que pelo menos um dentre R1 e R2 é um grupo hidrocarboneto não aromático, o grupo hidrocarboneto não aromático sendo uma cadeia alquila C10-C20.

6. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que cada um dentre R1 e R2 é selecionado dentre o grupo consistindo de: Me, CH₂-C₆H₅, e piridin-2-ilmetila, em que a piridin-2-ilmetila é opcionalmente substituída com alquila C1-C4.

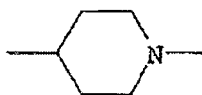
7. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que um dentre R1 e R2 é uma piridin-2-ilmetila que é opcionalmente substituída com alquila C1-C4.

8. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que um dentre R1 e R2 é selecionado dentre o grupo consistindo de:

uma amina terciária opcionalmente substituída na forma alquila C₂-C₄-NR₇R₈, em que R₇ e R₈ são independentemente selecionados dentre o grupo consistindo de alquila C₁-C₁₂ de cadeia reta, ramificada ou cíclica, -CH₂-C₆H₅, em que o C₆H₅ é opcionalmente substituído com alquila C₁-C₄ ou alquil-O-C₁-C₄, e piridin-2-ilmetila em que a piridina é opcionalmente substituída com alquila C₁-C₄, a alquila C₂-C₄ da alquila C₂-C₄-NR₇R₈ pode ser substituída com 1 a 4 alquila C₁-C₂, ou pode formar parte de um anel alquila C₃ a C₆, e em que R₇ e R₈ juntos podem formar um anel saturado contendo um ou mais de outros heteroátomos.

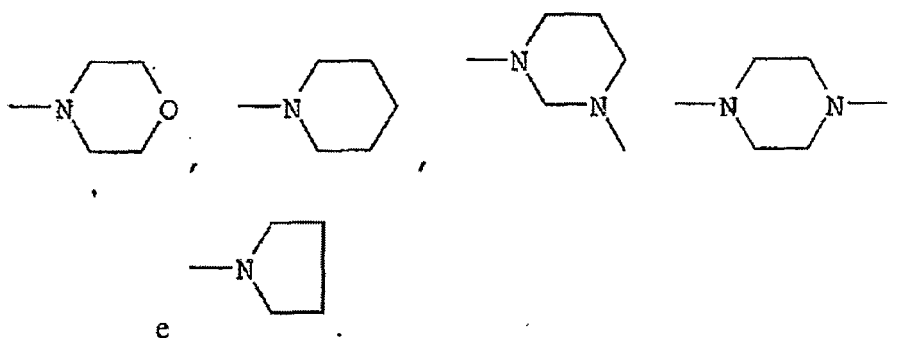
9. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que é a amina terciária opcionalmente substituída da forma alquila C₃-NR₇R₈.

10. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a alquila C₃-NR₇R₈ é



11. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a amina terciária opcionalmente substituída da forma alquila C2-NR7R8.

12. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que -NR7R8 é selecionado dentre o grupo consistindo de: -NMe2, -NEt2, -N(*i*-Pr)₂,



13. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que R3 e R4 são selecionados dentre o grupo consistindo de: alquila C(O)O-C1-C24, arila C(O)-O-C1-C24, alquila CH₂OC(O)C1-C20, éter benzílico, fenila, benzila, CN, hidrogênio, metila, e C1-C4-OR em que R é selecionado dentre o grupo consistindo de H, alquila C1-C24 ou alquila C(O)-C1-C24.

14. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que R3 e R4 são selecionados dentre o grupo consistindo de -CH₂OH, -C(O)-O-CH₂C₆H₅ e alquila C(O)O-C1-C6.

15. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que R3 e R4 são selecionados dentre o grupo consistindo de: -C(O)-O-CH₃, -C(O)-O-CH₂CH₃, -C(O)-O-C₆H₅ e CH₂OH.

16. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que R3=R4.

17. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que X é selecionado dentre o grupo consistindo de: C=O, CH₂, C(OH)₂, *syn*-CHOR e *anti*-CHOR, em que R é H, alquila C1-C24 ou alquila C(O)-C1-C24.

18. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que X é C=O ou C(OH)₂.

19. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que X é C=O.

20. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com as reivindicações 1 a 19, caracterizada pelo fato de que o complexo é da fórmula geral (A1):



em que:

M representa um metal selecionado dentre Mn (II) - (III) - (IV) - (V), Cu (I) - (II) - (III), Fe (II) - (III) - (IV) - (V), Co (I) - (II) - (III), Ti (II) - (III) - (IV), V (II) - (III) - (IV) - (V), Mo (II) - (III) - (IV) - (V) - (VI) e W (IV) - (V) - (VI);

X representa uma espécie coordenante selecionada dentre quaisquer ânions mono, bi- ou tri- carregados e quaisquer moléculas neutras capazes de coordenar o metal em um modo mono, bi ou tridentado;

Y representa qualquer contra-íon não coordenado;

a representa qualquer número inteiro de 1 a 10;

k representa qualquer número inteiro de 1 a 10;

n representa qualquer número inteiro de 0 a 10;

m representa zero ou um número inteiro de 1 a 20; e

L representa um ligando como definido nas reivindicações 1 a 19, ou seus análogos protonados ou desprotonados.

21. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que M representa um metal selecionado dentre Fe (II) - (III) - (IV) - (V).

22. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de que M representa um metal selecionado dentre Fe (II) e Fe (III).

23. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que o ligando está presente na forma selecionada dentre o grupo consistindo de $[FeLCl]Cl$; $[FeL(H_2O)](PF_6)_2$; $[FeLCl]PF_6$ e $[FeL(H_2O)](BF_4)_2$.

24. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que compreende de 10 a 100 μM de um ligando de monômero, L, ou um complexo do mesmo.

25. COMPOSIÇÃO ALVEJANTE, de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que compreende preferencialmente de 1 ppm de um ligando de monômero, L, ou um complexo do mesmo.

Resumo
“COMPOSIÇÃO ALVEJANTE”

A presente invenção refere-se ao uso de catalisadores alvejantes para a remoção de manchas. Foi verificado que os compostos da fórmula (I) compreendendo um grupo heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição podem ser vantajosamente utilizados em composições alvejantes. A composição alvejante da invenção compreende: (a) entre 1 μ M e 150 mM de um ligando de monômero, L, ou um catalisador de metal de transição do mesmo de um ligando tendo a fórmula (I); em que R1 e R2 podem ser selecionados dentre o grupo consistindo de: um grupo contendo um heteroátomo capaz de coordenar em um metal de transição; uma alquila C1-C22 opcionalmente substituída; uma arila C6-C10; uma alquil-C1-C4-arila C6-C10; e, em que pelo menos um dentre R1 e R2 é um grupo hidrocarboneto não aromático, o grupo hidrocarboneto não aromático sendo uma cadeia alquila C8-C22; R3 e R4 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, alquila C1-C4, fenila, grupos de retirada de elétrons e produtos reduzidos e derivados dos mesmos; X é selecionado dentre: C=O, um derivado cetal de C=O, um tiocetal de derivado de C=O, e $-\text{[C(R6)}_2\text{]}_y-$ em que y toma um valor 0 ou 1; cada R6 é independentemente selecionado dentre hidrogênio, hidroxila, alquil-O-C1-C24, O-benzila, alquil-O-(C=O)-C1-C24, e alquila C1-C24; os grupos z são os mesmo grupos monocíclicos ou dicíclicos heteroátomos N-doadores da forma: em que R é alquila C0-C4, e, (b) o restante, veículos e ingredientes adjuvantes, junto com pelo menos 2% em peso/peso de um alvejante de peroxigênio ou fonte do mesmo.