



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 610**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

A61K 8/22 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02795195 .3**

86 Fecha de presentación : **16.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1456337**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Utilización de compuestos complejos catalizadores de blanqueo fijados a un portador.**

30 Prioridad: **21.12.2001 DE 101 63 331**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Gentschev, Pavel;**
Döring, Steve;
Breyer, Jacques y
Machin, Antonio

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Utilización de compuestos complejos catalizadores de blanqueo fijados a un portador.

5 La presente invención refiere a la utilización como catalizadores de blanqueo de compuestos complejos fijados a portador. En especial, refiere a la utilización de compuestos catalizadores de blanqueo fijados a portador, de metales de transición con contenido de nitrógeno, como catalizadores para compuestos de peroxígeno, apropiados para blanqueo de manchas de color en el lavado de prendas textiles y limpieza de superficies rígidas, por ejemplo, utensilios de cocina, así como a detergentes, productos de limpieza y desinfectantes que contienen estos catalizadores.

10 Los compuestos de peroxígeno inorgánicos, especialmente peróxido de hidrógeno y los compuestos de peroxígeno sólidos, que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno, como el perborato de sodio y perhidrato de carbonato de sodio, se utilizan desde hace mucho tiempo como oxidantes para desinfección y blanqueo. El efecto oxidante de estas sustancias depende en buena medida de la temperatura en soluciones diluidas, por tanto, por ejemplo, con 15 H_2O_2 o perborato en medios acuosos alcalinos de blanqueo, se obtiene un blanqueo rápido y satisfactorio de productos textiles manchados recién al alcanzar una temperatura por encima de aprox. 80°C. A temperaturas menores, el efecto oxidante de los compuestos inorgánicos de peroxígeno mejora mediante adición de los llamados activadores de blanqueo, de los que se han dado a conocer en la bibliografía numerosas propuestas, principalmente los del tipo de sustancia de los compuestos N-acilo u O-acilo, por ejemplo, las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetiletildiamina, glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, N-hidantoína acetilada, hidrazida triazoles, 20 hidrotiazinas, urazol, dicetopiperazina, sulfurilamida y cianuratos, además anhídrido de ácido carboxílico, especialmente anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico; especialmente de nonanoiloxi-benzensulfonato de sodio, isononoiloxi-benzensulfonato de sodio y derivados de azúcares acilados, como pentaacetilglucosa. Al agregar estas sustancias, el efecto blanqueador de los medios acuosos de peróxido puede maximizarse de tal modo, que ya a temperaturas de alrededor de 60°C, el efecto es fundamentalmente el mismo que con el medio acuoso de peróxido solo a 25 95°C.

Con el propósito de lograr procedimientos de lavado y blanqueo que ahorren energía, las temperaturas de aplicación marcadamente por debajo de 60°C, especialmente por debajo de 45°C e incluso la de agua fría, por debajo de 20°C, 30 han adquirido importancia en los últimos años.

En el estado de la técnica, se conoce el uso de sales de metales de transición y complejos de metales de transición, como se propone, por ejemplo, en los registros de patente europeos EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490, EP 549 271 y WO 01/48138, de los llamados catalizadores de blanqueo.

35 Se ha observado que los productos textiles, especialmente la ropa de color, decolora luego de varios lavados. Sin adherir a una teoría determinada, se parte de la base de que los catalizadores utilizados en la técnica actual no solo catalizan los compuestos de peroxígeno, sino que también entran en contacto directamente con la superficie a blanquear, como las superficies de los productos textiles, y permanecen, al menos parcialmente en dichas superficies, aún después de terminado el proceso de limpieza. Durante el proceso de lavado se produce la elución de cantidades verificables de 40 las sales de metales de transición contenidas en los compuestos complejos, pudiendo entonces oxidarse estas sales de metales de transición originando así un deterioro del color, debido a que tocan directamente el objeto a blanquear, por ejemplo, los productos textiles. Por ejemplo, Mn(II) se oxida, según puede probarse, a MnO, bióxido de manganeso. El bióxido de manganeso es un oxidante inofensivo, muy potente, especialmente frente a sustancias fácilmente oxidables, 45 como los compuestos colorantes orgánicos. Con las sales de metales de transición existe, debido presumiblemente a la alta reactividad de los intermediarios oxidantes que se originan a partir de ellas y de los compuestos de peroxígeno, el peligro de deterioro de la fibra y/o de modificación del color de los productos textiles teñidos, y en casos extremos, el peligro de deterioro textil oxidativo.

50 Los catalizadores de blanqueo ampliamente conocidos en el estado de la técnica, presentan el inconveniente de entrar en contacto con una extensión más amplia de la superficie del artículo a blanquear, adhiriéndose a ella e incluso penetrándola, llegando incluso a lo profundo de los tejidos, lo que implica un riesgo mayor de cambios indeseados de color y aún de perforación del tejido si la fibra se deteriora.

55 El objeto de la presente invención es ofrecer catalizadores de blanqueo que solucionen en el estado de la técnica, los inconvenientes mencionados. Especialmente, es objeto de la presente invención, ofrecer compuestos complejos sin sal de metales de transición y/o compuestos complejos conteniendo sal de metales de transición, apropiados como catalizadores de blanqueo, que disminuyen notoriamente e incluso evitan frente al estado de la técnica, el riesgo de modificación indeseada de color y/o deterioro de la fibra. Otro objeto de la presente invención es ofrecer compues- 60 tos complejos apropiados como catalizadores de blanqueo, sin sal de metales de transición y/o conteniendo sal de metales de transición, que catalizan los efectos oxidativo y blanqueador de compuestos de peroxígeno inorgánico a temperaturas bajas inferiores a 80°C, especialmente en el rango de aprox. 15°C a 45°C.

Objeto de la presente invención es, superar los inconvenientes en el estado de la técnica y mejorar las propiedades 65 de los catalizadores de blanqueo así como disminuir la cantidad necesaria de peróxido obteniendo la misma calidad de blanqueado.

ES 2 280 610 T3

Se ha descubierto, que los complejos catalizadores de blanqueo utilizados según la Reivindicación 1, enlazados en forma covalente o fijados al menos a un portador a través de un ligando orgánico como mínimo, resuelven los inconvenientes mencionados. Especialmente, se ha probado que la cantidad de peróxido empleada puede reducirse, sin reducir la calidad de blanqueo, en comparación con los mismos complejos catalizadores de blanqueo no enlazados a un portador. Se ha demostrado que los complejos catalizadores de blanqueo utilizados según la invención, enlazados en forma covalente o fijados al menos a un portador a través de un ligando orgánico como mínimo, con metal de transición, especialmente con ligandos polidentados que contienen nitrógeno, también tienen un mejor efecto catalizador de blanqueo.

El portador polimérico evita convenientemente una acumulación del catalizador en el tejido. Los portadores se eligen especialmente de tal modo, que el catalizador esté presente en forma sólida o pueda producirse una catálisis heterogénea. Los inconvenientes conocidos de la catálisis heterogénea, como el cambio de fase de sustrato y catalizador, no se aplican a este caso, porque la catálisis de compuestos de peróxígeno activados de acción blanqueadora no debe producirse directamente en el lugar de la suciedad. El tiempo medio de vida de los compuestos de peróxígeno habituales (por ejemplo, el ácido peracético) es, por lo general, tan largo, que los compuestos de peróxígeno pueden alcanzar el lugar de la suciedad (zona de acción) por difusión. Otra ventaja de los catalizadores fijados a portador es la posibilidad de reutilización de los mismos o una leve separabilidad del material catalizador. Se prefieren especialmente aquellos portadores (preferentemente de materiales flexibles, poliméricos), que pueden utilizarse, por ejemplo, en lavadoras.

El objeto de la invención se resuelve con un catalizador de blanqueo (o más de uno) fijado a portador, apropiado para catálisis de compuestos de peróxido, teniendo el o los catalizadores de blanqueo fijados a portador un enlace covalente a un portador a través de, al menos, un ligando orgánico del catalizador de blanqueo, y formando el o los catalizadores de blanqueo un complejo con, al menos, un metal de transición. Se entiende aquí por enlace químico covalente, aquel que no se separa en soluciones acuosas y, especialmente, en ácido o soluciones que contienen bases. En especial, el enlace covalente entre el catalizador de blanqueo y el portador no se abre en condiciones típicas de lavado (básico, pH > 9, > 60 min, solución acuosa de agente tensioactivo, temperatura > 30°C) ni en condiciones ácidas (por ejemplo, pH 3). Los compuestos especialmente apropiados, estables ante los ácidos así ante las bases, son, por ejemplo, las aminas secundarias y terciarias, los enlaces C-C o los enlaces de éter. Enlaces (R-H₂C-N_(terc)-R₂, (R-H₂C-NH_(sec)-R, R-H₂C-CH₂-R o R-H₂C-O-CH₂-R (enlaces de éter).

Se ha indicado, que también pueden utilizarse ligandos libres, con enlace covalente con un portador, que solo en el lugar de aplicación forman el complejo conteniendo metal de transición, con un metal de transición derivado de otro origen, por ejemplo, del compuesto de blanqueador y/o del agua utilizada.

El objeto de la invención se logra asimismo mediante un catalizador de blanqueo (o más de uno) fijado a portador para catalizar compuestos de peróxígeno, en el que uno de los ligandos con enlace covalente con un portador, es un ligando sin metales de transición, que se quelatiza con un metal de transición derivado de un origen diferente, preferentemente del compuesto de blanqueador y/o agua agregada, formando el complejo que presenta metal de transición.

Asimismo se especifica, que el catalizador de blanqueo fijado a portador es apropiado para activar compuestos de peróxígeno y/u oxígeno. Consecuentemente, pueden utilizarse también productos sin peróxígeno, si la zona de aplicación presenta cantidades suficientes de oxígeno.

A los efectos de la presente invención, uno o más complejos con metal de transición pueden estar enlazados a través de uno o más ligandos a, al menos, un portador. Se sobreentiende, que tanto los ligandos aptos para ser utilizados en la invención, como los complejos pueden ser iguales o diferentes.

El término “opcional” según se utiliza en la descripción, incluye todas las variaciones posibles. Compuestos o grupos “opcionalmente” sustituidos, implica en consecuencia a los efectos de esta invención, compuestos o grupos sustituidos o insustituidos.

A los efectos de la presente invención, los términos “alquilo, alcoxi, arilo, alqueno, alqueno, arileno, amina, halógeno, derivado de carboxilato, cicloalquilo, derivado de carbonilo, heterocicloalquilo C1-C6, heterocicloalquilo, heteroarilo, heteroarileno, sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato, fosfino, óxido de fosfino” representan, si no se especifica otra cosa:

alquilo = alquilo C1-C8 lineal o ramificado,

alqueno = alqueno C2-C6,

cicloalquilo = cicloalquilo C3-C8,

alcoxi = alcoxi C1-C6,

arilo = homoaromático con un peso molecular ≤ 300.

ES 2 280 610 T3

Alquilenos = metileno; 1,1-etileno; 1,2-etileno; 1,1-propilideno; 1,2-propileno; 1,3-propileno; 2,2-propilideno; butan-2-ol-1,4-diilo; propan-2-ol-1,3-diilo; 1,4-butileno; ciclohexan-1,1-diilo; ciclohexan-1,2-diilo; ciclohexan-1,3-diilo; ciclohexan-1,4-diilo; ciclopentan-1,1-diilo; ciclopentan-1,2-diilo y/o ciclopentan-1,3-diilo.

5 Arileno = 1,2-fenileno; 1,3-fenileno; 1,4-fenileno; 1,2-naftalenileno; 1,3-naftalenileno; 1,4-naftalenileno; 2,3-naftalenileno; 1-hidroxi-2,3-fenileno; 1-hidroxi-2,4-fenileno; 1-hidroxi-2,5-fenileno y/o/o 1-hidroxi-2,6-fenileno.

Heteroarilo = piridinilo; pirimidinilo; pirazinilo; triazolilo; piridazinilo; 1,3,5-triazinilo; quinolinilo. Isoquinolini-
lo; quinoxalinilo; imidazolilo; pirazolilo; benzoimidazolilo; tiazolilo; oxazolidinilo; pirrolilo; carbazolilo; indolilo y/o
10 isoindolilo, en el que el heteroarilo enlaza con el compuesto a través de un átomo correspondiente a un componente
cíclico del resto heteroarilo correspondiente.

15 Heteroarileno = piridindiilo; quinolindiilo; pirazodiilo; pirazoldiilo; triazolediilo; pirazindiilo y/o imidazoldiilo, en el que el heteroarileno forma puente entre el compuesto y un átomo del heteroarileno seleccionado, se prefieren especialmente piridin-2,3-diilo; piridin-2,4-diilo; piridin-2,5-diilo; piridin-2,6-diilo; piridin-3,4-diilo; piridin-3,5-diilo; quinolin-2,3-diilo; quinolin-2,4-diilo; quinolin-2,8-diilo; isoquinolin-1,3-diilo; isoquinolin-1,4-diilo; pirazol-1,3-diilo; pirazol-3,5-diilo; triazola-3,5-diilo; triazola-1,3-diilo; pirazin-2,5-diilo y/o imidazola-2,4-diilo.

20 Heterocicloalquil C1-C6 = piperidinilo; piperidina; 1,4-piperazina, tetrahidrotiofeno; tetrahydrofurano; 1,4,7-triaziclononano; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecano; 1,4-diaza-7-tiaciclononano; 1,4-diaza-7-oxa-ciclononano; 1,4,7,10-tetraazaciclododecano; 1,4-dioxana; 1,4,7-tritiaciclononano; pirrolidina y/o tetrahidropirano, en el que el heterocicloalquilo puede estar enlazado con el alquilo C1-C6 a través de un átomo correspondiente a un componente cíclico del heterocicloalquilo seleccionado.

25 Heterocicloalquilenos = piperidin-1,2-ileno; piperidin-2,6-ileno; piperidin-4,4-ilideno; 1,4-piperazin-1,4-ileno; 1,4-piperazin-2,3-ileno; 1,4-piperazin-2,5-ileno; 1,4-piperazin-2,6-ileno; 1,4-piperazin-1,2-ileno; 1,4-piperazin-1,3-ileno; 1,4-piperazin-1,4-ileno; tetrahidrotiofen-2,5-ileno; tetrahidrotiofen-3,4-ileno; tetrahidrotiofen-2,3-ileno; tetrahidrofuran-2,5-ileno; tetrahidrofuran-3,4-ileno; tetrahidrofuran-2,3-ileno; pirrolidin-2,5-ileno; pirrolidin-3,4-ileno; pirrolidin-2,3-ileno; pirrolidin-1,2-ileno; pirrolidin-1,3-ileno; pirrolidin-2,2-ilideno; 1,4,7-triazaciclonon-1,4-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-2,3-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-2,9-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-3,8-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-2,2-ilideno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-1,4-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-1,8-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-2,3-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-2,5-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-1,2-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-2,2-ilideno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-1,4-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-1,7-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-1,2-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-2,3-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-2,2-ilideno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-1,4-ileno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-1,7-ileno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-2,3-ileno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-1,2-ileno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-2,2-ilideno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-1,4-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-1,2-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-2,3-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-6,8-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-2,2-ilideno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-1,4-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-1,2-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-2,3-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-6,8-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-2,2-ilideno; 1,4-dioxan-2,3-ileno; 1,4-dioxan-2,6-ileno; 1,4-dioxan-2,2-ilideno; tetrahidropiran-2,3-ileno; tetrahidropiran-2,6-ileno; tetrahidropiran-2,5-ileno; tetrahidropiran-2,2-ilideno; 1,4,7-tritia-ciclonon-2,3-ileno; 1,4,7-tritia-ciclonon-2,9-ileno y/o 1,4,7-tritia-ciclonon-2,2-ilideno.

45 Heterocicloalquilo = pirrolinil; pirrolidinil; morfolinil; piperidinil; piperazinil; hexametenimina; 1,4-piperazinil; tetrahidrotiofenil; tetrahidrofuranil; 1,4,7-triazaciclononanil; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanil; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecanil; 1,4-diaza-7-tiaciclononanil; 1,4-diaza-7-oxa -ciclononanil; 1,4,7,10-tetraazaciclododecanil; 1,4-dioxanil; 1,4,7-tritiaciclononanil; tetrahidropirranil y/o oxazolidinil, en el que el heterocicloalquilo enlaza con el compuesto a través de un átomo correspondiente a un componente cíclico del correspondiente heterocicloalquilo.

50 Aminas = -N(R)₂ en la que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; C1-C6-alquilo-C6H₅ y/o fenil, pudiendo ambos R formar una ciclización heterocíclica -NC₃ a -NC₅.

Halógeno = F; Cl; Br y/o I.

55 Sulfonato = -S(O)₂OR, siendo R = H; alquilo C1-C6; fenil; C1-C6-alquil -C₆H₅; Li; Na; K; Cs; Mg; y/o Ca.

Sulfato = -OS(O)₂OR, siendo R = H; alquilo-C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C₆H₅; Li; Na; K; Cs; Mg; y/o Ca.

60 Sulfón: -S(O)2R, siendo R = H; alquilo C1-C6; fenil; C1-C6-alquil-C6H5 y/o amina (para la formación de sulfonamida), elegido del grupo que comprende: -NR'2, en el que cada R' se elige independientemente del otro del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; C1-C6-alquil-C6H5; y/o fenilo, en el que si ambos R' = alquilo C1-C6, los R' juntos pueden formar una ciclización heterocíclica -NC3 a -NC5. Derivados de carboxilato = -C(O)OR, eligiéndose R del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C6H5; Li; Na; K; Cs; Mg; y/o Ca.

65 Derivados de carboxilato = -C(O)R, eligiéndose R del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-
alquil-C6H5 y/o amina (para la formación de amida) elegida del grupo que comprende:

ES 2 280 610 T3

-NR'2, donde R' se elige independientemente del otro del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; C1-C6-alquil-C6H5; y/o fenilo, donde si ambos R' = alquilo C1-C6, entonces los R' juntos pueden formar una ciclización heterocíclica -NC3 a -NC5.

5 Fosfonato = -P(O)(OR)2, en el que cada R se elige independientemente del otro del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C6H5; Li; Na; K; Cs; Mg; y/o Ca.

Fosfato = -OP(O)(OR)2, en el que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C6H5; Li; Na; K; Cs; Mg; y/o Ca.

10 Fosfino = -P(R)2, en el que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C6H5.

15 Óxido de fosfino = -P(O)R2, en el que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; fenilo; C1-C6-alquil-C6H5 y/o amina (para la formación de fosfonamido), que se elige del grupo que comprende: -NR'2, en el que R' se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; C1-C6-alquil-C6H5; y/o fenilo, en el que si ambos R' = alquilo C1-C6, entonces los R' juntos pueden formar una ciclización heterocíclica -NC3 a -NC5.

20 Se prefiere especialmente, si no se especifica algo diferente:

Alquilo = alquilo C1-C6 lineal o ramificado;

25 alquenilo = alquenilo C3-C6;

cicloalquilo: cicloalquilo C6-C8;

alcoxi = alcoxi C1-C4.

30 Alquileno = elegido del grupo que comprende: metileno; 1,2-etileno; 1,3-propileno; butan-2-ol-1,4-diilo; 1,4-butileno; ciclohexan-1,1-diilo; ciclohexan-1,2-diilo; ciclohexan-1,4-diilo; ciclopentan-1,1-diilo; y/o ciclopentan-1,2-diilo;

35 arilo = elegido del grupo que comprende: fenilo; bifenilo; naftalenilo; antracenilo; y/o fenantrenilo;

arileno = elegido del grupo que comprende: 1,2-fenileno; 1,3-fenileno; 1,4-fenileno; 1,2-naftalenileno; 1,4-naftalenileno; 2,3-naftalenileno y/o 1-hidroxi-2,6-fenileno;

40 heteroarilo = elegido del grupo que comprende: piridinilo; pirimidinilo; quinolinilo; pirazolilo; triazolilo; isoquinolinilo; imidazolilo; y/o oxazolidinilo, estando el heteroarilo enlazado con el compuesto del heteroarilo elegido, a través de un átomo correspondiente a un componente cíclico;

45 heteroarileno = elegido del grupo que comprende: piridin-2,3-diilo; piridin-2,4-diilo; piridin-2,6-diilo; piridin-3,5-diilo; quinolin-2,3-diilo; quinolin-2,4-diilo; isoquinolin-1,3-diilo; isoquinolin-1,4-diilo; pirazol-3,5-diilo; y/o imidazol-2,4-diilo;

heterocicloalquilo = elegido del grupo que comprende: pirrolidinilo; morfolinilo; piperidinilo; piperidinilo; 1,4-piperazinilo; tetrahidrofuranilo; 1,4,7-triazaciclononano; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecano; 1,4,7,10-tetraazaciclododecano; y/o piperazinilo; estando el heterocicloalquilo enlazado con el compuesto del heterocicloalquilo elegido, a través de un átomo correspondiente a un componente cíclico;

55 heterocicloalquileno = elegido del grupo que comprende: piperidin-2,6-ileno; piperidin-4,4-ilideno; 1,4-piperazin-1,4-ileno; 1,4-piperazin-2,3-ileno; 1,4-piperazin-2,6-ileno; tetrahidrotiofen-2,5-ileno; tetrahidrotiofen-3,4-ileno; tetrahidrofuran-2,5-ileno; tetrahidrofuran-3,4-ileno; pirrolidin-2,5-ileno; pirrolidin-2,2-ilideno; 1,4,7-triazaciclonon-1,4-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-2,3-ileno; 1,4,7-triazaciclonon-2,2-ilideno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-1,4-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-1,8-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-2,3-ileno; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradec-2,2-ilideno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-1,4-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-1,7-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-2,3-ileno; 1,4,7,10-tetraazaciclododec-2,2-ilideno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-1,4-ileno; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadec-1,7-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-1,4-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-2,3-ileno; 1,4-diaza-7-tia-ciclonon-2,2-ilideno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-1,4-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-2,3-ileno; 1,4-diaza-7-oxa-ciclonon-2,2-ilideno; 1,4-dioxan-2,6-ileno; 1,4-Dioxan-2,2-ilideno; tetrahidropiran-2,6-ileno; tetrahidropiran-2,5-ileno; y/o tetrahidropiran-2,2-ilideno;

65 alquilo C1-C6-heterocicloalquilo, en el que el heterocicloalquilo del heterocicloalquilo C1-C6 elegido es del grupo que comprende: piperidinilo; 1,4-piperazinilo; tetrahidrofuranilo; 1,4,7-triazaciclononano; 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecano; 1,4,7,10-tetraazaciclododecano; y/o pirrolidinilo, estando el heterocicloalquilo enlazado con el alquilo C1-C6 a través de un átomo correspondiente a un componente cíclico del heterocicloalquilo correspondiente;

ES 2 280 610 T3

amina = -N(R)2, en la que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; y/o benzilo;

halógeno = elegido del grupo que comprende: F y/o Cl;

sulfonato = -S(O)2OR, siendo el R elegido del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; Na; K; Mg; y/o Ca;

sulfato = -OS(O)2OR, siendo el R elegido del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; Na; K; Mg y/o Ca;

sulfón = -S(O)2R, siendo el R elegido del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; benzilo y/o amina elegida del grupo que comprende: -NR'2, donde cada R' se elige independiente del otro, del grupo que comprende: hidrógeno; alquilo C1-C6; y/o benzilo;

derivados de carboxilato = -C (O)OR, siendo el R elegido del grupo que comprende: H; Na; K; Mg; Ca; alquilo C1-C6; y/o benzilo;

derivados de carbonilo = -C (O)R, siendo el R elegido del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; benzilo y/o amina elegida del grupo que comprende: -NR'2, donde cada R' se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: hidrógeno; alquilo C1-C6; y/o benzilo;

fosfonato = -P(O)(OR)2, en el que cada R se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; benzilo; Na; K; Mg; y/o Ca; fosfato = -OP(O)(OR)2; en el que cada R se elige, independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; benzilo; Na; K; Mg; y/o Ca; fosfino = -P(R)2; en el que cada R se elige, independientemente del otro, del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; y/o benzilo;

óxido de fosfino = -P(O)R2, en el que cada R independientemente del otro, se elige del grupo que comprende: H; alquilo C1-C6; benzilo y/o amina, que se eligen del grupo que comprende: -NR'2, donde cada R' se elige independientemente del otro, del grupo que comprende: hidrógeno; alquilo C1-C6; y/o benzilo.

En principio, los materiales del portador apropiados son los sólidos de moldeo como polvo, partículas, láminas, geles, fibras textiles.

A los efectos de la presente invención, el portador, al que puede enlazarse en forma covalente al menos un ligando de al menos un catalizador de blanqueo, comprende polímeros, preferentemente elegidos del grupo que abarca cloruro de polivinilo, polibutadieno, policlorbutadieno, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, polidiclorometiloxaisobutano, poliuretano, poliestireno, polimetacrilato, alcohol polivinílico, polietilenimina, celulosa, chitosán, polisiloxano, poliamida, poliamina, poliformaldehído, polietileno, polipropileno, politetrafluoretileno, poliisobutileno, óxido de polidimetilfenileno, poliestireno clorometilado y/o poliisocianato, prefiriéndose principalmente el poliestireno clorometilado.

En principio, los sólidos de moldeo apropiados como material del portador son los termoplásticos como polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamidas (PA) y/o poliésteres.

Los portadores que pueden utilizarse en la invención presentan un peso molecular ≥ 100 , ≥ 500 , ≥ 1.000 , preferentemente ≥ 10.000 , con especial preferencia ≥ 50.000 , con muy especial preferencia ≥ 100.000 . También pueden utilizarse sin embargo, portadores con pesos moleculares $\geq 1.000.000$ y $\geq 10.000.000$.

A un portador puede estar enlazado más de un catalizador de blanqueo a través de, al menos, un ligando enlazado en forma covalente al portador. Preferentemente hay más de 2, con especial preferencia, más de 10 y con muy especial preferencia, más de 20 ligandos con enlace covalente al portador. Dependiendo del portador, puede haber sin embargo, más de 50, especialmente más de 100 e incluso más de 500 ligandos enlazados en forma covalente. Si el material del portador tiene un peso molecular lo suficientemente alto, también es posible que haya más de 1 000 e incluso más de 10 000. Los ligandos enlazados al portador pueden ser también ligandos libres, es decir, sin metal de transición. En este caso, el metal de transición deriva de otro origen, por ejemplo, el agua de lavado, de limpieza o similares.

Se entiende por fibras textiles todas aquellas que elaboran en forma textil.

Las fibras textiles pueden clasificarse según la procedencia o la naturaleza del material, en los siguientes grupos:

1. fibras naturales: entre las que se distinguen las fibras de origen vegetal, animal o mineral. Las fibras vegetales derivadas de plantas fibrosas (= fibras vegetales) se subdividen a su vez en: a) fibras de semillas, por ejemplo, algodón, ceiba, b) fibras de corteza, por ejemplo, lino, cáñamo, yute, cáñamo de Guinea, ramio, rosella, crotalaria juncea, malva blanca, c) fibras duras, por ejemplo, atocha o esparto, fique, henequén, coco, manila, formio, sisal. Fibras de origen animal (= fibras animales) se subdividen en los subgrupos: a) lana, b) pelo animal fino, por ejemplo, angora, alpaca, guanaco, camello, conejo, casimir, llama, mohair, vicuña, yak, c) pelo animal grueso, por ejemplo, pelo bovino y crin, pelo de cabra y d) sedas, por ejemplo, seda morera y seda salvaje.

ES 2 280 610 T3

2. Fibras químicas: estas fibras, anteriormente llamadas fibras sintéticas, pueden agruparse en fibras de polímeros naturales y sintéticos y de sustancias inorgánicas.

a) las sustancias naturales modificadas son generalmente de origen vegetal. A esta clase pertenecen, principalmente, las fibras de celulosa regenerada, como rayón cupramonio, fibras de viscosa, fibras modales y acetatos de celulosa, como acetato, triacetato, dealginatos, como fibras de alginato y poliisoprenos, como goma.

b) Las fibras de celulosa regenerada, ocasionalmente también aquellas de ésteres de celulosa, se denominan aquí a menudo seda artificial o rayón. b) Por fibras sintéticas se entienden las fibras químicas totalmente sintéticas, fabricadas a partir de módulos orgánicos (= monómeros) mediante polimerización, policondensación o polimerización por adición, es decir, reacciones poliméricas. Entre las fibras sintéticas se cuentan, por ejemplo, fibras elastoméricas, como elastano, elastodieno; fibras de flúor; fibras poliacrílicas, como poliacrilonitrilo, modacrilo; fibras de poliamida, como nylon, aramida; fibras de policloruro, como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno; fibras de poliéster, fibras de poliolefina, como polietileno, polipropileno y alcohol polivinílico. c) Las fibras inorgánicas pueden ser de vidrio, carbono o metal, que para la fabricación de fibras, se llevan a una forma apta para el hilado y en este estado, por ejemplo, en solución o como colados, se comprimen, por ejemplo, a través de orificios estrechos, por ejemplo inyectores, en un medio solidificante, que puede ser un baño de precipitación, por un procedimiento de hilado húmedo o en una cámara de hilado calentada, o se moldean como filamentos mediante un procedimiento de hilado seco, en equipos para hilado por fusión, si es necesario, se estiran, tiñen y transforman en fibras por hilado de acuerdo con distintos métodos y se unifican en cabos.

En principio, pueden emplearse tanto materiales hilados como no hilados, como vellón, tejidos o género de malla de los materiales mencionados o de otros materiales apropiados, o mezclas de los mismos. Además, también pueden utilizarse, entre otros materiales, plásticos esponjados, especialmente de poro abierto, microfibras, nanofibras, partículas, aglomerados y/o láminas como material o como portador, a este respecto, las partículas, nanopartículas, aglomerados, polvo y/o geles pueden formarse a partir del mismo material que las fibras. Los portadores pueden consistir especialmente en un material determinado o de una mezcla de materiales.

Las partículas apropiadas para ser utilizadas como portador, presentan preferentemente un diámetro de partícula de $20\text{ }\mu\text{m}$ y 1 mm y preferentemente, entre $200\text{ }\mu\text{m}$ y $0,6\text{ mm}$.

El o los ligandos orgánicos de la presente invención con enlace covalente con el material del portador, son apropiados para la formación de un complejo catalizador de blanqueo mediante complejación de un metal, siendo el complejo formado apropiado para catalizar blanqueadores, especialmente compuestos peroxi. Preferentemente, el complejo catalizador de blanqueo con, al menos, un ligando enlazado en forma covalente al portador, presenta un metal de transición.

Otra forma de ejecución, es aquella en la que el ligando con al menos un ligando que enlaza en forma covalente a un portador, es un ligando libre, que sólo en la zona de aplicación forma un complejo conteniendo metal de transición, con un metal de transición derivado de otro origen, por ejemplo, a partir del compuesto blanqueador y/o del agua empleada. Preferentemente, este complejo conteniendo metal de transición se forma *in situ* en el medio de aplicación.

El complejo catalizador de blanqueo a utilizar según la invención, con al menos un ligando, preferentemente orgánico, con enlace covalente a un portador, presenta un metal de transición, como mínimo.

El (los) metal(es) de transición se elige(n) preferentemente del grupo que comprende: Mn con estado de oxidación II-V, Fe I-IV, Cu I-III, Co I-III, Ni I-III, Cr II-VII, Ag I-II, Ti II-IV, W IV-VI, Pd II, Ru II-V, V II-V y/o Mo II-VI.

El catalizador de blanqueo puede ser regenerado a un valor de pH entre 7-14, preferentemente 8-10 y de preferencia, $\geq 9,5$.

Los complejos que se utilizan con preferencia en la invención son complejos fijados a portador, con metales de transición, como manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y/o cobre. Los ligandos, que pueden formar un enlace covalente con un portador, presentan la fórmula general I,



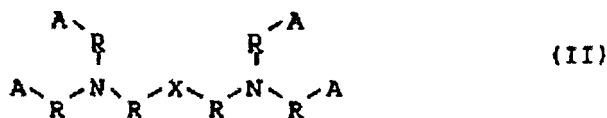
en la que R es un enlace directo o, según el caso, un grupo alquileo eventualmente sustituido con un grupo amino, con 1 a 4 átomos de C, A representa un sistema de anillos condensado o no condensado, que contiene al menos un átomo de nitrógeno, y B es hidrógeno, un grupo OH o A.

Los complejos de este tipo, fijados a portador a través de tal(es) ligando(s), pueden utilizarse como catalizadores, especialmente para compuestos inorgánicos de peróxigeno en soluciones de oxidación, deterativas, de limpieza o des-

infectantes. En los grupos alquilenos R, una o más unidades de CH₂ no adyacentes, no enlazadas directamente al átomo de N central, pueden ser sustituidas por unidades NH, según el caso.

Las fijaciones covalentes de compuestos de fórmula general I a portadores poliméricos, representan un desafío en lo especialmente sintético, porque frente a otros sistemas de ligandos (por ejemplo, sistemas macrocíclicos) los grupos de anclaje correspondientes deben ser introducidos prioritariamente.

Los compuestos de fórmula general I pueden ser transformados en ligandos de fórmula general II



por medio de la modificación específica del enlace de sus unidades B.

En la fórmula, A y R representan lo ya especificado, y X a su vez es un anillo de fenileno hidroxisustituido y/o con sustitución alquilo C₁₋₄ o, según el caso, un grupo alquilenos C₁₋₄ hidroxisustituido, con capacidad para enlazar complejamente dos átomos de metal de transición. Otro objeto de la invención es, por tanto, la utilización, según el caso, de complejos binucleados o multinucleados, fijados a portador en forma covalente a través de, al menos, un ligando, presentando los metales de transición manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y/o cobre, y uno o más ligandos de fórmula general II. Este tipo de complejos de la invención, fijados a portador, pueden utilizarse como catalizadores, especialmente para compuestos de peroxígeno inorgánicos en soluciones de oxidación, deterativas, de limpieza o desinfectantes.

En la parte R-B del compuesto según la fórmula I, R es preferentemente un enlace directo, si B es hidrógeno, y si B es un grupo hidroxilo entonces no es enlace directo, preferentemente. En una molécula de ligando, no todos los grupos R deben ser idénticos. A los sistemas de anillos preferidos, con contenido de nitrógeno (A en las fórmulas I y II), pertenecen el grupo 2-piridilo, el grupo 2-imidazolilo, el grupo 1-metil-2-imidazolilo y el grupo 2-benzimidazolilo. En una molécula de ligando, no todos los grupos R deben ser idénticos. R es preferentemente un grupo metileno en los compuestos de fórmula I o II. En los compuestos según la fórmula II, X se elige preferentemente entre los grupos 1,3-fenileno, 2-hidroxi-1,3-fenileno, 2-hidroxi-5-metil-1,3-fenileno e hidroximetileno.

Los ligandos según la fórmula general I o II, pueden fabricarse en principio, de acuerdo con métodos habituales, por ejemplo, los descritos en el artículo sinóptico de K. Wieghardt en Angew. Chem. 101 (1995), páginas 1179-1198 y en los trabajos originales allí citados. Usualmente, se convierten sustancias crudas disponibles en el comercio, en los ligandos deseados mediante reacciones de condensación, por ejemplo, por disociación de compuestos hidrohaleados. Estos pueden convertirse por último, en solventes de uso corriente, con sales de los correspondientes metales de transición. Los complejos de la invención a utilizar como catalizadores de blanqueo, se forman por lo general, ya a temperatura ambiente y se obtienen normalmente a partir de solventes de uso corriente en forma cristalina.

Los metales de transición mencionados se encuentran, preferentemente, en los estados de oxidación +2, +3 o +4 en los catalizadores de blanqueo a utilizar de acuerdo con la invención. Preferentemente, se utilizan complejos con metales de transición de estados de oxidación +3 o +4. Los sistemas con cifras de oxidación combinadas también son posibles. En caso de complejos multinucleados, no todos los átomos de metal del complejo deben ser iguales. Entre los complejos utilizados con preferencia se cuentan aquellos con hierro y/o manganeso como átomos centrales.

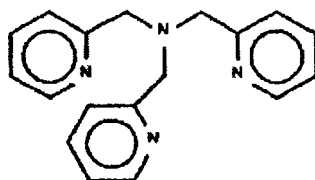
Además de los ligandos según la fórmula general I o II, los complejos de metal de transición a utilizarse en la invención pueden tener otros ligandos, generalmente de estructura sencilla, especialmente ligandos aniónicos monovalentes o plurivalentes. Se consideran, por ejemplo, nitrato, acetato, formiato, citrato, perclorato y haluros como cloruro, bromuro e ioduro así como aniones complejos como hexafluorofosfato. Los ligandos aniónicos son los encargados del balance de carga entre el átomo central del metal de transición y el sistema de ligandos. También es posible la presencia de ligandos oxo, ligandos peroxo y ligandos imino. Estos ligandos adicionales pueden también efectuar puente, de modo tal que se originen los complejos multinucleados con al menos un ligando según la fórmula general I o II.

El o los ligandos pueden fijarse a portador a través de grupos reactivos como OH, N, H, halógeno, enlaces múltiples, especialmente dobles enlaces, o pueden fijarse a portador con al menos un grupo reactivo del portador con formación de un enlace covalente. Los enlaces simples covalentes entre portador y ligando pueden obtenerse, por ejemplo, mediante un átomo de N por cuaternización. La formación de enlaces múltiples y/o simples entre ligando(s) y portador incluye las reacciones de sustitución y/o condensación. Entre el portador y el ligando puede formarse un enlace estérico o inclusive, uno etérico. En principio, todos los enlaces simples y múltiples entre portador y ligando son posibles, en tanto el ligando conserve su capacidad de coordinación. Se prefiere que el polímero portador contenga al menos un sustituyente y/o grupo funcional apropiado para la formación de un enlace covalente, preferentemente elegido del grupo que comprende -H, -OH, -NH₂, -NH-R, -halógeno, -SH, -Si-OR, -C=C, -C≡C, -OR, -NCO, -COOH, -COOR, -CHO, -CN, -NH-C=O, -O=C-O-C=O y/o epóxido.

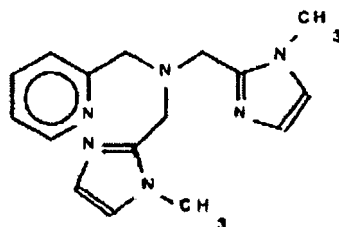
ES 2 280 610 T3

A los ligandos preferidos, que pueden enlazarse en forma covalente a un portador para formar catalizadores de blanqueo según la invención, pertenecen aquellos:

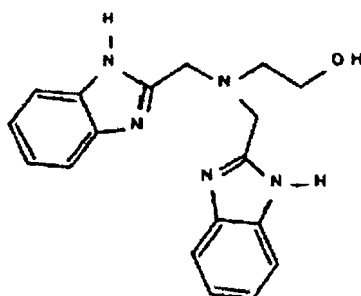
con ligandos tris-(2-piridilmetil) amino,



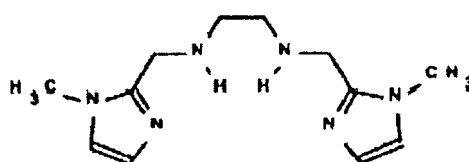
con el ligando (bis-((1-metilimidazol-2-il)-metil))-(2-piridilmetil)-amino



con el ligando N-bis-(2-benzoimidazolilmetil)-aminoetanol,

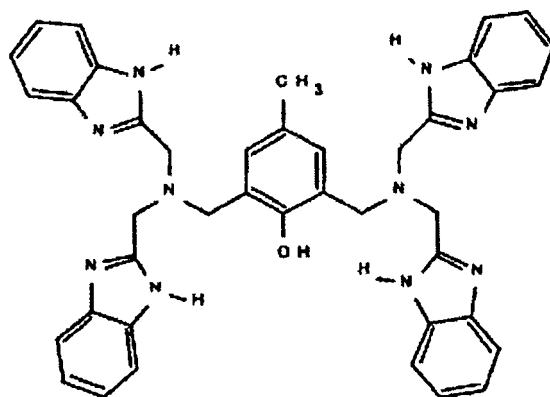


y con el ligando N,N'-(bis-(1-metilimidazol-2-il)-metil)-etilendiamino,

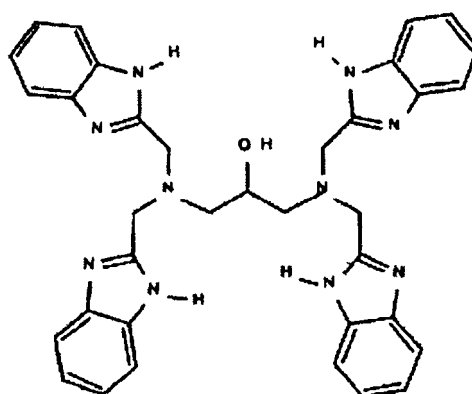


ES 2 280 610 T3

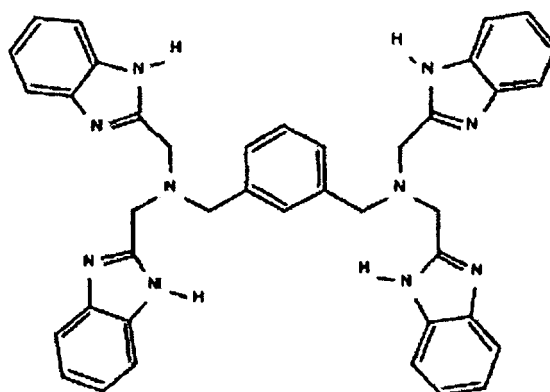
Entre los ligandos preferidos según la fórmula general II están 2,6-bis-(bis-(2-benzoimidazolilmetil) aminometil)-4-metilfenol,



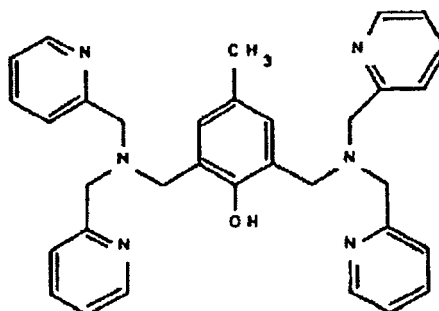
N,N,N',N'-tetraquis-(2-benzoimidazolilmetil) -2-hidroxi-1,3-diaminopropano,



1,3-bis-(bis-(2-benzoimidazolilmetil)aminometil)-benzol,



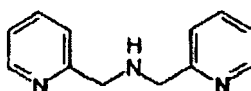
y 2,6-bis-(bis-(2-piridilmetil)aminometil)-4-metilfenol,



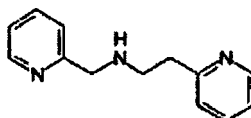
Un catalizador de blanqueo de metal de transición fijado a portador, con el ligando enlazable en forma covalente a un portador, según la fórmula I o II, se utiliza para blanquear suciedad de color, como manchas de color en el lavado de prendas textiles, especialmente en medios de lavado acuosos con agentes tensioactivos. La expresión “Blanqueo de suciedad de color” debe entenderse en su sentido más amplio e implica tanto el blanqueo en sí mismo de la suciedad que se encuentra en la prenda textil, el blanqueo de la suciedad que se encuentra en el medio líquido de lavado, después de haberse desprendido de la prenda, como también la destrucción oxidativa de los colores textiles que se encuentran en el medio de lavado, desprendidos por las condiciones de lavado de las prendas textiles, antes de que puedan impregnar otros tejidos de diferente color.

Otra forma de aplicación según la invención, es la utilización de los catalizadores de blanqueo con metal de transición fijados a portador de la invención, con el ligando enlazable en forma covalente a un portador, según la fórmula I o la fórmula II, en soluciones de limpieza para superficies rígidas, especialmente para utensilios de cocina, para blanqueo de manchas de color. También en este caso se entiende por blanqueo tanto el blanqueo en sí de la suciedad de la superficie rígida como el blanqueo de la suciedad existente en el medio de limpieza, desprendida de la superficie rígida.

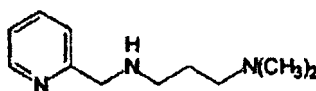
A continuación se muestran los ligandos dipodales de uso preferido para la invención, en los cuales el enlace covalente al portador, por ejemplo, una resina de Merrifield o clorometilada, puede formarse a través de la amina secundaria central del ligando:



bis(2-piridilmetil)amino



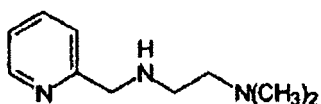
(2-piridilmetil)(2-(2-piridil)-etil)amino



(2-piridilmetil)(3-(N,N-dimetilamino)-propil)amino

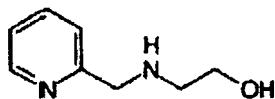
ES 2 280 610 T3

5



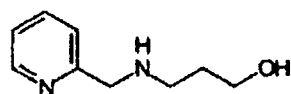
(2-piridilmetil)(2-(N,N-dimetilamino)-etil)amino

10



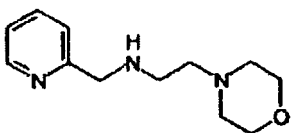
(2-piridilmetil)(2-hidroxietyl)amino

15



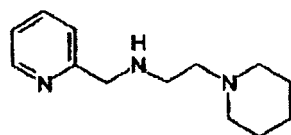
(2-piridilmetil)(3-hidroxiampil)amino

25



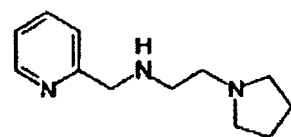
(2-piridilmetil)(2-N-morfolinoetil)amino

35



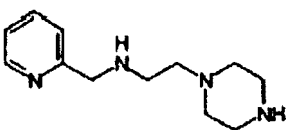
(2-piridilmetil)(2-N-piperidinoetil)amino

45



(2-piridilmetil)(2-N-pirrolidinoetil)amino

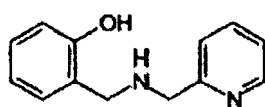
55



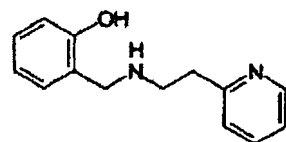
(2-piridilmetil)(2-N-piperazinoetil)amino

60
65

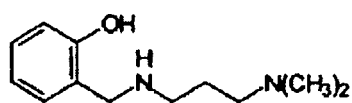
ES 2 280 610 T3



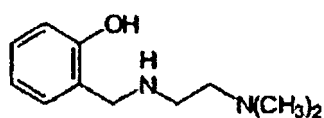
(2-hidroxiбензил)(2-пиридилметил)амино



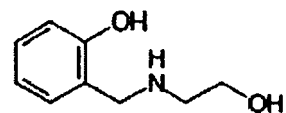
(2-hidroxiбензил)(2-(2-пиридил)-этил)амино



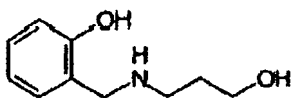
(2-hidroxiбензил)(3-(N,N-диметиламино)-пропил)амино



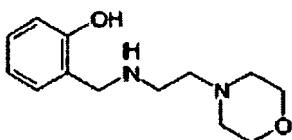
(2-hidroxiбензил)(2-(N,N-диметиламино)-этил)амино



(2-hidroxiбензил)(2-гидроксиэтил)амино

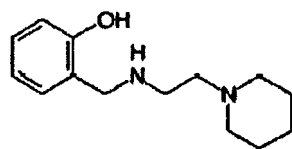


(2-hidroxiбензил)(3-гидроксипропил)амино



(2-hidroxiбензил)(2-N-морфолиноэтил)амино

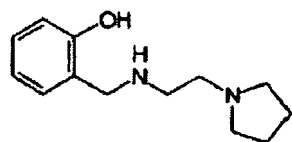
5



10

(2-hidroxibenzil)(2-N-piperidinoetil)amino

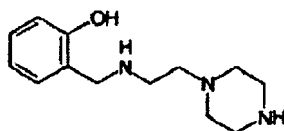
15



20

(2-hidroxibenzil)(2-N-pirrolidinoetil)amino

25



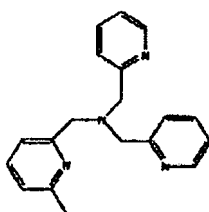
30

(2-hidroxibenzil)(2-N-piperazinoetil)amino.

35

A continuación se especifican los ligandos tripodales cuyo uso se prefiere especialmente para la invención, en los cuales puede formarse el enlace covalente entre el portador, por ejemplo, una resina de Merrifield o clorometilada, y el ligando tripodal que se muestra a continuación, preferentemente a través del grupo metilo en posición 6 del ligando tripodal:

40

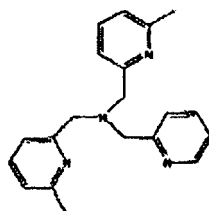


45

((6-metil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino

50

55

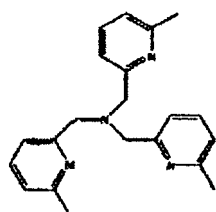


60

bis((6-metil-2-piridil)metil)(2-piridilmetil)amino

65

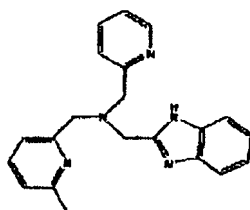
5



10

tris((6-metil-2-piridil)metil)amino

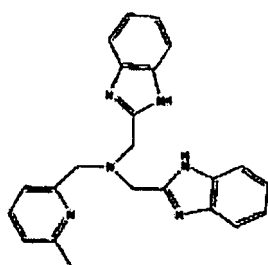
15



20

[(benzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil](2-piridil)metil]amino

25

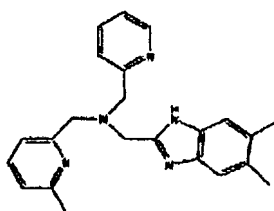


30

35

bis[(benzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil]amino

40

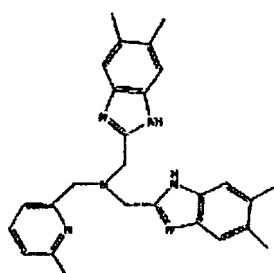


45

50

[(5,6-dimetilbenzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil](2-piridil)metil]amino

55

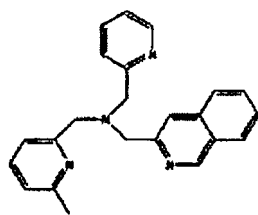


60

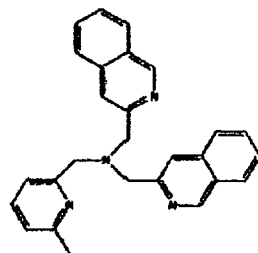
65

bis[(5,6-dimetilbenzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil]amino

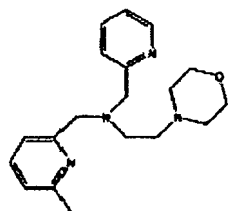
ES 2 280 610 T3



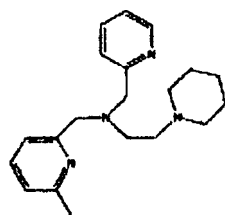
[(2-piridil)metil(6-metil-2-piridil)(2-quinolil)metil]amino



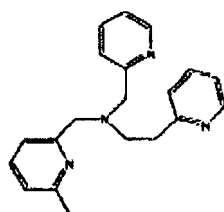
bis[(2-quinolil)(6-metil-2-piridil) metil]amino



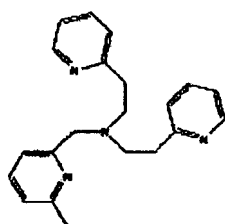
[(2-piridil)metil][(2-N-morfolinoetil)][(6-metil-2-piridil)-metil]amino



[(2-piridil)metil][(2-N-piperidinoetil)][(6-metil-2-piridil)-metil]amino

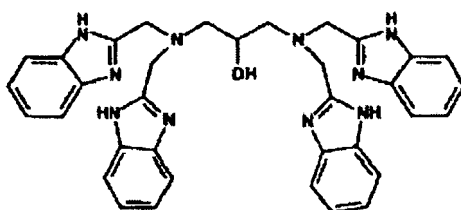


pmap [2-(2-piridil)etil][(2-piridil)metil)][(6-metil-2-piridil)-metil]amino

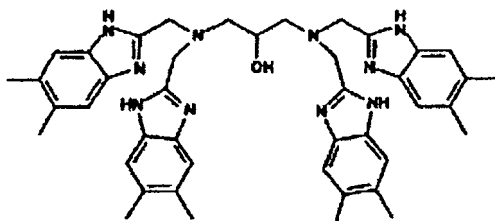


pmea [(2-piridil)metil][2-(2-piridil)etil)][(6-metil-2-piridil)-metil]amino.

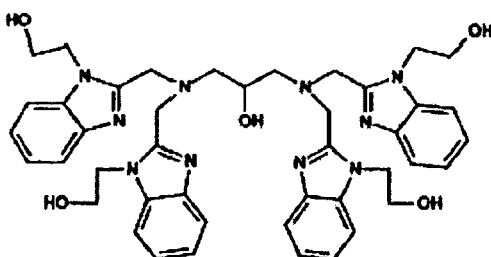
A continuación se muestran los ligandos heptadentados, de uso preferido para la invención, en los que el enlace covalente con el portador, por ejemplo, una resina de Merrifield o clorometilada, puede formarse mediante el grupo OH central del ligando:



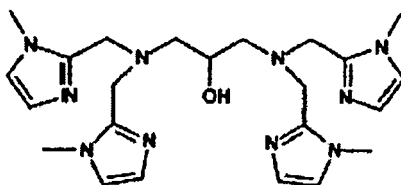
N,N,N',N'-tetraquis[2-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol



N,N,N',N'-tetraquis[2-(5,6-dimetil)-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol



N,N,N',N'-tetraquis[2-(2-hidroxietil)-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol



N,N,N',N'-tetraquis[2-(1-metil)-imidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol.

ES 2 280 610 T3

Otro(s) complejo(s) catalizador(es) de blanqueo a utilizar según la invención, con al menos un ligando orgánico enlazado en forma covalente a un portador, presenta(n) la fórmula general (A1) siguiente:



en la que:

M representa un metal elegido del grupo: Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Cr(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI)-(VII), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI), W(IV)-(V)-(VI), Pd(II), Ru(II)-(III)-(IV)-(V) y/o Ag(I)-(II); preferentemente Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II), Fe(II)-(III)-(IV) y/o Co(I)-(II)-(III);

L representa uno de los ligandos detallados en la descripción, que puede estar protonizado o deprotonado;

X representa una molécula con capacidad de coordinación y/o un grupo que comprenda aniones con una, dos o tres cargas y/o a una molécula arbitraria neutral apta para coordinación mono, bi o tridentada de un metal, como O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, OH^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , S^{2-} , RS^- , PO_4^{3-} , PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $NRR'R''$, RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} y/o RSO_3^- , y con especial preferencia O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, OH^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , CN^- , S^{2-} , RS^- , PO_4^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $NRR'R''$, RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} y/o RSO_3^- y más preferentemente $CF_3SO_3^-$;

Y representa un contraión no coordinante, preferentemente elegido del grupo que comprende ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $N^+RR'R''R'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- , $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , PR_4^+ , RBO_2^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , $SbCl_6^-$, $CuCl_4^{2-}$, CN , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, CO_3^{2-} , HCO_3^- y/o BF_4^- y más preferentemente ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $N^+RR'R''R'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , PR_4^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} y/o BF_4^- ;

R, R', R'', R''' representan independientemente entre sí -H, -OH, -OR (siendo R = grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o carbonilo), grupos -OAr, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y/o carbonilo, cada grupo R, Ar, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y/o carbonilo puede ser sustituido opcionalmente por, al menos, un grupo E o R6 junto con R7 y/o, independientemente de eso, R8 junto con R9 representan O, donde E representa grupos funcionales que comprenden O, S, P, N, Se, halógeno y/o cualquiera de los electrones representa grupos donadores y/o aceptores de electrones, y R, R', R'', R''' preferentemente representan H, alquilo sustituido o arilo sustituido, más preferentemente a H o fenilo sustituido, naftilo o alquilo C1-4;

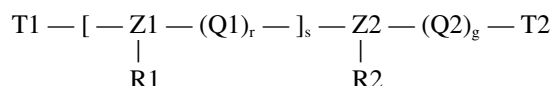
a = representa un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4;

k = representa un número entero de 1 a 10;

n = 0 o representa un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4;

m = 0 o representa un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 8.

Preferentemente, el ligando orgánico que puede enlazarse en forma covalente al portador, presenta la fórmula general (BI):



en la que:

g = 0 o representa un número entero de 1 a 6;

r = representa un número entero de 1 a 6;

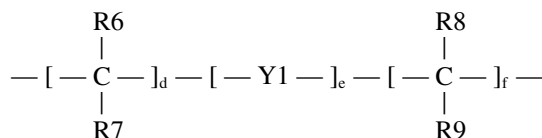
s = 0 o representa un número entero de 1 a 6;

Z1, Z2 representan, independientemente entre sí, un heteroátomo o a un anillo heterocíclico o heteroaromático;

Z1 y/o Z2 pueden ser opcionalmente sustituidos con, al menos, un grupo funcional E, como se detalla abajo;

Q1, Q2 representan, independientemente, un grupo con la fórmula siguiente:

ES 2 280 610 T3



en la que:

$$10 > d + e + f > 1; \quad d = 0-9; \quad e = 0-9; \quad f = 0-9;$$

cada Y1 es elegido independientemente del otro del grupo -O-, -S-, -SO-, -SO₂⁻, -(G¹)N-, -(G¹)(G²)N- (definiéndose G¹ y/o G² a continuación), -C(O)-, arileno, alquileo, heteroarileno, -P- y/o -P(O)-; si s > 1, cada grupo -[Z1 (R1)-(Q1)r]-es definido independientemente;

R1, R2, R6, R7, R8, R9 representan, independientemente entre sí, -H, -OH, -OR (siendo R = grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o carbonilo), grupo -OAr, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y/o carbonilo, cada grupo R, Ar, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y/o carbonilo puede ser sustituido por, al menos, un grupo E funcional, o R6 junto con R7 y/o, independientemente de eso, R8 junto con R9 representan oxígeno;

E representa grupos funcionales que comprenden O, S, P, N, Se, halógeno y/o cualquiera de los grupos donadores de electrones y/o cualquiera de los grupos aceptores de electrones, preferentemente E representa -OH, derivados de monocarboxilato o policarboxilato, arilo, heteroarilo, sulfonato, tiol (-RSH), tioéter (-R-S-R'), disulfuro (-RSSR'), ditieno, monofosfonato o polifosfonato, monofosfato o polifosfato, grupos donador de electrones y/o grupos aceptores de electrones, y/o grupos con la fórmula (G¹)(G²)N-, (G¹)(G²)(G³)N-, (G¹)(G²)N-C(O)-, G³O- y/o G³C(O)-, donde cada G¹, G² y/o G³ representan independientemente entre sí, H, alquilo, grupos donadores de electrones y/o grupos aceptores de electrones, incluidos los mencionados;

R1-R9 pueden ser un grupo que forma puente, preferentemente enlazado con otra parte de un agente de la misma fórmula general;

T1, T2 representan, independientemente entre sí, R4 o R5, definiéndose R4 o R5 como R1-R9, o si g = 0 y/o s > 0, R1 con R4, y/o R2 con R5 pueden corresponder, independientemente entre sí, a = CH-R10, definiéndose R10 como R1-R9; o

T1, T2 pueden ser -T2-T1, pudiendo formar opcionalmente un enlace covalente, si s > 1 y/o g > 0;

si Z1 y/o Z2 = N o T1 y T2 representan un enlace simple y/o R1 y/o R2 faltan, Q1 y/o Q2 representan, independientemente entre sí, un grupo de fórmula general:



en la que al menos dos de los R1, R2, R6, R7, R8 y/o R9 independientemente entre sí, están enlazados mediante un enlace covalente,

si Z1 y/o Z2 = oxígeno, R1 y/o R2 pueden faltar,

si Z1 y/o Z2 = S, N, P, B o Si, entonces R1 y/o R2 faltan, si Z1 y/o Z2 representan un heteroátomo, sustituido con un grupo funcional E, entonces R1 y/o R2 y/o R4 y/o R5 pueden faltar.

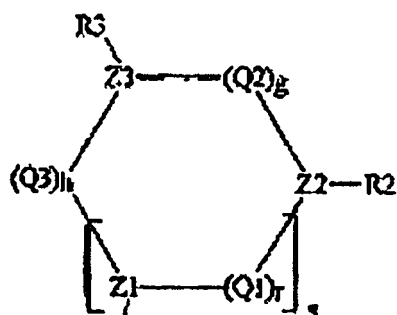
Los grupos Z1 y/o Z2 representan un heteroátomo como N, P, O, S, B y/o Si, preferentemente un anillo heterocíclico sustituido o, dado el caso, un anillo heteroaromático sustituido, elegido del grupo que comprende piridina, pirimidina, pirazina, pirazidina, pirazol, pirrol, imidazol, benzoimidazol, quinolina, isoquinolina, carbazol, triazol, indol, isoindol, furano, tiofeno, oxazol y/o tiazol.

El grupo R1-R9 es preferentemente -H, hidroxil-C₀-C₂₀-alquilo, halo-C₀-C₂₀-alquilo, nitroso, formil-C₀-C₂₀-alquilo, carboxil-C₀-C₂₀-alquilo y/o éster y/o sales de los mismos, carbamoyl-C₀-C₂₀-alquilo, sulfo-C₀-C₂₀-alquilo y/o ésteres y/o sales de los mismos, sulfamoyl-C₀-C₂₀-alquilo, amino-C₀-C₂₀-alquilo, arilo-C₀-C₂₀-alquilo, heteroarilo-C₀-C₂₀-alquilo, C₀-C₂₀-alquilo, alcoxi-C₀-C₈-alquilo, carbonilo-C₀-C₆-alcoxi y/o arilo-C₀-C₆-alquilo y/o C₀-C₂₀-alquilamida.

Al menos un R1-R9 puede ser un grupo que forma puente, que enlaza una molécula de ligando con una molécula de otro ligando, preferentemente con un ligando de la misma fórmula.

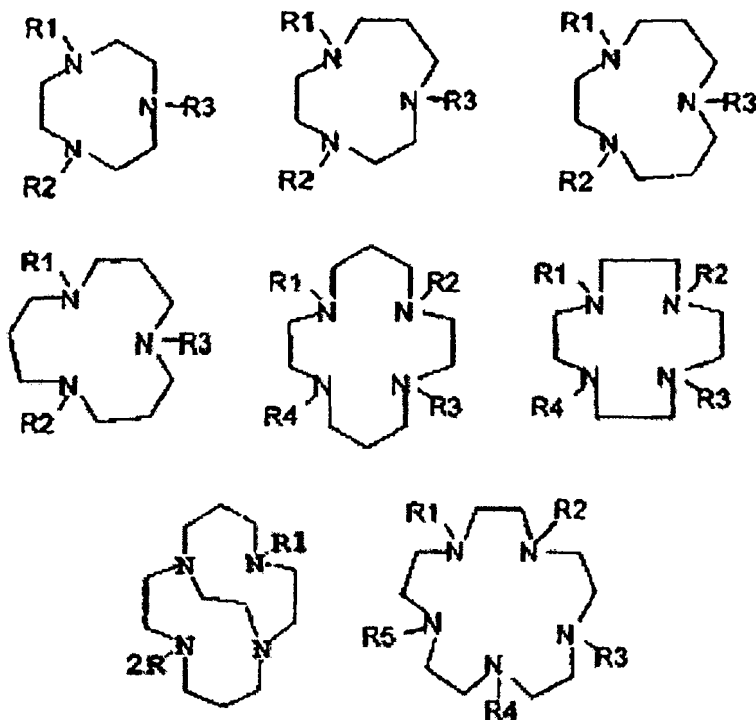
El grupo que forma puente tiene preferentemente la fórmula -Cn'(R11)(R12)-(D)p-Cm'(R11)(R12)- y enlaza ambas moléculas, donde p es 0 o 1, D es un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo, o componente de un anillo aromático o saturado homonuclear o heteronuclear, n' es un número entero de 1 a 4, m' es un número entero de 1 a 4, con la excepción de que si n'+m' es ≤ 4, R11 y/o R12, elegidos independientemente del grupo que comprende

-H, NR13 y/o OR14, alquilo, arilo, pueden ser opcionalmente sustituidos, y R13 y/o R14 = -H, alquilo, arilo, ambos pueden ser opcionalmente sustituidos. Como alternativa o adicionalmente, al menos dos de los grupos R1-R9 que forman puente son átomos que forman enlace, preferentemente heteroátomos, presentando los grupos que forman puente, alquilenos, hidroxialquilenos o heteroarilos. Otro grupo modificado que puede utilizarse para la invención se basa en la fórmula (BI), en la que los grupos T1 y/o T2 forman un enlace simple y $s > 1$, según la fórmula general (BII):



en la que los Z3 representan, independientemente entre sí, un grupo, definido como Z1 o Z2; los R3 representan, independientemente entre sí, un grupo definido como R1-R9; los Q3, independientemente entre sí, representan un grupo definido como Q1, Q2; $h = 0$ o 1 a 6 ; y/o $s' = s - 1$.

Los ligandos de uso preferido para la invención son los ligandos orgánicos de fórmula general (BII), en la que $s' = 1, 2$ o 3 ; $r = g = h = 1$; $d = 2$ o 3 ; $e = f = 0$; $R6 = R7 = H$, de tal modo que, preferentemente, el (los) ligando(s) presente(n) una de las siguientes estructuras:



En estos ejemplos preferentes, R1, R2, R3 y/o R4 se eligen independientemente del grupo que comprende -H, alquilo, arilo, heteroarilo, y/o al menos uno de los R1-R4 representa un grupo que forma puente ligado a una molécula de la misma fórmula y/o al menos dos de los R1-R4 forman juntos un grupo que forma puente enlazado con átomos de N del mismo enlace, preferentemente el grupo que forma puente es un puente que contiene alquileno o hidroxialquileno o un heteroarilo, preferentemente heteroarileno. Más preferentemente, R1, R2, R3 y/o R4 se eligen, independientemente entre sí, del grupo que comprende -H, metilo, etilo, isopropilo, heteroarilo con contenido de nitrógeno, o un grupo que puentea la molécula de la misma fórmula general o un grupo, que es preferentemente alquileno o hidroxialquileno, que puentea la molécula de la misma fórmula general con átomos de N.

ES 2 280 610 T3

El mencionado complejo $[M_a L_k X_n] Y_m$ comprende preferentemente:

$M = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Cu(I)-(III)}, \text{Fe(II)-(III)}, \text{Co(II)-(III)}$;

$X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-$;

$Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-$;

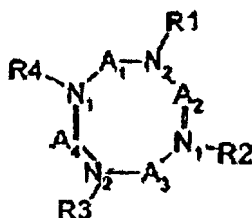
$a = 1, 2, 3, 4$;

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$;

$m = 1, 2, 3, 4$; y/o

$k = 1, 2, 4$.

Según la fórmula general (BII) en la que $s' = 2$; $r = g = h = 1$; $d = f = 0$; $e = 1$; y/o cada Y1 independientemente del otro, es alquileno o heteroarileno. El ligando tiene preferentemente la fórmula general:



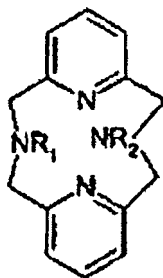
en la que:

A_1, A_2, A_3, A_4 se eligen independientemente entre sí, del grupo que comprende grupos C1-9 alquileno o heteroarileno, y/o N_1 e N_2 representan independientemente entre sí, un heteroátomo o un grupo heteroarileno.

Preferentemente, N_1 representa un nitrógeno alifático, N_2 representa un grupo heteroarileno, R_1, R_2, R_3, R_4 representan cada uno independientemente del otro, -H, alquilo, arilo o heteroarilo y/o A_1, A_2, A_3, A_4 representan cada uno -CH₂-.

Uno de los R_1 - R_4 puede representar un grupo que puentea la molécula de la misma fórmula general y/o al menos dos de los R_1 - R_4 pueden representar un grupo que puentea la molécula de la misma fórmula general a través de átomos de N, el grupo que forma puente contiene preferentemente puente alquileno o hidroxialquileno o un heteroarilo, preferentemente heteroarileno. Preferentemente, R_1, R_2, R_3 y/o R_4 se eligen independientemente entre sí, del grupo que comprende -H, metilo, etilo, isopropilo, heteroarilo con contenido de nitrógeno, o un grupo que puentea la molécula de la misma fórmula general o un grupo, que es preferentemente alquileno o hidroxialquileno, que puentea la molécula de la misma fórmula general con átomos de N.

El ligando tiene preferentemente la fórmula general:



en la que cada R_1, R_2 representa independientemente uno de otro, -H, alquilo, arilo o heteroarilo.

El complejo $[M_a L_k X_n] Y_m$ comprende preferentemente:

$M = \text{Fe(II)-(III)}, \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)-(III)}$;

ES 2 280 610 T3

$X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-;$

$Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^- , \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-;$

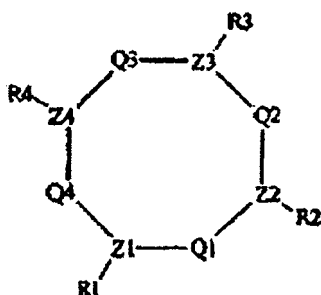
$a = 1, 2, 3, 4;$

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9;$

$m = 1, 2, 3, 4; \text{ y/o}$

$k = 1, 2, 4.$

Otro ligando que puede utilizarse en la invención, que puede enlazarse en forma covalente al portador, se basa en la fórmula general (BII), con $s' = 2$ y/o $r = g = h = 1$, según la fórmula general:

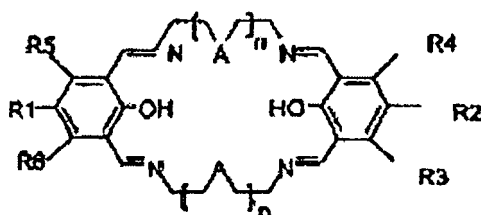


en la que:

preferentemente cada Z1-Z4 representa un anillo heteroaromático; $e = f = 0$; $d = 1$; y/o R7 falta, preferentemente $R1 = R2 = R3 = R4 = 2,4,6\text{-trimetil-3-SO}_3\text{Na-fenil}, 2,6\text{-diCl-3(o 4)-SO}_3\text{Na-fenil}.$

Como alternativa, cada Z1-Z4 representa N; R1-R4 falta; ambos Q1 y/o Q3 representan $=\text{CH-}[-Y1]_e\text{-CH=}$; y/o ambos Q2 y/o Q4 representan $-\text{CH}_2\text{-}[-Y1]_n\text{-CH}_2-$.

Preferentemente el ligando a emplear en la invención, que puede formar enlace covalente con el portador, presenta la fórmula general:



en la que:

A representa un alquileo opcionalmente sustituido, opcionalmente interrumpido con un heteroátomo y/o n es cero o un número entero de 1 a 5.

Preferentemente R1-R6 representan hidrógeno, $n = 1$ y/o $A = -\text{CH}_2-, -\text{CHOH-}, -\text{CH}_2\text{N(R)CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)CH}_2\text{CH}_2-$, donde R representa hidrógeno o alquilo, también preferentemente A representa $-\text{CH}_2-, -\text{CHOH-}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$.

También se prefiere que el complejo correspondiente $[\text{M}_a\text{L}_k\text{X}_n]\text{Y}_m$ comprenda:

$\text{M} = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Co(II)-(III)}, \text{Fe(II)-(III)};$

$X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-;$

$Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^- , \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-;$

ES 2 280 610 T3

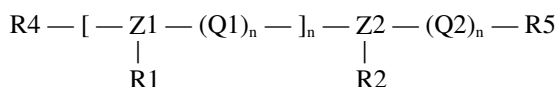
a=1, 2, 3, 4;

n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9;

5 m=1, 2, 3, 4; y/o

k=1,2,4.

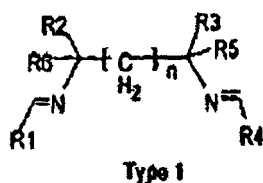
10 En otra modificación de (BI), T1 y/o T2 representan, independientemente entre sí, los grupos R4, R5, como se definió para R1-R9, según la fórmula general (BIII):



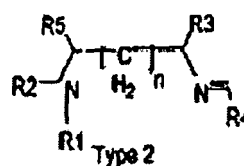
15

En esta fórmula general (BIII), s = 1; r = 1; g = 0; d = f = 1; e = 1-4; Y1 = -CH2-; y/o R1 junto con R4, y/o R2 junto con R5,

20



25

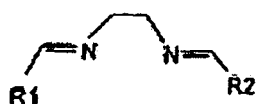


30

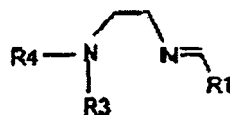
independientemente entre sí son = CH-R10, donde R10 se define como R1-R9. R2 junto con R5 puede ser = CH-R10, y R1 y/o R4 a dos grupos separados. Alternativamente, ambos R1 junto con R4, y/o R2 junto con R5, independientes entre sí, pueden ser =CH-R10. Un ligando preferido a emplear en la invención, que puede formar enlace covalente con el portador, presenta la fórmula general que se indica a continuación.

Preferentemente, este ligando es elegido del grupo que comprende:

35



40



donde:

45

los R1 y/o R2 elegidos son del grupo que comprende fenoles, heteroaril-C₀-C₂₀-alquilo, opcionalmente sustituidos; los R3 y/o R4 se eligen del grupo que comprende -H, alquilo, arilo, fenoles, heteroaril-C₀-C₂₀-alquilo, alquilarilo, aminoalquilo, alcoxi; opcionalmente sustituidos; también se prefieren los R1 y/o R2 elegidos del grupo que comprende fenoles, heteroaril-C₀-C₂-alquilo, opcionalmente sustituidos, R3 y/o R4 elegidos del grupo que comprende -H, alquilo, arilo, fenoles y/o nitrógeno-heteroaril-C₀-C₂-alquilo, opcionalmente sustituidos.

50

El complejo correspondiente [M_aL_kX_n]Y_m puede comprender preferentemente:

M=Mn(II)-(IV), Co(II)-(III), Fe(II)-(III);

X=CH₃CN, OH₂, Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, N₃⁻, SCN⁻, OH⁻, O₂⁻, PO₄³⁻, C₆H₅BO₂²⁻, RCOO⁻;

55

Y=ClO₄⁻, BPh₄⁻, Br⁻, Cl⁻, [FeCl₄]⁻, PF₆⁻, NO₃⁻;

a=1, 2, 3, 4;

60

n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9;

m=1, 2, 3, 4; y/o

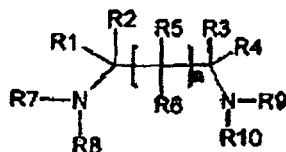
k=1, 2, 4.

65

En otra variante según la fórmula general (BIII), s = 1; r = 1; g = 0; d = f = 1; e = 1-4; Y1 = -C(R') (R''), siendo R' y/o R'', definidos independientemente entre sí, como R1R9.

ES 2 280 610 T3

El ligando que puede utilizarse en la invención presenta preferentemente la fórmula general:



Los grupos R1, R2, R3, R4, R5 en esta fórmula son preferentemente -H o C₀-C₂₀-alquilo, n=0 o 1, R6 es -H, alquilo, -OH o -SH, y/o R7, R8, R9, R10 son elegidos preferentemente cada uno independiente del otro, del grupo que comprende -H, C₀-C₂₀-alquilo, heteroaril-C₀-C₂₀-alquilo, alcoxi-C₀-C₈-alquilo y/o amino-C₀-C₂₀-alquilo.

El complejo correspondiente [M_aL_kX_n]Y_m comprende preferentemente:

M=Mn(II)-(IV), Fe(II)-(III), Cu(II), Co(II)-(III);

X= CH₃CN, OH₂, Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, N₃⁻, SCN⁻, OH⁻, O₂⁻, PO₄³⁻, C₆H₅BO₂²⁻, RCOO⁻;

Y=ClO₄⁻, BPh₄⁻, Br⁻, Cl⁻, [FeCl₄]⁻, PF₆⁻, NO₃⁻;

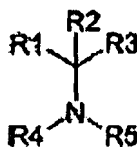
a=1, 2, 3, 4;

n=0, 1, 2, 3, 4;

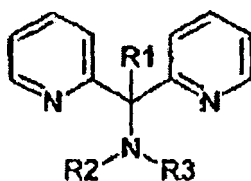
m=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8; y/o

k=1,2,3,4.

Otro ligando apropiado para la invención, que forma enlace covalente con un portador, tiene la fórmula general (BIII), s = 0; g = 1; d = e = 0; f = 1-4. Preferentemente, este ligando tiene fórmula general:



Se prefiere aún más que el ligando presente la fórmula general siguiente:



donde:

R1, R2, R3 están definidos como R2, R4, R5.

El complejo correspondiente [M_aL_kX_n]Y_m se especifica a continuación:

M=Mn(II)-(IV), Fe(II)-(III), Cu(II), Co(II)-(III);

X= CH₃CN, OH₂, Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, N₃⁻, SCN⁻, OH⁻, O₂⁻, PO₄³⁻, C₆H₅BO₂²⁻, RCOO⁻;

Y=ClO₄⁻, BPh₄⁻, Br⁻, Cl⁻, [FeCl₄]⁻, PF₆⁻, NO₃⁻;

ES 2 280 610 T3

a=1, 2, 3, 4;

n=0, 1, 2, 3, 4;

5 m=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8; y/o

k=1, 2, 3, 4.

10 Otro complejo que puede emplearse según la invención, que puede formar enlace covalente a través de, al menos, un ligando orgánico con un portador, presenta la fórmula general (A1):



15 en la que:

M representa Fe con estado de oxidación II, III, IV o V, Mn con estado de oxidación II, III, IV, VI o VII, Cu con estado de oxidación I, II o III, Co con estado de oxidación II, III o IV, o Cr con estado de oxidación II-VI;

20 X representa un átomo o molécula con capacidad de coordinación;

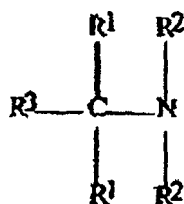
n representa cero o un número entero en el rango de 0 a 3;

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

Y representa un contraión, siendo este contraión dependiente de la carga del complejo;

q=z/[carga de Y]; y/o

30 L representa un ligando pentadentado de fórmula general (B):



40 en la que:

cada R¹, R² representa, independientemente uno de otro, -R⁴-R⁵,

45 R³ representa hidrógeno, alquilo, arilo o arilalquilo, o -R⁴-R⁵, opcionalmente sustituidos,

cada R⁴ representa independientemente del otro un enlace simple o alquileo, alquilenilo, oxialquileo, aminoalquileo, alquileo éter, carboxiléster o carboxilamida, opcionalmente sustituidos, y/o

50 cada R⁵ representa, independientemente del otro, un grupo aminoalquilo opcionalmente N-sustituido, o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, elegido del grupo comprendiendo piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y/o tiazolilo.

55 El ligando L tiene fórmula general (B), como ya se especificó, y es un ligando pentadentado. El término "pentadentado" significa, a los efectos de esta invención, que cinco heteroátomos pueden coordinar el ión del metal M en el complejo de metal.

60 De acuerdo con la fórmula (B), un heteroátomo coordinante de nitrógeno es aquel contenido en la cadena de metilamina (cadena peptídica), y/o un heteroátomo coordinante está contenido preferentemente en cada uno de los cuatro grupos laterales R¹ y/o R². Preferentemente todos los átomos que coordinan heteroátomos son átomos de nitrógeno.

65 El ligando L de fórmula (B) abarca preferentemente al menos dos grupos heteroarilo sustituidos o insustituidos en los cuatro grupos laterales. El grupo heteroarilo es, preferentemente, un grupo piridin-2-ilo y/o, si está sustituido, preferentemente, un grupo piridin-2-ilo metilsustituido o etilsustituido. Se prefiere más especialmente que el grupo heteroarilo sea un grupo piridin-2-ilo insustituido. Preferentemente, el grupo heteroarilo está enlazado con metilamina, preferentemente a través del átomo de N de la misma, mediante un grupo metileno.

ES 2 280 610 T3

Preferentemente, el ligando L de fórmula (B) contiene al menos un grupo lateral sustituido amino-alquilo, también preferentemente, dos grupos laterales aminoetilo, más preferentemente 2-(N-alquil)aminoetilo o 2-(N,N-dialquil)aminoetilo.

5 En la fórmula (B) R¹ representa preferentemente piridin-2-ilo o R² representa piridin-2-il-metilo. Preferentemente, R² o R¹ representan 2-aminoetilo, 2-(N-(m)etil)aminoetilo o 2-(N,N-di(m)etil)aminoetilo. Si se sustituyen, R⁵ representa preferentemente 3-metilpiridin-2-ilo. R³ representa preferentemente hidrógeno, benzilo o metilo.

10 Ejemplos de los ligandos L que pueden utilizarse preferentemente en la invención de fórmula (B), en su forma más simple, son:

(i) Ligandos que contienen piridin-2-il como:

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

15 N,N-bis(pirazol-1-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

N,N-bis(imidazol-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

20 N,N-bis(1,2,4-triazol-1-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(pirazol-1-il)metilamino;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(imidazol-2-il)metilamino;

25 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(1,2,4-triazol-1-il)metilamino;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

30 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

N,N-bis(pirazol-1-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(pirazol-1-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

35 N,N-bis(imidazol-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(imidazol-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

40 N,N-bis(1,2,4-triazol-1-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(1,2,4-triazol-1-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(pirazol-1-il)-1-aminoetano;

45 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(pirazol-1-il)-2-fenil-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il)-metil)-1,1-bis(imidazol-2-il)-1-aminoetano;

50 N,N-bis(piridin-2-il)-metil)-1,1-bis(imidazol-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(1,2,4-triazol-1-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(1,2,4-triazol-1-il)-1-aminoetano;

55 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano;

60 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(4-ácido sulfónico-fenil)-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(piridin-2-il)-1-aminoetano;

65 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(piridin-3-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(piridin-4-il)-1-aminoetano;

ES 2 280 610 T3

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(1-alquil-piridinio-4-il)-1-aminoetano;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(1-alquil-piridinio-3-il)-1-aminoetano;

5 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-(1-alquil-piridinio-2-il)-1-aminoetano;

(ii) Ligandos que contienen aminoetilo como:

10 N,N-bis(2-(N-alquil)amino-etil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

N,N-bis(2-(N-alquil)amino-etil)-bis(pirazol-1-il)metilamino;

N,N-bis(2-(N-alquil)amino-etil)-bis(imidazol-2-il)metilamino;

15 N,N-bis(2-(N-alquil)amino-etil)-bis(1,2,4-triazol-1-il)metilamino;

N,N-bis(2-(N,N-dialquil)amino-etil)-bis(piridin-2-il)metilamino;

20 N,N-bis(2-(N,N-dialquil)amino-etil)-bis(pirazol-1-il)metilamino;

N,N-bis(2-(N,N-dialquil)amino-etil)-bis(imidazol-2-il)metilamino;

N,N-bis(2-(N,N-dialquil)amino-etil)-bis(1,2,4-triazol-1-il)metilamino;

25 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(2-amino-etil)metilamino;

N,N-bis(pirazol-1-il-metil)-bis(2-amino-etil)metilamino;

30 N,N-bis(imidazol-2-il-metil)-bis(2-amino-etil)metilamino;

N,N-bis(1,2,4-triazol-1-il-metil)-bis(2-amino-etil)metilamino.

35 Los ligandos especialmente preferidos son:

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamino, denominado en lo subsiguiente N4Pi;

N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, denominado en lo subsiguiente MeN4Pi;

40 N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano, denominado en lo subsiguiente BzN4Pi.

Otro complejo de ligandos que puede utilizarse en la invención se basa en la fórmula general (A) del complejo y (B) del ligando, como ya se especificó, pero con la salvedad de que R³ representa hidrógeno.

Alternativamente, la sustancia orgánica forma un complejo de fórmula general (A), como ya se especificó, pero con la salvedad de que L representa un ligando pentadentado o hexadentado de fórmula general (C):

50
$$R^1 R^1 N - W - N R^1 R^2$$

en la que:

55 cada R¹ independientemente del otro, representa -R³-V, donde R³ representa alquileo, alquilenilo, oxialquileo, aminoalquileo o alquilenéter, opcionalmente sustituidos, y/o V representa un grupo heteroarilo, opcionalmente sustituido, elegido del grupo que comprende piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y/o tiazolilo;

60 W representa un grupo puente alquileo elegido del grupo, comprendiendo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂-C₆H₄-CH₂-, -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, y/o -CH₂-C₁₀H₆-CH₂-; y/o

65 R² representa un grupo elegido del grupo comprendiendo R¹, y/o grupos alquilo, arilo y/o arilalquilo, opcionalmente sustituidos con un sustituyente elegido del grupo comprendiendo hidroxilo, alcoxi, fenoxi, carboxilato, carboxamida, carboxiléster, sulfonato, amina, alquilamina y/o N⁺(R⁴)₃, en la que R⁴ se elige del grupo comprendiendo hidrógeno, alcanoilo, alquenoilo, arilalcanoilo, arilalquenoilo, oxialcanoilo, oxialquenoilo, aminoalcanoilo, aminoalquenoilo, alcaniléter y/o alquenoiléter.

ES 2 280 610 T3

El ligando L tiene fórmula general (C), como ya se especificó, y es un ligando pentadentado o, si $R^1 = R^2$, puede ser un ligando hexadentado. El término “pentadentado” significa, a los efectos de esta invención, como ya se mencionó, que cinco heteroátomos pueden coordinar el ión del metal M en el complejo de metal. El término “hexadentado” significa, a los efectos de esta invención, que en principio, seis heteroátomos pueden coordinar el ión del metal M en el complejo de metal. En los ligandos hexadentados coordinan, por lo general, sin embargo, solo un máximo de cinco de los seis ligandos.

En la fórmula (C) hay dos heteroátomos enlazados mediante un grupo puente W y/o al menos un heteroátomo coordinador en cada uno de los tres grupos R^1 . Preferentemente, el heteroátomo coordinador es un átomo de nitrógeno.

El ligando L de fórmula (C) abarca al menos un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido en cada uno de los tres grupos R^1 . Preferentemente, el grupo heteroarilo es un grupo piridin-2-ilo, especialmente un grupo piridin-2-ilo metilsustituido o etilsustituido. El grupo heteroarilo está ligado a través de un átomo de N en la fórmula (C), preferentemente a través de un grupo alquileo y también preferentemente a través de un grupo metileno. Se prefiere principalmente que el grupo heteroarilo sea un grupo 3-metil-piridin-2-ilo, enlazado a un átomo de N a través de metileno.

El grupo R^2 en la fórmula (C) es un grupo alquilo, arilo o arilalquilo, sustituido o insustituido, o un grupo R^1 .

Preferentemente, R^2 es diferente de cada uno de los grupos R^1 en la fórmula antes mencionada. Preferentemente, R^2 es metilo o etilo. El grupo puente W puede ser un grupo alquileo sustituido o insustituido elegido del grupo comprendiendo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$, y/o $-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$, (donde $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$ pueden ser orto, para, o meta- C_6H_4- , $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$). Preferentemente, el grupo puente W es un grupo etileno o 1,4-butileno, con mayor preferencia, un grupo etileno.

Preferentemente, V representa piridin-2-ilo sustituido, especialmente a piridin-2-ilo metilsustituido o etilsustituido, y/o con mayor preferencia, V representa 3-metilpiridin-2-ilo.

Ejemplos de los ligandos de fórmula (C), en su forma más simple, son:

N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-etil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-benzil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-hidroxietil)-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-metoxietil)-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-metil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-etil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-benzil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-hidroxietil)-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-metoxietil)-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-metil-N,N',N'-tris(3-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-etil-N,N',N'-tris(3-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-benzil-N,N',N'-tris(3-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-hidroxietil)-N,N',N'-tris(3-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-metoxietil)-N,N',N'-tris(3-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-metil-N,N',N'-tris(5-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-etil-N,N',N'-tris(5-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-benzil-N,N',N'-tris(5-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino; y/o

N-(2-metoxietil)-N,N',N'-tris(5-etil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino.

ES 2 280 610 T3

Los ligandos especialmente preferidos que pueden utilizarse en la invención, que pueden formar enlace covalente con un portador, son:

N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-etil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-benzil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino;

N-(2-hidroxietil)-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino; y/o

N-(2-metoxietil)-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino.

Los ligandos muy especialmente preferidos utilizables en la invención, que pueden formar enlace covalente con un portador, son:

N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino; y/o

N-etil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)etilen-1,2-diamino.

Preferentemente, el metal M en la fórmula (A) es Fe o Mn, y de mayor preferencia, Fe. Preferentemente, los átomos/las moléculas coordinantes X en la fórmula (A) pueden elegirse del grupo conteniendo R⁶OH, NR⁶₃, R⁶CN, R⁶OO-, R⁶S-, R⁶O-, R⁶COO-, OCN-, SCN-, N₃-, CN-, F-, Cl-, Br-, I-, O₂-, NO₃-, NO₂-, SO₄²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻ y/o donadores aromáticos de N elegidos del grupo conteniendo piridina, pirazina, pirazol, pirrol, imidazol, benzoimidazol, pirimidina, triazol y/o tiazol, donde R⁶ se elige preferentemente del grupo conteniendo hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido y/o arilo opcionalmente sustituido. X puede ser además LMO- o LMOO-, siendo M un metal de transición y L un ligando, como se especificó anteriormente. X, que tiene capacidad de coordinación, se elige preferentemente del grupo conteniendo CH₃CN, H₂O, F-, Cl-, Br-, OOH⁶, R⁶COO-, R⁶O-, LMO-, y/o LMOO- donde R⁶ representa hidrógeno o fenilo, naftilo o alquilo C1-C4, opcionalmente sustituido.

El contraión Y en la fórmula (A) equilibra la carga z del complejo formado mediante el ligando L, del metal M y/o del X coordinante. Si la carga z es positiva, Y puede ser un anión, por ejemplo, R⁷COO-, BPh₄-, ClO₄-, BF₄-, PF₆-, R⁷SO₃-, R⁷SO₄-, SO₄²⁻, NO₃-, F-, Cl-, Br-, o I-, con R⁷ = hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Si z es negativa, Y es un catión usual, por ejemplo, un metal alcalino, metal alcalinotérreo o un catión (alquil)amonio.

Los contraiones Y apropiados son también aquellos que originan la formación de sólidos estables en depósito. Los contraiones preferentes de complejos metálicos preferidos se eligen del grupo conteniendo R⁷COO-, ClO₄-, BF₄-, PF₆-, R⁷SO₃- (especialmente CF₃SO₃-), R⁷SO₄-, SO₄²⁻, NO₃-, F-, Cl-, Br-, y/o I-, donde R⁷ representa hidrógeno o fenilo, naftilo o alquilo C1-C4, opcionalmente sustituido. Otro complejo de ligandos apropiado para la invención, que puede formar enlace covalente con un portador a través de, al menos, un ligando, presenta la fórmula general (D) siguiente:



en la que:

M' representa hidrógeno o un metal elegido del grupo conteniendo Ti, V, Co, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K y/o Li;

X representa un átomo o molécula con capacidad de coordinación;

a representa un número entero en el rango de 1 a 5;

b representa un número entero en el rango de 1 a 4,

c representa cero o un número entero entre 0 y 5,

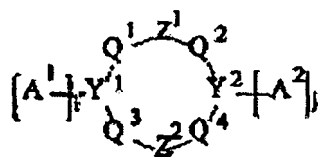
z representa la carga del compuesto y es un número entero, que puede ser positivo, cero o negativo;

Y representa un contraión, que se elige dependiendo de la carga del compuesto;

q=z/[carga de Y]; y/o

L representa un ligando pentadentado de fórmula general (B) o (C), como se especificó anteriormente.

Una sustancia orgánica apropiada incluye un ligando macrocíclico de fórmula (E):



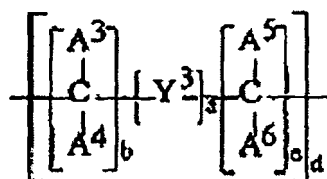
en la que:

Z^1 y/o Z^2 se eligen independientemente entre sí del grupo conteniendo estructuras de anillo monocíclicas o policíclicas aromáticas, que presentan opcionalmente al menos un heteroátomo, pudiendo sustituirse cada estructura de anillo aromática con, al menos, un sustituyente; Y^1 y/o Y^2 se eligen independientemente entre sí del grupo conteniendo átomos de C, N, O, Si, P y/o S;

A^1 y/o A^2 se eligen independientemente entre sí del grupo conteniendo hidrógeno, alquilo, alqueno y/o cicloalquilo, donde cada alquilo, alqueno y/o cicloalquilo puede ser sustituido opcionalmente con, al menos, un grupo elegido del grupo conteniendo hidroxilo, arilo, heteroarilo, sulfonato, fosfato, grupos donadores de electrones y/o grupos aceptores de electrones, y/o grupos de fórmula $(\text{G}^1)(\text{G}^2\text{N}-, \text{G}^3\text{OC}(\text{O})-, \text{G}^3\text{O}-\text{y/o } \text{G}^3\text{C}(\text{O})-$, donde cada G^1 , G^2 y/o G^3 se elige independientemente del otro del grupo conteniendo hidrógeno y/o alquilo y/o grupos donadores de electrones y/o grupos aceptores de electrones (adicionalmente a los mencionados anteriormente);

i y/o j se eligen del grupo conteniendo 0, 1 y/o 2 correspondientemente a la valencia Y^1 y/o Y^2 ;

cada Q^1 - Q^4 se elige independientemente del otro del grupo según la fórmula a continuación:



en la que:

$$10 > a+b+c > 2 \text{ y/o } d \geq 1;$$

cada Y^3 se elige independientemente del grupo conteniendo $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-(\text{G}^1)\text{N}-$ (donde G^1 es como se especificó anteriormente), $-\text{C}(\text{O})-$, arileno, heteroarileno, $-\text{P}-$ y/o $-\text{P}(\text{O})-$;

cada A^3 - A^6 se elige independientemente del otro del grupo conteniendo los grupos A^1 y/o A^2 ya especificados; y en los que, al menos dos de los A^1 - A^6 forman un grupo puente, con tal que A^1 y/o A^2 estén enlazados, sin estar simultáneamente enlazados a A^3 - A^6 , el grupo puente enlazando A^1 y/o A^2 puede presentar un grupo carbonilo.

El ligando de fórmula (E), si no se especifica otra cosa, comprende todos los grupos alquilo, hidroxialquilo, alcoxi y/o alqueno, preferentemente con 1 a 6, también preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono.

Los grupos donadores de electrones preferidos comprenden grupos alquilo (por ejemplo, metilo), alcoxi (por ejemplo, metoxi), fenoxi y/o amino insustituido, monosustituido y disustituido. Los grupos aceptores de electrones preferentes comprenden nitro, carboxi, sulfonil y/o halógeno.

El ligando de fórmula (E) puede estar presente como complejo de ligandos con átomo de metal de transición o sin átomo de metal de transición. En la forma complejada sin metal de transición, el metal de transición puede derivar de la composición pronta para utilizarse, es decir, del producto o, por ejemplo, de un medio fluido, que puede ser agua, utilizado conjuntamente con el producto en el lugar de aplicación. El agua corriente presenta habitualmente rastros suficientes de metales de transición.

Otro ligando preferido a emplear en la invención, que puede formar enlace covalente con el portador, presenta la fórmula general (E) con un contraíón de fórmula (F):



en la que:

H es un átomo de hidrógeno;

Y es un contraión, siendo el contraión dependiente de la carga del complejo;

x es un número entero, de modo que al menos un átomo de nitrógeno de L está protonizado;

z representa la carga del complejo y/o es un número entero, positivo o cero;

$q = z / [\text{carga de Y}]$; y/o

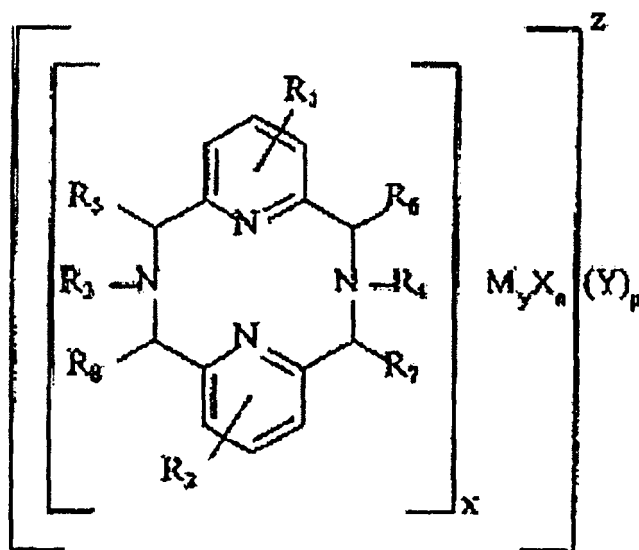
L es un ligando de fórmula (E) como se especificó anteriormente.

En otra forma utilizable de ejecución de la invención, la sustancia orgánica forma un complejo metálico de fórmula (G), basado en la formación de par iónico de fórmula (F):



en la que:

L, Y, x, z y/o q están definidos como en la fórmula (F) y/o M es un metal elegido del grupo comprendiendo Mn con estados de oxidación II-V, Fe II-V, Cu I-III, Co I-III, Ni I-III, Cr II-VI, W IV-VI, Pd V, Ru II-IV, V III-IV y/o Mo IV-VI. Preferentemente, es un complejo de fórmula (G) en la que M representa Mn, Co, Fe o Cu. Además, se prefiere una sustancia orgánica que forme un complejo (H) de fórmula:



en la que:

M representa un átomo de Fe con estado de oxidación II o III, un átomo de Mn con estado de oxidación II, III, IV o V, un átomo de Cu con estado de oxidación I, II o III, o a un átomo de Co con estado de oxidación II, III o IV;

X es un grupo que forma puente o a un grupo que no forma puente, entre el o los átomos de M, preferentemente de Fe, Y es un contraión, x y/o y son ≥ 1 , $0 \leq n \leq 3$ y z es la carga del complejo metálico, y p = "z/carga" de Y; R1 y/o R2 representan, independientes entre sí, al menos un sustituyente del anillo, elegido del grupo que comprende hidrógeno y/o grupos donadores de electrones y/o aceptores de electrones, R3 a R8 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alquenoilo o derivados de ellos, si están sustituidos al menos por un grupo donador de electrones y/o un grupo aceptor de electrones.

En el complejo de fórmula (H) M representa, preferentemente, un átomo de Fe con estado de oxidación II o III o a un átomo de Mn con estado de oxidación II, III, IV, o V. Preferentemente, el estado de oxidación de M es III.

Si M = Fe, el complejo de fórmula (H) se encuentra preferentemente en forma de una sal de Fe como (en estado de oxidación) dihalo-2,11-diazo[3.3](2,6)piridinofano, dihalo-4-metoxi-2,11-diazo[3.3](2,6)piridinofano y/o mezclas de los mismos, especialmente en forma de una sal de cloruro.

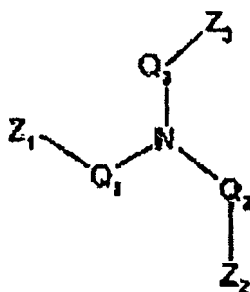
Si $M = Mn$, el complejo de fórmula (H) se encuentra preferentemente en forma de una sal de Mn (en estado de oxidación), como N,N' -dimetil-2,11-diazo[3.3](2,6)piridinofano, especialmente en forma de una sal de monohexafluorofosfato.

5 Preferentemente, X se elige del grupo conteniendo H_2O , OH^- , O_2^{2-} , SH^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , $NR_9R_{10}^-$, $RCOO^-$, $NR_9R_{10}R_{11}$, Cl^- , Br^- , F^- , N_3^- y/o combinaciones de los mismo, donde R_9 , R_{10} y/o R_{11} , independientemente entre sí, se eligen del grupo comprendiendo $-H$, C1-4 alquilo y/o arilo, opcionalmente con, al menos, un grupo aceptor de electrones y/o un grupo donador de electrones. Con mayor preferencia, X es un halógeno, especialmente un fluoridión.

10 En las fórmulas (F), (G) y/o (H), el contraión aniónico Y se elige preferentemente del grupo que comprende Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BPh_4^- y/o OAc^- . Es preferente que no haya un contraión catiónico.

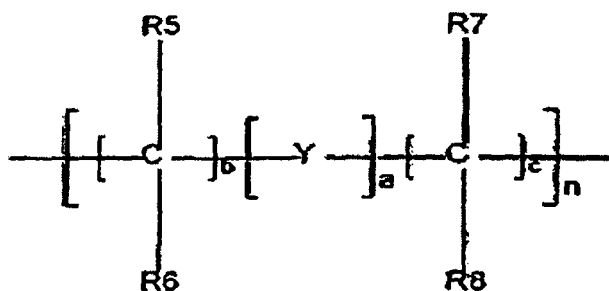
15 En la fórmula (H), R_1 y/o R_2 son ambos, preferentemente, hidrógeno; R_3 y/o R_4 son preferentemente alquilo C1-4, especialmente metilo; R_5 - R_8 son respectivamente, de preferencia, hidrógeno.

El catalizador conteniendo Fe o Mn de fórmula (H) puede hallarse en forma de monómero, dímero u oligómero. Otro ligando utilizable para la invención, puede formar el complejo de fórmula general (A1), en la que L representa un ligando de la fórmula general o un análogo protonizado o deprotonizado del mismo:



35 donde:

Z_1 , Z_2 y/o Z_3 , independientemente entre sí, representan un grupo de coordinación, elegido del grupo que comprende carboxilato, amida, $-NH-C(NH)NH_2$, hidroxifenilo, anillo heterocíclico opcionalmente sustituido o anillo heteroaromático opcionalmente sustituido, elegidos del grupo comprendiendo piridina, pirimidina, pirazina, pirazol, imidazol, benzoimidazol, quinolina, quinoxalina, triazol, isoquinolina, carbazol, indol, isoindol, oxazol y/o tiazol; Q_1 , Q_2 y/o Q_3 representan, independientes entre sí, un grupo de fórmula:



55 en la que:

60 $5 \geq a+b+c \geq 1$; $a=0-5$; $b=0-5$; $c=0-5$; $n=1$ o 2 . Preferentemente, Q_1 , Q_2 y/o Q_3 están definidos de tal modo que $a=b=0$, $c=1$ o 2 y/o $n=1$. Preferentemente, Q_1 , Q_2 y/o Q_3 , independientemente entre sí, representan un grupo, elegido del grupo comprendiendo $-CH_2-$ y/o $-CH_2CH_2-$. Y representa, independientemente, un grupo elegido del grupo comprendiendo $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(O)-$, arileno, alquilenos, heteroarileno, heterocicloalquilenos, $-(G)P-$, $-P(O)-$ y/o $-(G)N-$, donde G se elige del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, arilo, arilalquilo, cicloalquilo, cada uno de los cuales, excepto el hidrógeno, puede ser funcionalizado mediante un grupo E ;

65 R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , independientemente entre sí, representan un grupo elegido del grupo que comprende hidrógeno, hidroxilo, halógeno, $-R$ y/o $-OR$, representando R alquilo, alquilenos, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o un grupo de derivados de carbonilo, R puede funcionalizarse mediante al menos un grupo E , o R_5 junto con R_6 , o R_7

ES 2 280 610 T3

junto con R8, o ambos, representan nitrógeno, o R5 junto con R7 y/o independientemente R6 junto con R8, o R5 junto con R8 y/o independientemente R6 junto con R7, representan alquilenos C1-6, sustituido en caso necesario por alquilo C1-4, -F, -Cl, -Br o -I; y/o E representa, independientemente, un grupo funcional elegido del grupo que comprende -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, heteroarilo, -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', y/o -N(R')C(O)R', donde R' representa cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilo, opcionalmente sustituido mediante -F, -Cl, -Br, -I, -NH₃⁺, -SO₃H, -SO₃-(Na⁺, K⁺), -COOH, -COO-(Na⁺, K⁺), -P(O)(OH)₂, o -P(O)(O-(Na⁺, K⁺))₂.

Se prefieren los ligandos, como se mencionó anteriormente, con Z1, Z2 y/o Z, que corresponden, independientemente entre sí, a un grupo coordinante, elegido del grupo que comprende piridin-2-ilo opcionalmente sustituido, imidazol-2-ilo, opcionalmente sustituido, imidazol-4-ilo, opcionalmente sustituido, pirazol-1-ilo, opcionalmente sustituido, y/o quinolin-2-ilo, opcionalmente sustituido. Se prefieren más especialmente los ligandos, como se mencionó anteriormente, con Z1, Z1 y/o Z3 conteniendo grupos piridin-2-ilo, opcionalmente sustituidos. Los ligandos principalmente preferidos son los ligandos L a continuación, comprendiendo tris(piridin-2-ilmetil)amino, tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)amino, tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)amino, y/o tris(6-metil-piridin-2-ilmetil)amino.

El complejo apropiado correspondiente se especifica a continuación:



preferentemente:

M corresponde a un metal elegido del grupo comprendiendo 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) y/o W(IV)-(V)-(VI);

X representa un átomo/molécula coordinante elegido del grupo comprendiendo cada enanión mono, bi o tricargado y/o cada molécula neutral, apta para coordinación mono, bi o tridentada del metal;

Y representa cada contraión no coordinante;

a representa un número entero de 1 a 10;

k representa un número entero de 1 a 10;

n representa un número entero de 1 a 10;

m representa cero o un número entero de 1 a 20.

Se prefiere principalmente un complejo blanqueador utilizable en la invención ligado en forma covalente a un portador a través de al menos un ligando, elegido del grupo comprendiendo dimangan-tris-μ-oxo-bis(1,4,7-tri-metil-1,4,7-triazaciclonoan)bis(hexafluorofosfato), dimangan-bis-μ-oxo-μ-acetato-1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triaza-1-ciclononil)etan-bis(hexafluorofosfato), hierro-N,N'-bis(piridin-2-ilmetil)-1,1-bis(piridin-2-il)aminoetan-bis-cloruro, cobalto-pentamina-μ-acetatdcloruro, hierro-(N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)-etilendiamin)cloruro-hexafluorofosfato y/o mezclas de los mismos.

Los complejos blanqueadores apropiados para su uso, enlazables a través de al menos un ligando a un portador, con estructura macrocíclica, están descritos también en EP-A-408 131, EP-A-384503, EP-A-458 398, U.S. Pat. No. 5,194,416, WO 96/06157 y/o WO 98/39405. Otros complejos blanqueadores apropiados para su uso, enlazables a través de al menos un ligando a un portador, con estructura lineal, están descritos en EP-A-392592, WO97/48710, U.S. Pat. Nro. 5,580,485 y/o EP-909 809. U.S. Pat. Nro. 5,705.

Otros objetos de la invención son: la utilización de los catalizadores de blanqueo con metal de transición con un ligando de los descritos contenido en productos, especialmente, detergentes, productos de limpieza y desinfectantes, y un procedimiento para la activación de compuestos de peroxígeno empleando uno de tales catalizadores de blanqueo fijado a portador a través de uno de dichos ligandos. Los productos pueden presentarse fraccionados, es decir, ya separados en la cantidad necesaria de utilización.

En el procedimiento de la invención y en el marco de un procedimiento en lo que refiere a la invención, el catalizador de blanqueo fijado a portador puede ser empleado como catalizador, dondequiera que se trate de lograr un efecto blanqueador cuidando el material, por ejemplo, al blanquear tejidos o decolorar cabello, en la oxidación de productos semiacabados orgánicos e inorgánicos y en la desinfección.

La utilización según la invención consiste fundamentalmente en generar condiciones en las que el compuesto de peroxígeno y el catalizador de blanqueo fijado a portador puedan reaccionar juntos, con el objetivo de obtener productos de reacción de efecto fuertemente oxidante. Tales condiciones se producen especialmente cuando ambos componentes de la reacción se encuentran en una solución acuosa. Esto puede suceder mediante adición separada del

ES 2 280 610 T3

compuesto de peróxígeno y el catalizador de blanqueo fijado a portador a una solución que contenga, dado el caso, detergente o producto de limpieza. Es especialmente conveniente no obstante, realizar el procedimiento de la invención utilizando un detergente, producto de limpieza o desinfectante acorde con la invención, que contenga el catalizador de blanqueo fijado a portador y, dado el caso, un oxidante peroxídico. El compuesto de peróxígeno puede agregarse también separadamente a la solución como sustancia, como solución acuosa preferida o suspensión, si se utiliza un producto sin peróxígeno.

Las condiciones pueden variarse ampliamente dependiendo del destino de uso. Así, se consideran además de soluciones puras acuosas también mezclas de agua y solventes orgánicos apropiados como medios de reacción. Las cantidades a emplear de compuestos de peróxígeno se eligen de tal modo que estén presentes en las soluciones en cantidades de entre 10 ppm y 10% de oxígeno activo, preferentemente entre 50 y 5 000 ppm de oxígeno activo. Asimismo, las cantidades empleadas de catalizador de blanqueo fijado a portador, referidas al catalizador de blanqueo sin portador, dependen del uso final. Dependiendo del grado de activación deseado, se utilizan 0,00001 moles a 0,025 moles, preferentemente 0,0001 moles a 0,002 moles de catalizador por mol de compuesto de peróxígeno, pudiéndose sin embargo, aumentar o disminuir dichos límites, en casos especiales.

Un detergente, producto de limpieza o desinfectante contiene, refiriéndose los datos de % en peso al catalizador de blanqueo sin portador, preferentemente 0,0025% en peso a 0,25% en peso, especialmente 0,01% en peso a 0,1% en peso de catalizador de blanqueo. Preferentemente, tales detergentes, productos de limpieza o desinfectantes presentan catalizador(es) de blanqueo con ligando(s) según la fórmula I o la II además de los componentes habituales compatibles con el catalizador de blanqueo.

El catalizador de blanqueo fijado a portador puede, en principio, ser adsorbido de los modos usuales sobre el portador y/o ser incluido en las sustancias de cubierta.

El detergente, producto de limpieza o desinfectante, que puede hallarse especialmente como sólido en polvo, en forma de partículas densificadas, como solución homogénea o suspensión, puede contener además del catalizador de blanqueo fijado a portador utilizado según la invención, todos los componentes conocidos y habituales en ese tipo de productos. Los productos de la invención pueden presentar agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros, sustancias mejoradoras, blanqueadores, activadores de blanqueo, estabilizadores de blanqueo, otros catalizadores de blanqueo, enzimas, polímeros, potenciadores, alcalinizantes, acidificantes, productos antisedimentación, preservadores de plata, colorantes, blanqueadores ópticos, sustancias protectoras contra rayos ultravioletas, suavizantes, sustancias aromatizantes, sustancias repelentes de la suciedad, sustancias antiarrugas, sustancias antibacterianas, sustancias protectoras del color, inhibidores de decoloración, vitaminas, silicatos estratificados, sustancias que forman complejos olorosos, abrillantadores, inhibidores de espuma, espumantes, conservantes y/o sustancias auxiliares.

Preferentemente, los productos presentan sustancias mejoradoras, agentes tensioactivos de tratamiento de la superficie, compuestos de peróxígeno orgánicos y/o inorgánicos, solventes orgánicos miscibles en agua, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores de pH y otras sustancias, como blanqueadores ópticos, inhibidores de agrisamiento, inhibidores de transferencia de color, reguladores de espuma, activadores de peróxígeno adicionales, colorantes y aromatizantes.

Un desinfectante puede contener, para intensificar su acción frente a determinados gérmenes, sustancias activas antimicrobianas usuales, además de los componentes mencionados hasta ahora. El contenido de tales aditivos antimicrobianos en el producto desinfectante de la invención, preferentemente, no debe ser superior a 10% en peso, con especial preferencia, de 0,1% en peso a 5% en peso.

Conjuntamente con los catalizadores de blanqueo de metal de transición con los ligandos descritos, y especialmente combinados con compuestos de peróxígeno inorgánicos, pueden emplearse activadores de blanqueo convencionales en los productos, es decir, compuestos que, en condiciones de perhidrólisis originan ácido perbenzoico sustituido y/o ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con 1 a 10 átomos de C, especialmente 2 a 4 átomos de C.

El (los) agente(s) tensioactivo(s) que pueden utilizarse en el (los) producto(s) comprenden agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Se prefieren desde el punto de vista de la técnica de aplicación en detergentes para tejidos, mezclas de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, en las que el porcentaje de agentes tensioactivos aniónicos debe ser mayor que el porcentaje de agentes tensioactivos no iónicos.

El contenido total de agente tensioactivo del producto, por ejemplo, en composiciones deterativas, en restauradores o en productos de limpieza, es preferentemente inferior a 30% en peso, en referencia al producto total.

Se emplean como agentes tensioactivos no iónicos preferentemente alcoholes alcoxilados, con preferencia etoxilados, especialmente primarios con, preferentemente 8 a 18 átomos de C y, como promedio, 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el resto de alcohol puede ser lineal o, preferentemente, con ramificada metilo en posición 2, o contener en forma mixta, restos lineales y con ramificada metilo, así como se presentan habitualmente en restos de oxoalcohol. Especialmente se prefieren los etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, alcohol de coco, palma, estearina o alcohol oleico, y con 2 a 8 moles de óxido de etileno (EO) como promedio por mol de alcohol. A los alcoholes preferidos etoxilados pertenecen entre otros: alcoholes-C₁₂₋₁₄ con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol-C₉₋₁₁ con 7 EO, alcohol-C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u

ES 2 280 610 T3

8 EO, alcohol- C_{12-18} con 3 EO, 5 EO o 7 EO y sus mezclas, así como mezclas de alcohol- C_{12-14} con 3 EO y alcohol- C_{12-18} con 7 EO. Los grados de etoxilización dados representan valores estadísticos medios y pueden ser números enteros o fracciones, para un producto específico. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos reducida (narrow range ethoxylates, NRE). Complementariamente a los agentes tensioactivos no iónicos, pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO, como el alcohol graso de estearina con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También pueden emplearse para la invención agentes tensioactivos no iónicos, que contienen conjuntamente grupos EO y PO en la molécula. A estos efectos, pueden utilizarse bloques copoliméricos con bloques unidad EO-PO o PO-EO, y también copolímeros EO-PO-EO o copolímeros PO-EO-PO. Naturalmente, pueden utilizarse también agentes tensioactivo no iónicos mezclados alcoxilados, en los que están distribuidas las unidades EO y PO no en forma de bloque sino estadísticamente. Tales productos se obtienen mediante acción simultánea de óxido de etileno y propileno sobre alcoholes grasos.

Pueden emplearse además como agentes tensioactivos no iónicos los glucósidos de alquilo de fórmula general $RO(G)_x$, en la que R es un resto primario, de cadena recta o con derivado metilo, especialmente con resto alifático derivado metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo de una unidad de azúcares con 5 o 6 átomos de C, preferentemente de glucosa. El grado de oligomerización x, que da la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es una cifra arbitraria entre 1 y 10, preferentemente de 1,2 a 1,4.

Otra clase preferida de agentes tensioactivos no iónicos a emplear, ya sea como agentes tensioactivos no iónicos aislados o en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos, es la de los alquilésteres de ácidos grasos, alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, y preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en su cadena alquilo, especialmente metiléster de ácido graso.

También pueden emplearse los agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo, N-alquilo de coco-N,N-dimetilaminóxido y N-alquilo de estearina-N,N-dihidroxietilaminóxido, y las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos agentes tensioactivos no iónicos, no debe ser preferentemente mayor a la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no mayor a la mitad de la cantidad de los mismos.

Otros agentes tensioactivos apropiados son las polihidroxiamidas de ácidos grasos de fórmula (TI),



en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto lineal o derivado de polihidroxialquilo con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilos. Las polihidroxiamidas de ácidos grasos son sustancias conocidas, que pueden obtenerse usualmente mediante aminación reductiva de un azúcar reductora con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina, y la subsiguiente acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las polihidroxiamidas de ácidos grasos pertenecen también los compuestos de fórmula (TII),



en la que R representa un resto lineal o derivado de alquilo o alqueno con 7 a 12 átomos de carbono, R^1 representa un resto lineal, derivado o cíclico de alquilo o a un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono, y R^2 representa un resto alquilo o a un resto arilo lineal, derivado o cíclico o a un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose los restos C_{1-4} -alquilo o fenilo, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida con dos grupos hidroxilos como mínimo o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de ese resto.

[Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductiva de un azúcar, que puede ser glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse en la polihidroxiamida de ácido graso deseada, mediante descomposición con metilésteres de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

ES 2 280 610 T3

El contenido de tensioactivos no iónicos preferido para las composiciones detergentes, restauradoras y de limpieza apropiadas, comprende 5 a 20% en peso, preferentemente 7 a 15% en peso y en particular 9 a 14% en peso, en cada caso referido al total del producto.

5 En detergentes para lavavajillas automáticos se utilizan, preferentemente, tensioactivos no iónicos. Con especial preferencia, los detergentes para lavavajillas automáticos de la invención contienen un tensioactivo no iónico que presenta un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Debido a ello, se prefieren productos caracterizados por contener tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20°C, preferentemente por encima de 25°C, particularmente preferido entre 25 y 60°C, y muy en especial entre 26,6 y 43,3°C.

10 Los tensioactivos no iónicos apropiados, que presentan un punto de fusión o ablandamiento en el intervalo de temperatura mencionado, son por ejemplo, tensioactivos de baja espuma, los cuales pueden ser sólidos o de elevada viscosidad a temperatura ambiente. Si se utilizan tensioactivos no iónicos de elevada viscosidad a temperatura ambiente, entonces se prefiere que éstos presenten una viscosidad por encima de 20 Pas, preferentemente por encima de 35 Pas y muy en especial por encima de 40 Pas. También se prefieren tensioactivos no iónicos que presenten una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

15 Los tensioactivos no iónicos a utilizar preferentemente, sólidos a temperatura ambiente, se eligen entre los grupos de tensioactivos no iónicos alcoxilados, particularmente alcoholes primarios etoxilados y mezclas de esos tensioactivos con tensioactivos de estructura compleja, tales como tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO), se distinguen además por ser buenos reguladores de la espuma.

20 En una forma preferente de ejecución de la presente invención, el tensioactivo no iónico consiste en un tensioactivo etoxilado con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, proveniente de la reacción de un monohidroxialcanol o un alquilfenol de 6 a 20 átomos de C, preferentemente con 12 moles, particularmente preferido con, por lo menos, 15 moles, en especial preferido con 20 moles de etilenoóxido por mol de alcohol o alquilfenol.

25 Un tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente particularmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆-C₂₀), preferentemente a partir de un alcohol C₁₈ y de por lo menos 12 moles, preferentemente de por lo menos 15 moles y muy en especial de por lo menos 20 moles de etilenoóxido. Entre estos últimos se prefieren particularmente los llamados "narrow range ethoxylates" (ver arriba).

30 De esta forma, los medios preferidos de la invención contienen uno o varios tensioactivo(s) no iónico(s) etoxilado(s), que se obtiene(n) a partir de monohidroxialcanoles C₆₋₂₀ o alquilfenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y con más de 12 moles, preferentemente con más de 15 moles y en especial con más de 20 moles de etilenoóxido por mol de alcohol.

35 El tensioactivo no iónico posee además, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, tales unidades PO constituyen hasta el 25% en peso, con especial preferencia hasta el 20% en peso y especialmente hasta el 15% en peso del total de la masa molar del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcanoles etoxilados o alquilfenoles, que presentan además unidades de bloques copoliméricos polioxietileno-polioxipropileno. La parte alcohólica o alquilfenólica de estas moléculas no iónicas constituye preferentemente más del 30% en peso, con especial preferencia, más del 50% en peso y en especial más del 70% en peso del total de la masa molar del tensioactivo no iónico. Los agentes limpiadores transparentes se caracterizan por contener tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, con unidades de óxido de propileno en la molécula que constituyen hasta un 25% en peso, preferentemente hasta 20% en peso y especialmente hasta 15% en peso de total de la masa molar de tensioactivo no iónico.

40 Otros tensioactivos no iónicos a utilizar con especial preferencia, con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, contienen de 40 a 70% de una mezcla de bloque polimérico polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene 75% en peso de un bloque copolimérico invertido de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25% en peso de un bloque copolimérico de polioxietileno y polioxipropileno, iniciada con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

45 Los tensioactivos no iónicos, que pueden utilizarse en forma particularmente conveniente, son aquellos que se encuentran bajo el nombre de Poly Tergent® SLF-18 de la firma Olin Chemicals.

50 Otro detergente, restaurador o producto de limpieza preferido, contiene tensioactivos no iónicos de la fórmula



55 en la que R¹ representa un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o sus mezclas, R² designa a un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o sus mezclas y x representa un valor entre 0,5 y 1,5 mientras que y representa un valor de por lo menos 15.

ES 2 280 610 T3

Otros agentes tensioactivos no iónicos utilizables preferidos son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que R^1 y R^2 son restos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa un valor entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula arriba mostrada puede ser distinto. R^1 y R^2 son hidrocarburos preferentemente lineales o ramificados, saturados e insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, donde los restos con 8 a 18 átomos de C se prefieren especialmente. Para el resto R^3 son particularmente preferidos H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Con especial preferencia, los valores de x se encuentran en el rango de 1 a 20, particularmente de 6 a 15.

Como se describió anteriormente cada R^3 en la fórmula antes mostrada puede ser distinto, en caso de que $x \geq 2$. En este sentido, puede cambiarse la unidad de alquilenóxido en el corchete. Si x representa, por ejemplo 3, entonces puede elegirse el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden adicionarse en cualquier orden, por ejemplo, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor de 3 para x se ha elegido a manera de ejemplo y puede ser aún mayor, en cuyo caso aumenta el intervalo de variación con valores crecientes de x e incluye, por ejemplo, un elevado número de grupos (EO) combinado con un escaso número de grupos (PO), o a la inversa.

En particular los alcoholes poli(oxialquilados) preferidos con grupos terminales cerrados de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de tal modo que la fórmula resultante se simplifica



En la última fórmula mencionada R^1 , R^2 y R^3 representan lo ya definido anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y especialmente de 6 a 18. Se prefieren especialmente los agentes tensioactivos, en los que los restos R^1 y R^2 presentan 9 a 14 átomos de C, R^3 representa H y x acepta valores de 6 a 15.

Resumiendo las últimas informaciones, se prefieren los detergentes, restauradores y productos de limpieza que contienen tensioactivos poli(oxialquilados) no iónicos con grupos terminales cerrados de la fórmula



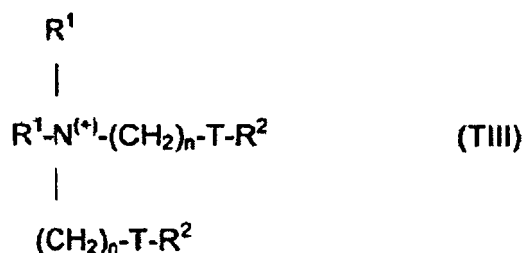
en la que R^1 y R^2 representan restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono. R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa un valor entre 1 y 30, k e y representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5, por lo cual son particularmente preferidos los tensioactivos de tipo

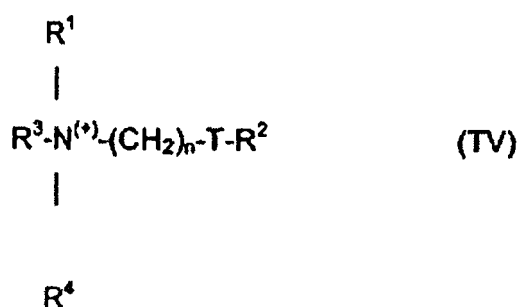
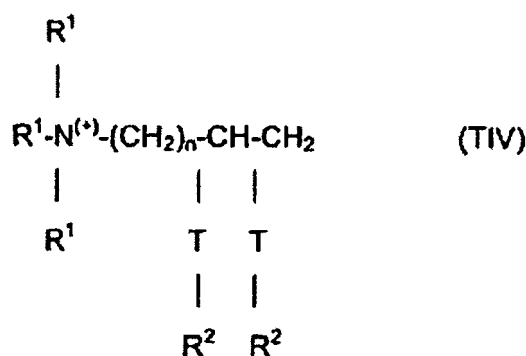


en los cuales x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y especialmente de 6 a 18.

Junto con los agentes tensioactivos mencionados también pueden emplearse tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, que debido a su acción espumante en lavavajillas automáticos, poseen una importancia solo secundaria y se utilizan principalmente en cantidades por debajo del 10% en peso, generalmente incluso por debajo del 5% en peso, por ejemplo de 0,01 a 2,5% en peso, referido en cada caso al peso del medio. Por ello, los productos pueden contener también tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros como componentes tensioactivos.

Los productos de la invención pueden contener como sustancias activas catiónicas, compuestos de las fórmulas (TIII), (TIV) o (TV):





en las que cada grupo R^1 se elige independientemente entre grupos alquilo, alquenilo o hidroxialquilo C_{1-6} , cada grupo R^2 se elige independientemente entre grupos alquilo o alquenilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O-CO-}$ o $-\text{CO-O-}$ y n es un número entero de 0 a 5.

Como tensioactivos aniónicos se utilizan, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y los sulfatos. Como tensioactivos del tipo de los sulfonatos pueden considerarse preferentemente alquilbencensulfonatos C_{9-13} , olefinsulfonatos, es decir, mezclas provenientes de alqueno e hidroxialcansulfonatos, así como disulfonatos, tales como los que se obtienen por ejemplo de monoolefinas C_{12-18} con dobles enlaces finales o intermedios a través de sulfonación con trióxido de azufre en forma de gas e hidrólisis ácida o alcalina posterior de los productos de sulfonación. Son también apropiados, los alcansulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos C_{12-18} por ejemplo a través de sulfocloración o sulfooxidación con hidrólisis o neutralización posterior. Asimismo son apropiados también los ésteres de ácidos α -sulfograsos (éster sulfonatos), por ejemplo los metilésteres α -sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, almendra de palmiste o sebo.

Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados son los ésteres sulfurados de éster de glicerina de ácido graso. Dentro de los ésteres de glicerina de ácido graso están comprendidos los mono, di y triésteres, así como sus mezclas, como se obtienen por la fabricación a través de la esterificación de una monoglicerina, con 1 a 3 moles de ácido graso o por la transesterificación de los triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácido graso sulfurados preferidos son productos sulfurados de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como alquilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y especialmente las sales de sodio de hemiéster del ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C_{12-18} , por ejemplo el alcohol graso de coco, alcohol graso de estearina, alcohol láurico, mirístico, alcohol cetílico o alcohol estearílico u oxoalcoholes C_{10-20} , y sus hemiésteres de alcoholes secundarios con ese largo de cadena. Además, se prefieren los sulfatos de alquilo (alquenilo) del largo de cadena mencionado, los cuales contienen un resto alquílico de cadena recta, sintético, fabricado en base a petroquímica, que poseen una forma de degradación similar a la de compuestos adecuados basados en sustancias brutas químicamente grasas. Desde el punto de vista técnico de lavado se prefieren los alquilsulfatos C_{12-16} y los alquilsulfatos C_{12-15} , así como los alquilsulfatos C_{14-15} . También son agentes tensioactivos apropiados los 2,3-alquilsulfatos, que se fabrican, por ejemplo, de acuerdo con las patentes 3,234,258 ó 5,075,041 y se encuentran como productos comerciales de la compañía Shell Oil con el nombre DAN®.

También son apropiados los monoésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes C_{7-21} lineales o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, como los alcoholes C_{9-11} 2-metilramificados con 3,5 moles de óxido de etileno (EO) en promedio o alcoholes grasos C_{12-18} con 1 a 4 EO. Estos se utilizan en productos de limpieza, sólo en bajas cantidades, por ejemplo en cantidades de 1 a 5% en peso debido a su elevada capacidad espumante.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son también las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y que presentan monoésteres y/o diésteres de los ácidos sulfosuccínicos con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en especial alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcoholes grasos C_{8-18} o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto de alcohol graso derivado de alcoholes grasos etoxilados, que presentan tensioactivos no iónicos considerados como tales (ver descripción más adelante). Entre ellos, se prefieren especialmente los sulfosuccinatos cuyos restos de alcoholes grasos se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución adecuada de homólogos. Asimismo es posible también utilizar ácido alquil(alquénil)succínico preferentemente con 8 a 18 átomos de C en la cadena alquílica/alquénica o sus sales.

Los jabones se toman también en cuenta como agentes tensioactivos aniónicos. Son apropiados los jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúico (hidrogenado) y ácido behénico, así como especialmente las mezclas de jabones de ácidos grasos naturales derivadas de, por ejemplo, ácidos grasos de coco, almendra de palmiste, aceite de oliva y sebo.

Los tensioactivos aniónicos incluyendo los de los jabones pueden estar presentes en forma de sales de sodio, potasio o amonio, así como de sales solubles de bases orgánicas, como la mono, di o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular se presentan en forma de sales del sodio.

El contenido de tensioactivos aniónicos en los limpiadores de telas preferidos según la invención comprende 5 a 25% en peso, preferentemente 7 a 22% en peso y especialmente 10 a 20% en peso, en cada caso referido al total del producto.

En el marco de la presente invención, los productos utilizados con preferencia contienen además una o más sustancias del grupo de los formadores, blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, solventes no-acuosos, agentes reguladores del pH, sustancias odoríferas, perfumes, medios de fluorescencia, colorantes, hidrótopos, antiespumantes, aceites de silicona, agentes antisedimentación, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisamiento, inhibidores de lavativas, protectores del tejido, inhibidores de la transferencia del color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, adyuvantes del planchado, agentes repelentes y de impregnación, materiales para elongación y firmeza así como absorbentes UV.

Como los materiales formadores, que pueden estar contenidos en los productos, se pueden mencionar particularmente los fosfatos, silicatos, silicatos de aluminio (particularmente zeolitas), carbonatos, sales de ácidos di y policarboxílicos orgánicos así como las mezclas de estas sustancias.

El uso de fosfatos generalmente conocidos como sustancias mejoradoras es posible, siempre y cuando su empleo no deba ser evitado por razones ecológicas. Dentro de la variedad de fosfatos disponibles en el comercio, los fosfatos de metales alcalinos, con especial preferencia, los trifosfatos pentasódicos o pentapotásicos (tripolifosfatos de sodio y/o potasio) tienen la mayor importancia en la industria de los detergentes y productos de limpieza.

Fosfato de metal alcalino es la denominación general para sales de metales alcalinos (en particular de sodio y potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos, en los cuales pueden distinguirse ácidos metafosfóricos $(HPO_3)_n$ y ácidos ortofosfóricos H_3PO_4 al lado de sus agentes de con mayor número de moléculas. Los fosfatos en sí mismos reúnen varias ventajas: funcionan como portadores alcalinos, evitan los depósitos de cal sobre los componentes de la máquina o incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen predominantemente a la obtención de la limpieza.

El fosfato dihidrogenado de sodio, NaH_2PO_4 , existe como dihidrato (densidad $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 60°C) y como monohidrato (densidad $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Ambas sales son blancas, polvos muy fácilmente hidrosolubles, que al calentarse pierden agua de cristalización y a 200°C se convierten en su difosfato ácido débil (difosfato hidrogenado disódico, $Na_2H_2P_2O_7$), a una temperatura más alta en trimetafosfato sódico ($Na_3P_3O_9$) y la sal de Madrell (ver abajo). El NaH_2PO_4 reacciona en forma ácida; se forma cuando el ácido fosfórico se ajusta con sosa para alcanzar un pH de 4,5 y el macerado se pulveriza. El fosfato dihidrogenado potásico (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con densidad de $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, tiene un punto de fusión 253°C [descompone formando polifosfato de potasio $(KPO_3)_x$] y es fácilmente soluble en agua.

El fosfato hidrogenado disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4 , es una sal cristalina incolora, muy fácilmente hidrosoluble. Se presenta en forma anhidra y con 2 moles de agua (densidad $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, pérdida de agua a 95°C), 7 moles de agua (densidad $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 48°C bajo pérdida de $5 \text{ H}_2\text{O}$) y 12 moles de agua (densidad $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 35°C bajo pérdida de $5 \text{ H}_2\text{O}$), a 100°C se vuelve anhidra y mediante calentamiento elevado se convierte en difosfato $Na_4P_2O_7$. El fosfato hidrogenado disódico se fabrica mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de soda usando fenoltaleína como indicador. El fosfato hidrogenado dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal amorfa blanca, fácilmente hidrosoluble.

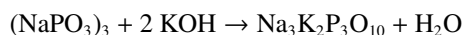
El fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , consiste en cristales incoloros, que presentan como dodecahidrato una densidad de $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ y un punto de fusión de $73-76^\circ\text{C}$ (descomposición), como decahidrato (con 19-20% P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (con 39-40% P_2O_5) una densidad de $2,536 \text{ g cm}^{-3}$. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua bajo reacción alcalina y se obtiene por la evaporación de una solución

ES 2 280 610 T3

de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH). El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo blanco, de buen flujo, granular con densidad de $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, que tiene un punto de fusión de $1\ 340^\circ\text{C}$ y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se convierte, por ejemplo, al calentar la escoria básica con carbono y sulfato de potasio. A pesar de su alto costo, en la industria de los productos de limpieza se prefieren principalmente los fosfatos de potasio fácilmente solubles, por ende más efectivos, que los correspondientes compuestos de sodio.

El difosfato tetrasódico (pirofosfato sódico), $Na_4P_2O_7$, existe en forma anhidra (densidad $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 988°C , también indicado 880°C) y como decahidrato (densidad $1,815\text{-}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, punto de fusión 94°C con pérdida de agua). En las sustancias consisten en cristales incoloros, hidrosolubles con reacción alcalina. El $Na_4P_2O_7$ se produce mediante el calentamiento del fosfato disódico a una temperatura $> 200^\circ\text{C}$ o mediante la conversión de ácido fosfórico con soda en relación estequiométrica y secado de la solución por aspersión. El decahidrato compleja a la sal del metal pesado y a los endurecedores disminuyendo así la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $K_4P_2O_7$, existe en forma del trihidrato y se presenta en forma de un polvo incoloro, higroscópico con una densidad de $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hidrosoluble, donde el valor de una solución al 1% a 25°C es de 10,4. Mediante condensación del NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se producen un número elevado de moles de fosfato de sodio y fosfato de potasio, entre los cuales pueden distinguirse los agentes cíclicos, los metafosfatos de sodio o potasio y los tipos en forma de cadena, polifosfatos de sodio o polifosfatos de potasio. Especialmente, existe una amplia variedad de denominaciones en uso para los últimos: fosfatos fundidos o termofosfatos, sal de Graham, sal de Kurrol y de Maddrell. Todos los fosfatos de sodio y de potasio complejos se denominan en conjunto fosfatos condensados.

El trifosfato pentasódico de importancia técnica, $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato sódico), es una sal anhidra o sal que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, hidrosoluble de fórmula general $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ con $n=3$. En 100g de agua se disuelven a temperatura ambiente aprox. 17 g, a 60°C aprox. 20 g, a 100°C aprox. 32 g de la sal libre de agua de cristalización; después del calentamiento de la solución a 100°C durante dos horas se producen mediante hidrólisis aproximadamente 8% de ortofosfato y 15% de difosfato. Mediante la fabricación de trifosfato pentasódico, el ácido fosfórico se hace reaccionar con una solución de soda o potasa en relación estequiométrica y se seca la solución por aspersión. En forma similar a la sal de Graham y al difosfato sódico, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (también jabones calcáreos, etc.). El trifosfato pentapotásico, $K_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato potásico), se presenta en el comercio en forma de una solución al 50% en peso ($> 23\% P_2O_5$, $25\% K_2O$). Los polifosfatos de potasio encuentran una amplia aplicación en la industria de los detergentes y productos de limpieza. Existen también otros tripolifosfatos potásico sódicos, que pueden utilizarse en el marco de la presente invención. Éstos se originan, por ejemplo, cuando el trimetafosfato sódico se hidroliza con KOH:



Éstos son aplicables exactamente como el tripolifosfato sódico o tripolifosfato potásico o mezclas de ambos; también son aplicables las mezclas de tripolifosfato sódico y tripolifosfato potásico sódico o mezclas de tripolifosfato potásico y tripolifosfato potásico sódico o mezclas de tripolifosfato sódico y tripolifosfato potásico y tripolifosfato potásico sódico.

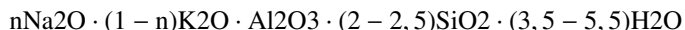
Los silicatos de sodio cristalinos, estratificados, apropiados, poseen la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1}H_2O$, donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20 y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4 son. Los silicatos cristalinos estratificados de la fórmula indicada son aquellos, en los cuales M representa sodio y x adquiere un valor de 2 ó 3. Particularmente se prefieren tanto los β como los δ disilicatos sódicos $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$.

También pueden utilizarse los silicatos amorfos de sodio con un módulo $Na_2O:SiO_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y especialmente de 1:2 a 1:2,6, que disminuyen la solubilidad y presentan propiedades secundarias de lavado. El retraso en la disolución frente a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede realizarse de distintas formas, por ejemplo, mediante el tratamiento de la superficie, mezclado, compactación/densificación o por medio de sobresecado. En el marco de esta invención se entiende bajo el concepto de "amorfo" también "amorfo ante rayos X". Esto significa que, mediante experimentos de difracción de rayos X, los silicatos no presentan ningún tipo de picos agudos, que son típicos en las sustancias cristalinas, sino que en el mejor caso presentan uno o dos máximos de señales difractadas, con un ancho de varias unidades en grados del ángulo de refracción. Resulta ampliamente recomendable incluso para obtener buenas propiedades mejoradoras, cuando las partículas de silicato en los experimentos de difracción electrónica presentan picos definidos e incluso agudos. La interpretación de esto es que los productos presentan regiones microcristalinas desde 10 hasta algunos cientos de nm, prefiriéndose los valores de hasta máx. 50 nm y, especialmente, de hasta máx. 20 nm. Este tipo de silicatos amorfos ante los rayos X, manifiestan disolución retardada en los vasos de agua comunes. En particular se prefieren silicatos amorfos densificados/compactados, silicatos amorfos mezclados y silicatos amorfos ante los rayos X sobresecados.

La zeolita utilizada, que contiene agua ligada, sintética, de cristales finos, es preferentemente la zeolita A y/o P. Como zeolita P se prefiere especialmente la zeolita MAP® (producto comercial de la firma Crosfield). Son apropiadas también la zeolita X así como mezclas de A, X y/o P. Disponible comercialmente y de utilización preferida en el contexto de la presente invención es, por ejemplo, un cocrystalizado de la zeolita X y de la zeolita A (aprox. 80% en

ES 2 280 610 T3

peso de zeolita X), distribuido por la firma CONDEA Augusta S.p.A. con el nombre comercial VEGOBOND AX® y puede ser descrita por la fórmula



5

La zeolita puede presentarse como polvo secado por aspersión o también como suspensión estabilizada, todavía húmeda por su fabricación, sin secar. Si la zeolita se utiliza como suspensión, puede contener bajas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo, de 1 a 3% en peso, referido a la zeolita, de alcoholes grasos etoxilados C₁₂-C₁₈ con 2 a 5 grupos de óxido de etileno, de alcoholes grasos etoxilados C₁₂-C₁₄ con 4 a 5 grupos de óxido de etileno o de isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas apropiadas presentan un tamaño medio de partícula menor a 10 µm (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y contienen, preferentemente, 18 a 22% en peso, especialmente 20 a 22% en peso de agua ligada.

10

Otros materiales formadores importantes son particularmente los carbonatos, citratos y silicatos. Preferentemente se utilizan: citrato trisódico y/o tripolifosfato pentasódico y/ o bicarbonato sódico y/o gluconato y/o mejoradores de silicatos de la clase de los disilicatos y/o de los metasilicatos.

15

Como otros componentes pueden estar presentes los portadores de grupos alcalinos. Como portadores de grupos alcalinos se consideran los hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrocarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos, y mezclas de los materiales ya mencionados, donde en el sentido de esta invención se prefieren los carbonatos alcalinos, especialmente el carbonato sódico, hidrocarbonato sódico y el sesquicarbonato sódico.

20

Se prefiere especialmente el sistema mejorador que contiene una mezcla del tripolifosfato y carbonato sódico.

25

Asimismo es particularmente preferido un sistema mejorador que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato sódico y disilicato sódico.

Además, pueden estar presentes otros componentes, entre los cuales se prefieren detergentes, restauradores o productos de limpieza que contengan adicionalmente una o más sustancias de los grupos pertenecientes a los acidificantes, formadores de quelatocomplejos o polímeros inhibidores de corrosión.

30

Como acidificantes se emplean tanto ácidos inorgánicos como ácidos orgánicos, siempre y cuando éstos sean compatibles con el resto de los componentes. Por razones de protección al consumidor y seguridad en la operación, se utilizan en particular ácidos mono, oligo y policarboxílicos sólidos. De este grupo, a su vez, se prefieren: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adipico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico así como ácido poliacrílico. También los anhídridos de estos ácidos pueden utilizarse como acidificantes, entre los cuales, particularmente, el anhídrido del ácido maleico y el anhídrido del ácido succínico se encuentran disponibles comercialmente. Los ácidos sulfónicos orgánicos, tales como el ácido amidosulfónico también son utilizables. Disponible comercialmente y del mismo modo preferido como acidificante en el marco de esta invención, se encuentra Sokalan®DCS (marca registrada de BASF), que es una mezcla de ácido succínico (máx. 31% en peso), ácido glutárico (máx. 50% en peso) y ácido adipico (máx. 33% en peso).

35

El formador de quelatocomplejos representa otro grupo posible dentro de los componentes. El formador de quelatocomplejos es una sustancia que forma compuestos cíclicos con iones metálicos, con el cual un sólo ligando posee más de un sitio de coordinación en torno al átomo central, es decir, se vuelve por lo menos "bidentado". En este caso, los compuestos normalmente rectos quedan cerrados mediante la formación del complejo a través del ión al anillo. El número de los ligandos enlazados depende del número de coordinación del ión central.

50

Los formadores de quelatocomplejos convencionales y preferidos en el marco de la invención, son por ejemplo: ácidos polioxicarboxílicos, poliaminas, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido nitrilotriacético (NTA). También se utilizan polímeros formadores de complejos, es decir, polímeros que contienen esos grupos funcionales ya sea en la cadena principal o a los lados, que pueden funcionar como ligandos y que con los átomos metálicos apropiados, en general, reaccionen dando lugar a quelatocomplejos. Los ligandos unidos al polímero de los complejos metálicos resultantes pueden provenir de una sola macromolécula o pertenecer a diferentes cadenas poliméricas. Este último caso conlleva al entrelazamiento del material, siempre y cuando los polímeros formadores de complejos no hayan sido entrelazados previamente por medio de uniones covalentes.

55

Los grupos complejantes (ligandos) de polímeros convencionales formadores de complejos son restos de ácido iminodiacético, hidroxiquinolína, tiourea, guanidina, ditiocarbamato, ácido hidroxámico, amidoxima, ácido aminofosfórico, y poliaminoéteres, mercaptoéteres, 1,3-dicarboniléteres y éteres corona (cíclicos), en parte con actividad específica frente a iones de diversos metales. Los polímeros base de muchos polímeros formadores de complejos comercialmente importantes son: poliestireno, poliacrilato, poliácridnitrilo, alcoholes polivinílicos, polivinilpiridina y polietilenimina. También los polímeros naturales tales como celulosa, almidón o quitina son polímeros formadores de complejos. Además, éstos pueden ser dotados con otras funciones de ligando con transformación de análogos poliméricos.

65

ES 2 280 610 T3

Particularmente se prefieren productos, en especial detergentes, restauradores y productos de limpieza, que contengan uno o más formadores de quelatocomplejos provenientes de los grupos de:

- (i) ácidos policarboxílicos, en los cuales la suma de grupos carboxilo y, según el caso, hidroxilo sea al menos 5,
- (ii) ácidos mono o policarboxílicos nitrogenados,
- (iii) ácidos difosfónicos geminales,
- (iv) ácidos aminofosfónicos,
- (v) ácidos policarboxílicos fosfónicos
- (vi) ciclodextrinas

en cantidades superiores al 0.1% en peso, preferentemente superiores al 0.5% en peso, y, con especial preferencia, superiores al 2,5% en peso, en cada caso referido al peso del producto lavavajillas.

Todos los agentes complejantes del estado de la técnica pueden ser utilizados. Éstos pueden pertenecer a diferentes grupos químicos. Preferentemente se utilizan solos o combinados:

a) ácidos policarboxílicos, en los cuales la suma de los grupos carboxilo y según el caso de hidroxilo es de por lo menos 5 como en el ácido glucónico,

b) ácidos mono o policarboxílicos nitrogenados, tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilendiaminotriacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido nitrilo-diacético-3-ácido propiónico, ácido isoserindiacético, N,N-di-(β-hidroxietil)-glicina, N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-glicina, ácido N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-asparagínico o ácido nitrilotriacético (NTA),

c) ácidos difosfónicos geminales tales como el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), su homólogo más elevado hasta con 8 átomos de carbono, así como sus derivados con grupos hidroxilo y amino, y ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, su homólogo más elevado hasta con 8 átomos de carbono, así como sus derivados con grupos hidroxilo y amino,

d) ácidos aminofosfónicos tales como ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) o ácido nitrilotri(metilen)fosfónico,

e) ácidos fosfonopolicarboxílicos tales como ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico así como

f) ciclodextrina.

Como ácidos policarboxílicos a) en el contexto de esta solicitud de patente, se entienden ácidos carboxílicos y también monocarboxílicos, en los que la suma de los grupos carboxilo y de los grupos hidroxilo contenidos en la molécula es de por lo menos 5. Se prefieren los formadores de complejos de los grupos de ácidos policarboxílicos nitrogenados, en particular EDTA. Para que las soluciones del tratamiento alcancen los valores de pH alcalinos requeridos según la invención, estos formadores de complejos se presentan parcialmente como aniones. Carece de importancia, si ellos se llevan a su forma ácida o de sal. En el caso de utilización como sales, se prefieren las sales alcalinas, de amonio o de alquilamonio, en especial las sales de sodio.

Los polímeros inhibidores de la corrosión pueden de igual forma estar contenidos en los productos de acuerdo con la invención. Estos materiales que pueden ser químicamente diferentes, provienen, por ejemplo, de los grupos de los poliácrilatos de bajo peso molecular con masas molares entre 1 000 y 20 000 Dalton, dentro de los cuales se prefieren los polímeros con masas molares por debajo de 15 000 Dalton.

Los polímeros inhibidores de la corrosión pueden presentar también propiedades de potenciadores. Como potenciadores orgánicos pueden utilizarse en los productos para lavavajillas automáticos de la invención, especialmente poliacrilatos/ácidos policarboxílicos, poliacrilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliacetales, dextrinas, otros potenciadores orgánicos (ver abajo) así como fosfonatos. Estas clases de materiales se describen a continuación.

Las sustancias orgánicas formadoras son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos utilizados en su forma de sal, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que contienen más de una función ácida. Entre estos se encuentran, por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre y cuando su utilización no se descarte por razones ecológicas, así como sus mezclas. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos, tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos sacáricos y mezclas de éstos.

ES 2 280 610 T3

También los ácidos como tales pueden ser utilizados. Los ácidos poseen además de su efecto mejorador también la propiedad típica de un componente para acidificación y sirven así también para el ajuste un valor de pH más bajo y ligero del producto, como del/los detergentes o productos de limpieza. Particularmente se mencionan aquí: ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas arbitrarias de éstos.

Como mejoradores o inhibidores de corrosión resultan apropiados los policarboxilatos poliméricos, que son por ejemplo, las sales de metales alcalinos de los ácidos poliacrílicos o de los ácidos polimetacrílicos, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70 000 g/mol.

Las masas molares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se refieren, a los efectos del presente documento, a masas molares (M_w) del peso promedio de la forma ácida correspondiente, que fueron básicamente determinadas por medio de cromatografía de permeación sobre gel (GPC), utilizando un detector UV. La medición se realizó tomando como referencia al ácido poliacrílico como estándar externo, el cual, en virtud de su similitud estructural con los polímeros a analizar, permite obtener valores reales de peso molar. Estos datos difieren marcadamente de los datos del peso molar, para los cuales se utilizan ácidos poliestirensulfónicos como estándares. Las masas molares obtenidas tomando como referencia ácidos poliestirensulfónicos son por lo general más altas que las masas molares presentadas en este escrito.

Los polímeros apropiados son particularmente poliacrilatos que presentan una masa molecular de 500 a 20 000 g/mol. En virtud de su elevada solubilidad se prefieren entre los de ese grupo, los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 1 000 a 10 000 g/mol, y con especial preferencia, aquellos con masas molares de 1 000 a 4 000 g/mol.

En los productos se utilizan preferentemente tanto poliacrilatos como copolímeros provenientes de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros con grupos de ácidos sulfónicos, así como, según el caso, otros monómeros iónicos o no iónicos. Los copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico se describen ampliamente en las líneas siguientes.

Son apropiados también los policarboxilatos copoliméricos, especialmente aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Se han señalado como particularmente preferidos los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico que contienen de 50 a 90% en peso de ácido acrílico y de 50 a 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, referida a los ácidos libres, comprende en general 2 000 a 70 000 g/mol, preferentemente 20 000 a 50 000 g/mol y en particular de 30 000 a 40 000 g/mol.

Los policarboxilatos (co)poliméricos pueden utilizarse como polvos o como solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co)poliméricos en los productos, comprende preferentemente 0,5 a 20% en peso, en particular 3 a 10% en peso.

Especialmente se prefieren también los polímeros biodegradables con más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo, aquellos que contienen como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido maleico, así como vinilalcohol o derivados de vinilalcohol respectivamente, o aquellos que contienen como monómeros a sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico, así como derivados de azúcares. Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan como monómeros, preferentemente, acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o acroleína y vinilacetato.

De igual forma, deben mencionarse como otras sustancias mejoradoras preferidas, los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sustancias precursoras. Se prefieren especialmente los ácidos poliasparagínicos o sus sales y derivados, que además de sus propiedades potenciadoras, presentan un efecto estabilizador de blanqueo.

Otras sustancias mejoradoras apropiadas son los poliactetales, que pueden obtenerse mediante transformación de dialdehídos con ácidos poliolicarboxílicos que presentan 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliactetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído, así como sus mezclas, y de los ácidos policarboxílicos tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias mejoradoras apropiadas son las dextrinas, por ejemplo, los oligómeros y/o los polímeros de carbohidratos, que pueden obtenerse mediante la hidrólisis parcial del almidón. La hidrólisis puede realizarse por los procedimientos habituales, por ejemplo, métodos de catálisis enzimática o ácida. Preferentemente, se trata de hidrolizados con masas molares promedio en el rango de 400 a 500 000 g/mol. Se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el rango de 0,5 a 40, especialmente de 2 a 30, siendo DE la unidad convencional del efecto reductor de un polisacárido con respecto a la dextrosa, la que posee un DE de 100. Son utilizables, tanto la maltodextrina con un DE entre 3 y 20 y los jarabes secos de glucosa con un DE entre 20 y 37, así como las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas de masa molar más elevada en el rango de 2 000 a 30 000 g/mol.

Los derivados oxidados de tales dextrinas consisten en sus productos de transformación con agentes oxidantes, que tienen la capacidad de oxidar por lo menos una función alcoholica del anillo sacárido para oxidar una función de ácido carboxílico. Un producto oxidado en el C6 del anillo sacárido puede resultar particularmente conveniente.

Otros potenciadores apropiados son también el oxidisuccinato y otros derivados de disuccinatos, preferentemente el etilendiamindisuccinato. Se utiliza preferentemente el etilendiamin-N,N'-disuccinato (EDDS) en forma de su sal de

sodio o magnesio. Además, dentro de este contexto, se prefieren también el disuccinato de glicerina y el trisuccinato de glicerina. Las cantidades apropiadas requeridas en las formulaciones que contienen zeolitas y/o silicatos son de 3 a 15% en peso.

- 5 Otros potenciadores orgánicos utilizables, por ejemplo, son los ácidos hidrocarboxílicos acetilados o sus sales, las que, según corresponda, pueden estar en forma de lactonas y contienen por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo, así como dos grupos ácidos como máximo.

10 Los fosfonatos representan otra clase de sustancias con propiedades potenciadoras. Especialmente consisten en hidroxialcanfosfonatos o aminoalcanfosfonatos. Entre los hidroxialcanfosfonatos, el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP) resulta de especial importancia como potenciador. Se utiliza preferentemente como sal de sodio, donde la sal disódica reacciona en forma neutra y la sal tetrasódica en forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos se toman en cuenta, preferentemente, etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametileno-fosfonato (DTPMP), así como sus homólogos superiores. Se utilizan preferentemente en forma de sales de sodio reactivas
15 neutras, tales como por ejemplo, sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta u octasódica del DTPMP. Como mejorador se prefiere el HEDP dentro de la clase de los fosfonatos. Los aminoalcanfosfonatos poseen además una elevada capacidad de unirse a metales pesados. En consecuencia, y en especial cuando el producto contiene blanqueadores, puede preferirse el uso del aminoalcanfosfonato, en especial DTPMP o mezclas provenientes de los fosfonatos mencionados.

20 Además de las sustancias pertenecientes a las clases de sustancias mencionadas, los productos pueden contener otros componentes comunes en detergentes, restauradores y productos de limpieza, entre los cuales, los blanqueadores, los activadores de blanqueo, las enzimas, los protectores de plata, los colorantes y los aromatizantes resultan particularmente importantes. Estos materiales se describen a continuación.

25 Entre los compuestos generadores de H_2O_2 que actúan como blanqueadores, tienen especial importancia el perborato de sodio tetrahidratado y perborato de sodio monohidratado tienen especial importancia. Otros blanqueadores utilizables son, por ejemplo, percarbonato sódico, peroxipirofosfato, perhidrato de citrato, así como sales perácidas generadoras de H_2O_2 o perácidos, tales como perbenzoato, peroxoftalato, ácido dipirazelainico, ftaloiminoperácido o
30 diácido diperododecanoico.

Para obtener un mejor efecto de blanqueo durante el lavado, a temperaturas de 60°C y menores, pueden utilizarse activadores de blanqueo incorporados a los sólidos de moldeo de los detergentes y productos de limpieza. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis originen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, preferentemente con 1 a 10 átomos de C, especialmente 2 a 4 átomos de C, y/o, según corresponda, ácido perbenzoínico sustituido. Resultan apropiadas las sustancias que contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionados y/o, según corresponda, grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas multiaciladas, especialmente la tetraacetiletilendiamina (TAED), triazinderivados acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilo acilado, particularmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilamida, particularmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonato acilado, particularmente n-nonanoil o iso-nonanoiloxibenzolsulfonato (n o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídrido del ácido ftálico, alcoholes multivalentes acilados, especialmente triacetina, etilenglicoldiacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además, de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar, pueden utilizarse los llamados catalizadores de blanqueo. Estas sustancias se componen de sales de metales de transición intensificadoras del blanqueo o complejos de metales de transición, por ejemplo, sales complejas o complejos carbonílicos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos tripodales nitrogenados, así como aminocomplejos de Co, Fe, Cu y Ru son utilizables como catalizadores de blanqueo.

50 Como enzimas se consideran, especialmente, aquellas de la clase de las hidrolasas, así como de las proteasas, esterasas, lipasas o enzimas con actividad lipolítica, amilasas, celulasas u otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas. Todas esas hidrolasas contribuyen a la eliminación de manchas en la ropa, tales como manchas y agrisamientos de proteínas, grasas o almidones. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además a la eliminación del pilling y del microfibrilado para el mantenimiento del color y para el aumento de la suavidad de la tela. Para el blanqueo o la inhibición de la transferencia de color, pueden utilizarse oxidoreductasas. Resultan particularmente apropiados las sustancias enzimáticas obtenidas a partir de bacterias u hongos tales como: *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente se utilizan las proteasas del tipo de la subtilisina y en especial las proteasas obtenidas a partir de *Bacillus lentus*. Entre ellas se encuentran mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o de proteasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico o proteasa
60 y celulasa o celulasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico o proteasa, lipasa o enzimas con efecto lipolítico y celulasa, resultan de especial interés las proteasas y/o las mezclas que contienen lipasa o mezclas de enzimas con efecto lipolítico. Ejemplos de enzimas con ese tipo de efecto lipolítico son las denominadas cutinasas. También las peroxidasas o las oxidasas han demostrado ser apropiadas para algunos casos. Dentro de las amilasas apropiadas se cuentan especialmente las α -amilasas, iso-amilasas, pululaninas y pectinasas. Dentro de las celulasas se utilizan preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, denominadas también celobiasas, o sus mezclas. En vista de que las diferentes celulasas se distinguen por su actividad como CMC-asa o Avicel-asa, es posible establecer la actividad deseada a través de mezclas específicas de celulasas.

ES 2 280 610 T3

Las enzimas pueden estar adsorbidas sobre el portador o encerradas dentro de sustancias de revestimiento, para protegerlas contra la descomposición prematura. El porcentaje de enzimas de las mezclas de enzimas o de granulado enzimático puede ser de, por ejemplo, aprox. de 0,1 a 5% en peso, preferentemente, de 0,12 a aprox. 2% en peso.

- 5 Las enzimas, de acuerdo con el estado de la técnica, se agregan primeramente a la preparación de producto de limpieza, especialmente al restaurador de vajilla, diseñado para el proceso de lavado principal. La desventaja consistía en que el efecto óptimo de las enzimas utilizadas se encontraba restringido por la temperatura y en que también se presentaban problemas de estabilidad enzimática en medios fuertemente alcalinos. Con las porciones de detergentes o productos de limpieza de la invención, es posible utilizar las enzimas en un compartimento separado aplicándolas en el prelavado y con ello aprovechar el prelavado complementariamente al lavado principal para la acción enzimática contra la contaminación del ducto de limpieza.

- 15 Se prefiere especialmente agregar las enzimas al preparado activo de lavado previsto para el prelavado, o la porción parcial de un producto de limpieza y/o porción de restaurador, y posteriormente envolver una de tales preparaciones con un material que, también preferentemente, ya se encuentra a baja temperatura, hidrosoluble de un sólido ahuecado, preferentemente elástico, flexible, para proteger, por ejemplo, la preparación enzimática de la pérdida de efectividad impuesta por las condiciones del medio. Se prefieren además las enzimas optimizadas preferentemente para su empleo en las condiciones de prelavado, como por ejemplo, en agua fría.

- 20 Los productos de limpieza pueden resultar ventajosos, cuando las preparaciones enzimáticas se encuentran en forma de líquidos, tal y como se las encuentra parcialmente en el comercio, ya que de esta forma puede esperarse un efecto inmediato, ya desde el prelavado (realizado en corto tiempo y con agua fría). Aun cuando, como es común, las enzimas se emplean en forma sólida y con la envoltura de un sólido ahuecado de un material hidrosoluble ya en agua fría, las enzimas pueden desarrollar su efecto previamente al lavado principal o a la limpieza principal. La ventaja de la aplicación de una envoltura de material hidrosoluble, en particular de un material hidrosoluble en frío, reside en que la enzima/las enzimas actúan con rapidez dentro del agua fría después de la disolución de la envoltura. Con ello puede prolongarse la duración de su efecto, favoreciendo el resultado final de la limpieza o el lavado.

- 30 Los productos de limpieza para lavavajillas automático pueden contener inhibidores de corrosión para proteger a la máquina o al ducto de limpieza, por lo que, en especial, los preservadores de plata en contexto de los lavavajillas automáticos adquieren especial importancia. Son utilizables las sustancias conocidas en el estado de la técnica. En general pueden utilizarse sobre todo preservadores de plata elegidos de los grupos de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y los complejos o las sales de los metales de transición. Son particularmente preferidos para su aplicación el benzotriazol y/o el alquilaminotriazol. Además, se encuentran comúnmente en las formulaciones de limpieza medios cloroactivos, que pueden disminuir en gran medida la corrosión de la superficie de la plata. En limpiadores libres de cloro se utilizan, en particular, compuestos orgánicos con actividad redox que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como los fenoles bi y trivalentes, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, fluoroglucina, pirogalol o derivados de esa clase de compuestos. También los compuestos inorgánicos en forma de sales y complejos, tales como las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce se utiliza con frecuencia. Son preferidas las sales de los metales de transición que se eligen entre los grupos de las sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, particularmente se prefieren de los complejos del cobalto(amino), complejos del cobalto(acetato), complejos del cobalto(carbonilo), cloruros de cobalto o manganeso y del sulfato de manganeso. Asimismo pueden ser utilizados los compuestos de zinc para prevenir la corrosión en el ducto de limpieza.

- 45 Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas pueden utilizarse una amplia variedad de sales. Los cationes preferidos son los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halógenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista de la fabricación, se prefiere la utilización de NaCl o MgCl₂ está en los productos de acuerdo con la invención. La proporción de los electrolitos en los productos de acuerdo con la invención va generalmente de 0,5 a 5% en peso.

- 55 Los solventes no acuosos que se pueden utilizar en los productos, provienen por ejemplo de los grupos de alcoholes mono o multivalentes, alanolamina o glicoléteres, siempre y cuando sean miscibles en agua dentro del rango de concentración establecido. Los disolventes se eligen preferentemente entre: etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano o butandiol, glicerina, diglicol, propilglicol o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetiléter, propilenglicoletiléter, propilenglicolpropiléter, dipropilenglicolmonometiléter o dipropilenglicolmonoetiléter, diisopropilenglicolmonometil o diisopropilenglicolmonoetiléter, metoxi, etoxi o butoxitriglicol, 1-butoxi etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como las mezclas de estos solventes. Los solventes no acuosos pueden ser agregados a los limpiadores líquidos de acuerdo con la invención en cantidades entre 0,5 y 10% en peso, preferentemente por debajo del 5% en peso y en especial por debajo de 3% en peso.

- 65 Para llevar el valor de pH de los productos al rango deseado, puede recomendarse el uso de agentes reguladores del pH. Pueden utilizarse en este sentido, todos los ácidos o lejías conocidos, siempre y cuando su utilización no esté prohibida por razones de aplicación técnica o ecológicas, o por razones de protección al usuario. Generalmente, la cantidad de estos reguladores no supera el 5% en peso del total de la formulación.

ES 2 280 610 T3

Para mejorar el aspecto estético de los productos, éstos pueden ser teñidos con los colorantes apropiados. Los colorantes preferidos, cuya selección no causa ninguna dificultad al especialista, poseen elevada estabilidad y resistencia frente al resto de los componentes usuales del producto y ante la luz, así como nula capacidad para mostrar marcada sustantividad frente a las fibras textiles para no teñirlas.

Como inhibidores de espuma que pueden ser utilizados en los productos, se consideran por ejemplo, jabones, parafinas o aceites siliconados que, si es necesario, pueden utilizarse en los materiales portadores. Los productos antisedimentación apropiados, también denominados soil repellents, son por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una proporción de grupos metoxi que va de 15 a 30% en peso y de grupos hidroxipropilo de 1 a 15% en peso, en cada caso referido al éter de celulosa no iónico, así como a los polímeros, conocidos del estado de la técnica, de ácido ftálico y/o tereftálico o de sus derivados, en particular los polímeros provenientes de los etilentereftalatos y/o de los polietilenglicoltereftalatos o de los derivados no iónicos modificados de éstos. Son en particular preferidos entre éstos los derivados sulfonados de los polímeros de los ácidos ftálico y tereftálico.

Los blanqueadores ópticos (llamados “tonificadores blancos”) pueden agregarse a los productos, para eliminar el agrisamiento y el amarillamiento de los textiles tratados. Estas sustancias modifican el tono de la fibra y causan un aclaramiento y un aparente efecto de blanqueo, convirtiendo la radiación ultravioleta invisible en luz visible de mayor longitud de onda, por el que la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol, se irradia como fluorescencia azulada débil y con el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada, se produce un tono blanco puro. Los compuestos apropiados provienen, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferona, cumarina, dihidroquinolinona, 1,3-diarilpirazolina, imida del ácido naftálico, sistemas de benzooxazol, benzoisoxazol y benzoimidazol, así como de los derivados del pireno sustituidos con heterociclos. Los blanqueadores ópticos se utilizan generalmente en cantidades entre 0,05 y 0,3% en peso, referido al producto terminado.

Los inhibidores de agrisamiento tienen la función de mantener suspendida la suciedad desprendida proveniente de las fibras en el medio de lavado, de tal modo que no vuelva a impregnarse. Para ello resultan apropiados los coloides hidrosolubles principalmente de naturaleza orgánica, por ejemplo, cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos del almidón o la celulosa o sales de los ésteres ácidos del ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. También las poliamidas que contienen grupos ácidos hidrosolubles resultan apropiadas para este propósito. Además, se utilizan preparados solubles de almidón y otros productos de almidón diferentes a los antes mencionados, por ejemplo, almidón degradado, almidones de aldehídos, etc. También se emplea polivinilpirrolidona. Sin embargo, se utilizan preferentemente éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal sódica), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y mezclas de éteres como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referido al peso del producto.

Si los productos se fabrican como productos para lavavajillas automáticos, entonces pueden utilizarse otros componentes. En el lavado automático de vajilla se tienen mayores exigencias que en el lavado manual. En este sentido, una vajilla totalmente libre de restos de comida, no puede catalogarse como inmejorable, si después del lavado automático aún persisten manchas blancas de aguas duras u otras sales minerales, las cuales provienen de gotas de agua secadas debido a la falta de humectante. Para obtener una vajilla brillante y libre de manchas, hoy en día se utilizan abrillantadores con mucho éxito. El uso de abrillantadores al final del programa de lavado tiene el propósito de que el agua abandone por completo el ducto de limpieza, de tal forma que las diferentes superficies al final del programa de lavado queden libres de residuos e inmaculadas. La limpieza automática de la vajilla con lavavajillas domésticos, comprende normalmente un prelavado, un lavado principal y un lavado de aclaramiento, interrumpidos por operaciones de lavado intermedias. En la mayoría de las máquinas, el prelavado para una vajilla muy sucia es programable, pero sólo en casos excepcionales es seleccionado por el usuario, de tal modo que en la mayoría de las máquinas se realiza un lavado principal, un lavado intermedio con agua pura y un lavado de aclaramiento. La temperatura del lavado principal varía de acuerdo con el tipo de máquina y la elección de los niveles del programa entre 40 y 65°C. Durante el lavado de aclaramiento, los abrillantadores se agregan al tanque de dosificación, y por lo general contienen tensioactivos no iónicos como producto principal. Estos abrillantadores se presentan en forma líquida y se describen ampliamente en el estado de la técnica. Su tarea radica en evitar la formación de manchas calcáreas y depósitos sobre la vajilla.

Los productos pueden formularse como limpiadores “normales”, que se utilizan junto con los productos complementarios comerciales (abrillantadores, sales regeneradoras). Sin embargo, con los productos de la invención, con especial ventaja, puede prescindirse de la dosificación de abrillantadores. Los productos denominados “2 en 1” permiten la simplificación de la operación y evitan al consumidor la molesta dosificación adicional de dos productos distintos (limpiadores y abrillantadores).

Incluso con el empleo de productos “2 en 1” se requieren dos procedimientos de dosificación en intervalos para la operación de un lavavajillas doméstico, debido a que después de cierto número de procesos de limpieza, debe suministrarse nuevamente la sal regeneradora al sistema de ablandamiento de agua de la máquina. Estos sistemas de ablandamiento de agua consisten en polímeros intercambiadores de iones, que ablandan el agua circulante en la máquina y se regeneran después del programa de limpieza por medio de un lavado con agua salada.

Es posible preparar también productos según la invención, denominados productos “3 en 1”, en los que se unen detergentes, abrillantadores y una función de sustitución de sal.

ES 2 280 610 T3

En el marco de la presente invención, también puede ser agregados a los productos de la invención, como monómeros, los ácidos carboxílicos insaturados de fórmula TVI:



en la cual R^1 a R^3 representan independientemente entre sí -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena recta o ramificada, mono o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, como se definió previamente o representa -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Dentro de los ácidos carboxílicos insaturados, descritos por la fórmula (TVI), se prefieren, particularmente, el ácido acrílico ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), el ácido metacrílico ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) y/o el ácido maleico ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

Entre los monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico, se prefieren aquellos de la fórmula (TVII),



en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí, representa -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena recta o ramificada, mono o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, como se definió previamente, o representa -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono y X representa un grupo espaciador opcionalmente disponible, que se elige entre -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Entre estos monómeros son preferidos, aquellos de fórmula (TVIIa), (TVIIb) y/o (TVIIc),



en las cuales R^6 y R^7 se eligen independientemente entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y representa un grupo espaciador opcionalmente disponible, que se elige entre -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Los monómeros con grupos de ácidos sulfónicos particularmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) en la fórmula TVIIa), ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂- en la fórmula TVIIa), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- en la fórmula TVIIa), ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- en la fórmula TVIIb), ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropansulfónico (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- en la fórmula TVIIb), ácido alil-sulfónico (X = CH₂ en la fórmula TVIIa), ácido metalilsulfónico (X = CH₂ en la fórmula TVIIb), ácido aliloxibencensulfónico (X = -CH₂-O-C₆H₄ en la fórmula TVIIa), ácido metaliloxibencensulfónico (X = -CH₂-O-C₆H₄- en la fórmula TVIIb), ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propenilsulfónico (X = CH₂ en la fórmula TVIIb), ácido estirensulfónico (X = C₆H₄ en la fórmula TVIIa), ácido vinilsulfónico (X ausente en la fórmula TVIIa), 3-sulfopropilacrilato (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- en la fórmula TVIIa), 3-sulfopropilmetacrilato (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- en la fórmula TVIIb), sulfometacrilamida (X = -C(O)NH- en la fórmula TVIIb), sulfometilmetacrilamida (X = -C(O)NH-CH₂- en la fórmula TVIIb) así como las sales hidrosolubles de los ácidos mencionados.

Como otros monómeros iónicos o no iónicos se consideran, especialmente, los compuestos etilénicos insaturados. Preferentemente el contenido de los monómeros del grupo iii) en los polímeros utilizados según la invención es menor al 20% en peso, referido al polímero. Los polímeros a utilizar con especial preferencia, se componen únicamente de los monómeros de los grupos i) e ii).

En resumen, son copolímeros de

i) ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula (TVI)



en la que R^1 a R^3 representan independientemente entre sí -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena recta o ramificada, mono o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, como se definió

ES 2 280 610 T3

previamente, o representa $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, donde R^4 es un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

ii) Monómeros con grupos de ácido sulfónico de la fórmula (TVII)



en la que R^5 a R^7 representan independientemente entre sí $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena recta o ramificada, mono o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ o $-\text{COOH}$, como se definió previamente, o representa $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, donde R^4 es un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono y X representa un grupo espaciador opcionalmente disponible, que se elige entre $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

iii) con especial preferencia, otros monómeros iónicos o no iónicos, si así se requiere.

Los copolímeros especialmente preferidos consisten en

i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados de los grupos del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o del ácido maleico

ii) uno o más monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico de las fórmulas (TVIIa), (TVIIb) y/o (TVIIc):

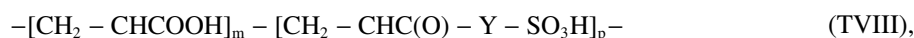


donde R^6 y R^7 se eligen independientemente entre sí entre $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y X representa un grupo espaciador opcionalmente disponible, que se elige entre $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

iii) En caso dado, otros monómeros iónicos o no iónicos.

Los copolímeros contenidos en los productos de la invención, pueden contener monómeros de los grupos de i) e ii), así como, si es el caso, del grupo iii) en diferentes cantidades, donde todos los agentes del grupo i) pueden ser combinados con todos los agentes del grupo ii) y todos los agentes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos poseen ciertas unidades estructurales, que se describen a continuación.

De esta forma, por ejemplo, se prefieren los productos según la invención, que se caracterizan por contener uno o más copolímeros que poseen unidades estructurales de la fórmula (TVIII)



en la que m y p en cada caso representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados alifáticos sustituidos e insustituidos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

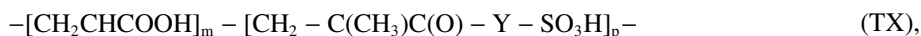
Estos polímeros son fabricados por copolimerización del ácido acrílico con un derivado del ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico. Si se copolimeriza el derivado del ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico con ácido metacrílico, se obtiene otro polímero, cuyo uso es preferido en los productos de la invención y que se caracteriza porque los productos contienen uno o más copolímeros con unidades estructurales de la fórmula (TIX)



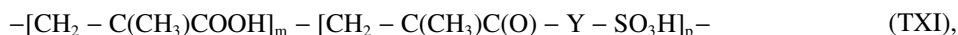
en la que m y p en cada caso representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

ES 2 280 610 T3

En forma análoga es posible también copolimerizar ácido acrílico y/o ácido metacrílico con derivados del ácido metacrílico que contienen grupos de ácido sulfónico, mediante lo cual, se modifican las unidades estructurales en la molécula. Así se prefieren los productos según la invención que contienen uno o más polímeros con unidades estructurales de la fórmula (TX)



en la que m y p, en cada caso, representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los cuales Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, asimismo se prefiere una forma de ejecución de la presente invención, al igual que se prefieren los productos caracterizados por contener uno o más copolímeros con unidades estructurales de la fórmula (TXI)

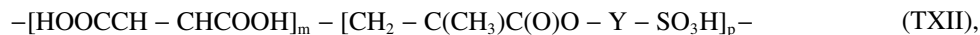


en la que m y p, en cada caso, representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los cuales Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En lugar del ácido de acrílico y/o de ácido metacrílico o en forma complementaria, puede utilizarse también el ácido maleico como monómero especialmente preferido del grupo i). De esta manera, se obtienen productos preferentes según la invención, que se caracterizan porque contienen uno o más copolímeros con unidades estructurales de fórmula (TXII)

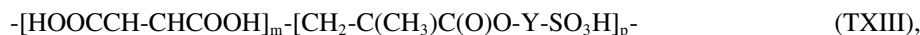
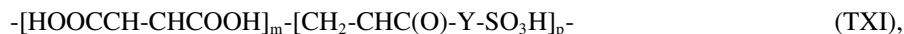
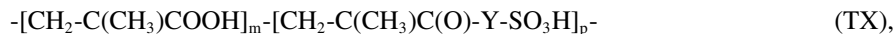
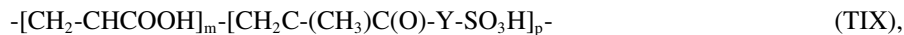
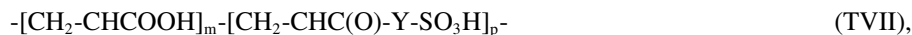


en la que m y p en cada caso representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, el cual se elige entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ y para los productos que se caracterizan por contener uno o más copolímeros con unidades estructurales de fórmula (TXII)



en la que m y p, en cada caso, representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos espaciadores, en los cuales Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En resumen son preferidos los limpiadores para lavavajillas automáticos que contienen uno o varios copolímeros como componente b), los cuales contienen unidades estructurales de las fórmulas (TVII) y/o (TVIII) y/o (TIX) y/o (TX) y/o (TXI) y/o (TXIII)



en las que m y p, en cada caso, representan un número natural entero entre 1 y 2 000, en tanto que Y representa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarbonados sustituidos e insustituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos, con 1 a 24 átomos de carbono, donde son preferidos los grupos espaciadores, en los cuales Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Los grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes en los polímeros en forma total o parcialmente neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico puede intercambiarse por iones metálicos,

ES 2 280 610 T3

preferentemente de metales alcalinos y en particular por iones de sodio, en algunos o en todos los grupos del ácido sulfónico, Son preferidos de acuerdo con la invención, los productos caracterizados porque los grupos de ácido sulfónico se encuentran parcial o completamente neutralizados en el copolímero.

5 La distribución de los monómeros de los copolímeros utilizados en los productos de la invención, para los copolímeros que contienen únicamente monómeros de los grupos i) e ii), es preferentemente de 5 a 95% en peso para i) o ii) en cada caso, con especial preferencia de 50 a 90% en peso del monómero del grupo i) y de 10 a 50% en peso del monómero del grupo ii), en cada caso referido al polímero.

10 Como terpolímeros se prefieren en especial aquellos que contienen de 20 a 85% en peso del monómero del grupo i), de 10 a 60% en peso del monómero del grupo ii), así como de 5 a 30% en peso del monómero del grupo iii).

La masa molar de los polímeros usados en los productos de la invención puede modificarse para adaptar las características de los polímeros al propósito deseado. Los limpiadores para lavavajillas automáticos preferidos se caracterizan porque los copolímeros presentan masas molares de 2 000 a 200 000 gmol^{-1} , preferentemente de 4 000 a 25 000 gmol^{-1} y particularmente de 5 000 a 15 000 gmol^{-1} .

El contenido de uno o más copolímeros en los productos puede variar de acuerdo con el propósito y la eficiencia deseada, por lo tanto, los limpiadores para lavavajillas automáticos preferidos según la invención se caracterizan por 20 contener el o los copolímeros en cantidades de 0,25 a 50% en peso, preferentemente de 0,5 a 35% en peso, con especial preferencia de 0,75 a 20% en peso y especialmente de 1 a 15% en peso.

Como se mencionó anteriormente, se prefieren en particular dentro de los medios, tanto poliacrilatos como los copolímeros ya descritos provenientes de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros con grupos del ácido sulfónico, así como, si es el caso, otros monómeros iónicos o no iónicos. Los poliacrilatos ya fueron ampliamente descritos con anterioridad. En particular se prefieren combinaciones de los copolímeros anteriormente descritos que contienen grupos de ácido sulfónico con poliacrilatos de baja masa molar, por ejemplo en el rango de 1 000 a 4 000 Dalton. Tales poliacrilatos se encuentran disponibles en el comercio con el nombre comercial Sokalan® PA15 y/o Sokalan® PA25 (BASF).

30 Los productos pueden fabricarse también como suavizantes o aditivos de lavado. De acuerdo con el propósito deseado pueden agregarse otros componentes. Las composiciones suavizantes para realzar el baño de lavado se encuentran descritas en el estado de la técnica. Generalmente, estas composiciones contienen como sustancia activa un compuesto catiónico de amonio cuaternario que se dispersa en agua. Según el contenido de sustancia activa en los suavizantes se habla de productos diluidos listos para su aplicación (contenido de sustancia activa menor a 7% en peso) o los llamados concentrados (contenido de la sustancia superior a 7% en peso). Debido al escaso volumen y los 35 consiguientes bajos costos de embalaje y transporte, los concentrados de los suavizantes para ropa resultan ventajosos desde el punto de vista ecológico y se han impuesto cada vez más dentro del mercado. Debido a la incorporación de compuestos catiónicos que presentan baja hidrosolubilidad, las composiciones suavizantes se encuentran generalmente en forma de dispersiones, poseen un aspecto ligeramente turbio y no son traslúcidos. Además, puede ser deseable, por razones estéticas del producto, poner a disposición del consumidor suavizantes traslúcidos, claros, que pueden distinguirse ópticamente de los productos conocidos.

Preferentemente los suavizantes contienen, como sustancia activa suavizante de ropa, tensioactivos catiónicos que ya fueron ampliamente descritos (fórmulas TXII, TXIII y TXIV). Se prefieren especialmente los productos de la invención que contienen los denominados esterquatos. En vista de que existe una amplia variedad de compuestos de esa clase de sustancias, se emplean con especial preferencia en la invención los esterquatos, que se obtienen por medio de la transformación de trianolaminas con una mezcla de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos, si es el caso, alcoxilación posterior del producto de reacción y cuaternación de la forma ya conocida, tal y como se describe en el 50 documento DE 195 39846.

Los esterquatos fabricados de esta forma resultan apropiados en forma extraordinaria para la fabricación de porciones según la invención, que pueden utilizarse como suavizantes. En vista de que, de acuerdo con la selección de la trianolamina, de los ácidos grasos y de los ácidos dicarboxílicos, se puede fabricar una amplia variedad de productos apropiados y utilizarlos en los medios según la invención, la descripción de los esterquatos a utilizar preferidos según la invención resulta más precisa que la indicación de una fórmula general.

Los componentes mencionados, que reaccionan entre sí para obtener los esterquatos de empleo preferido, pueden ser utilizados en proporciones variables. En el marco de la presente invención, se prefieren los suavizantes, en los que se encuentra contenido un producto de conversión de trianolaminas con una mezcla de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos en relación molar de 1:10 a 10:1, preferentemente, de 1:5 a 5:1, el cual ha sido, en caso dado, alcoxilado y posteriormente cuaternado en la forma conocida, en cantidades de 2 a 60, preferentemente 3 a 35 y en especial de 5 a 30% en peso. Se prefiere especialmente el uso de trietanolamina, de modo que otros suavizantes preferidos de la presente invención contengan un producto de conversión de trietanolamina con una mezcla de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos en relación molar de 1:10 a 10:1, preferentemente, de 1:5 a 5:1, el cual ha sido, en caso dado, alcoxilado 65 y posteriormente cuaternado en la forma conocida, en cantidades desde 2 a 60, preferentemente de 3 a 35 y en especial de 5 a 30% en peso.

ES 2 280 610 T3

Como ácidos grasos pueden utilizarse en la mezcla de reacción para la producción de esterquatos, todos los ácidos obtenidos de grasas y de aceites vegetales o animales. Como ácido graso puede utilizarse también en la mezcla de reacción, un ácido graso no sólido a temperatura ambiente, es decir, pastoso a líquido.

Los ácidos grasos pueden ser saturados o mono o poliinsaturados, independientemente de su estado de agregación. Por supuesto, no sólo los ácidos grasos "puros" pueden ser utilizados, sino también las mezclas factibles de ácidos que se obtienen por fragmentación de grasas y aceites, por lo cual, estas mezclas resultan ampliamente preferidas por razones económicas.

De este modo se utilizan en las mezclas de reacción para la fabricación de esterquatos para los suavizantes claros acuosos, por ejemplo, especies individuales o combinaciones de los siguientes ácidos: ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprílico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxióctadecanoico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido 10-undecenoico, ácido petroselinico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido ricínico, ácido linolaidínico, ácido α -eleosteárico y β -eleosteárico, ácido gadoleínico, ácido erúico, ácido brasídico. Naturalmente, también se utilizan los ácidos grasos con número impar de átomos de C, por ejemplo, ácido undecanoico, ácido tridecanoico, ácido pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido heneicosanoico, ácido tricosanoico, ácido pentacosanoico, ácido heptacosanoico.

Se prefiere el uso de los ácidos grasos de la fórmula XIII en la mezcla de reacción para la producción de los esterquatos, de modo que los suavizantes preferidos contengan un producto de conversión de trialcanolaminas con una mezcla de los ácidos grasos de la fórmula TXIII,



en la que R^1 -CO- representa un resto acilo alifático, lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono y 0 y/o 1, 2 o 3 dobles enlaces y ácidos dicarboxílicos con relación molar 1:10 a 10:1, preferentemente 1:5 a 5:1, el cual, si es el caso, ha sido alcohilado y posteriormente cuaternado en la forma conocida, y está contenido en los productos en cantidades desde 2 a 60, preferentemente de 3 a 35 y particularmente de 5 a 30% en peso.

Como ácidos dicarboxílicos, que son apropiados para la fabricación de los esterquatos a utilizar, pueden tomarse en cuenta, sobre todo, ácidos α , ω -dicarboxílicos mono o poliinsaturados. A modo de ejemplo se mencionarían aquí las especies saturadas: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanoico y dodecanoico, ácido brasídico, ácido tetra y pentadecanoico, ácido de thapi así como ácido hepta, octa y nonadecanoico, ácido eicosanoico y heneicosanoico, así como ácido felogénico. Preferentemente, se utilizan en la mezcla de reacción ácidos dicarboxílicos, que siguen la fórmula general XIII, de modo que son preferidos los productos según la invención, que contienen un producto de conversión de trialcanolaminas con una mezcla de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos de la fórmula TXIV,



en la que X representa, en caso dado, un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono, hidroxisustituido si fuera necesario, con relación molar 1:10 a 10:1, preferentemente, 1:5 a 5:1, el cual ha sido, dado el caso, alcohilado y posteriormente cuaternado en la forma conocida, en cantidades de 2 a 60, preferentemente 3 a 35 y en especial de 5 a 30% en peso.

Dentro de la amplia variedad de esterquatos que pueden fabricarse y aplicarse, se han probado especialmente aquellos, en lo que la alcanolamina es trietanolamina y el ácido dicarboxílico es ácido adípico. De acuerdo con esto, en el contexto de la presente invención se prefieren en particular, aquellos que contienen un producto de conversión de trietanolamina con una mezcla de ácidos grasos y ácido adípico en relación molar 1:5 a 5:1, preferentemente 1:3 a 3:1, el cual ha sido, dado el caso, cuaternado en la forma conocida, en cantidades desde 2 a 60, preferentemente 3 a 35 y en especial de 5 a 30% en peso.

Los productos pueden ser provistos, independientemente de si se formulan como limpiadores de telas, adyuvantes de lavado o suavizantes, de funciones adicionales. Pueden formularse entonces, por ejemplo, composiciones inhibidoras de la transferencia del color, productos con fórmula antiagrisamiento, productos con facilitadores del planchado, productos con especial liberación de aroma, productos con disolución mejorada de las manchas o con capacidad para evitar la reincorporación de las manchas, agentes antibacterianos, protectores UV, reactivadores del color, etc. Algunos de estos ejemplos se enuncian a continuación.

Puesto que las estructuras planas textiles, especialmente de rayón, lana sintética, algodón y sus mezclas, pueden ser apropiadas para el tejido, porque las solas fibras son sensibles a la orientación de la fibra, ante la flexión, el doblado, la compresión y el aplanado, los productos según la invención pueden contener protectores sintéticos del tejido. Entre ellos se encuentran productos sintéticos en base a ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácido graso, alquilolamidas de ácido graso o alcoholes grasos, que en su mayoría se encuentran convertidos con óxido de etileno, o productos en base a lecitina o éster del ácido fosfórico modificado.

Para combatir microorganismos, los medios según la invención pueden contener sustancias antimicrobianas. Aquí se hace una distinción, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas etc. Las principales sustancias de esos grupos son, por ejemplo, cloruro de benzalconio, alquilarilsulfonato, halogenofenoles y acetato fenólico mercuríco, pudiéndose también prescindir totalmente de esos compuestos en los productos de la invención.

Para prevenir modificaciones indeseadas, por efecto del oxígeno y otros procesos oxidativos, en los medios y/o en otros textiles tratados, los productos pueden contener antioxidantes. A esa clase de compuestos pertenecen por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinona, pirocatecol y aminas aromáticas, así como sulfuros, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos de tipo orgánico.

Un mejor confort de porte se logra como consecuencia del empleo adicional de antiestáticos, que se agregan a los productos de la invención en forma complementaria. Los antiestáticos aumentan la conductividad de la superficie y con ello hacen posible un mejor flujo de las cargas formadas. Los antiestáticos externos son por lo general sustancias con, por lo menos, un ligando molecular hidrofílico y le proporcionan a la superficie una película más o menos higroscópica. Estos antiestáticos en su mayoría de interfaces activas se clasifican en antiestáticos nitrogenados (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), fosforados (ésteres del ácido fosfórico) y azufrados (alquilosulfonatos, alquilsulfatos). Los cloruros de laurildimetilbencilamonio (o estearildimetilbencilamonio) son apropiados como antiestáticos para textiles o como aditivos para limpiadores, con lo cual se consigue un efecto reavivador.

Para una mejora en la capacidad de absorción del agua, en la remojabilidad de los textiles tratados y para facilitar el planchado de los mismos, pueden añadirse a los productos, por ejemplo, derivados de silicona, que mejoran en forma adicional el enjuague de los productos de la invención por sus propiedades antiespumantes. Los derivados de silicona preferidos son, por ejemplo, polidialquilsiloxano o alquilarilsiloxano, en los cuales los grupos alquilo presentan hasta 5 átomos de C y están totalmente o en parte fluorados. Los silicones preferidos son polidimetilsiloxanos, que dado el caso pueden ser derivatizados y por ello se encuentran provistos de grupos amino o cuaternarios o presentan enlaces Si-OH-, Si-H- y/o Si-Cl-. Las viscosidades de los silicones preferidos se encuentran en el intervalo entre 100 y 100 000 centistokes, por lo cual los silicones pueden ser utilizados en cantidades entre 0,2 y 5% en peso, referido al peso total del medio.

Finalmente, los medios pueden contener también absorbentes UV, que recorren las telas tratadas y mejoran la resistencia a la luz de las fibras. Compuestos, que presentan estas características deseadas, son por ejemplo compuestos que actúan por desactivación no irradiante y derivados de las benzofenonas con sustituyentes en las posiciones 2 y 4. Además, son apropiados también benzotriazoles sustituidos, acrilatos (derivados del ácido cinámico) fenilsustituidos en la posición 3, en caso dado con grupos ciano en la posición 2, salicilatos, complejos orgánicos de Ni, así como productos naturales como umbeliferona y el propio ácido urocaínico del cuerpo.

Otros aditivos posibles y preferidos en formas de ejecución especiales son los tensioactivos que afectan en particular la disolución de las paredes hidrosolubles de los sólidos ahuecados flexibles y preferentemente elásticos o del dispositivo para el compartimento, pero también su mojabilidad, y pueden controlar la formación de espuma mediante disolución, así como los antiespumantes, pero también los materiales amargos, que pueden prevenir que tales sólidos o partes de tales sólidos ahuecados sean tragados por los niños de forma inadvertida.

Los aromatizantes se agregan a los detergentes, productos de limpieza y/o restauradores, para mejorar el aspecto estético del producto y proporcionar al consumidor, aparte de la eficiencia técnica (efecto suavizante) un producto sensitivamente típico e inconfundible. Como aceites esenciales y aromatizantes pueden emplearse compuestos odoríferos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos odorantes del tipo de los ésteres son por ejemplo bencilacetato, fenoxietilisobutirato, p-t-butilciclohexilacetato, linalilacetato, dimetilbenzilcarbinilacetato, feniletilacetato, linalilbenzoato, bencilformiato, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, estirilpropionato y bencilsalicilato. Dentro de los éteres se encuentran, por ejemplo, benciletiléter. Entre los aldehídos se encuentran, por ejemplo, alcanales lineales con 8 a 18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lileal y bourgeonal.

Entre las cetonas se encuentran la ionona, α -isometilionona, y la metilcedrilcetona. Entre los alcoholes se encuentran el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpinol. Entre los carbohidratos sobresalen los terpenos como limoneno y pineno. Se prefiere el uso de mezclas de diferentes odorantes, que se coordinan de modo tal, que en conjunto se obtenga un aroma agradable. Tales aceites olorosos pueden contener también mezclas de odorantes naturales como aquellos de origen vegetal. Estos son por ejemplo los aceites de pino, de citrus, jazmín, pachulí, o Ylang-Ylang. Del mismo modo, resultan apropiados los aceites de nuez moscada, salvia, manzanilla, clavel, melisa, menta, hojas de canela, tila, enebro, vetiver, incienso, lengua de vaca y láudano, así como aceite de flores de naranja, nerolí, cáscaras de naranja y sándalo.

Generalmente el contenido de aromatizantes se encuentra en el intervalo de hasta 2% del total de la porción del limpiador, detergente o restaurador.

Los aromatizantes se adicionan directamente en la(s) composición(es) de productos de limpieza, detergentes y restauradores; también puede resultar ventajoso incorporar el aromatizante en el portador, para aumentar la retención del perfume sobre la ropa y, a través de una liberación gradual del aromatizante, hacer que la ropa conserve el aroma

ES 2 280 610 T3

por más tiempo. Dentro de estos materiales portadores se encuentran por ejemplo las ciclodextrinas. Los complejos de perfume de ciclodextrina pueden ser además recubiertos con otros adyuvantes.

Los catalizadores de blanqueo fijados a portador se utilizan para decolorar tintes, en particular para la decoloración de tintes para el cabello y/o manchas de colores en superficies blandas y/o rígidas, preferentemente para eliminar manchas de color en prendas de ropa.

Los catalizadores de blanqueo fijados a portador se emplean en medios líquidos, sólidos y/o de tipo gel, preferentemente para el blanqueo de superficies rígidas, como utensilios de cocina, y/o para eliminar manchas de color en o sobre las superficies.

Los catalizadores de blanqueo fijados a portador según la invención, en particular los productos que contienen al catalizador fijado al portador, pueden utilizarse en una cámara de dosificación, preferentemente una cámara para el abrillantador o cámara de limpieza en la lavadora. Los medios que contienen al/a los catalizador(es) de blanqueo fijado a portador pueden presentarse en forma de líquido, sólido o de tipo gel, y también fraccionados, es decir, predivididos en las cantidades recomendadas para su uso.

Puede ser particularmente preferido, diseñar la forma de los catalizadores fijados a portador de tal modo que pueden reutilizarse.

Los portadores apropiados son principalmente moldes, tejidos y/o partículas, sobre los cuales los catalizadores de blanqueo se encuentran fijos. Preferentemente las partículas se introducen en los moldes o en los tejidos.

Resultan adecuados, por ejemplo, los paños, en los que los catalizadores de blanqueo se encuentran fijos, o los dispositivos que contienen catalizadores de blanqueo sostenidos por portadores, especialmente por partículas. Tales dispositivos, por ejemplo, vesículas que contienen catalizadores de blanqueo adheridos a partículas, por ejemplo, en forma de granulado, pueden agregarse a los medios de lavado o limpieza, eliminarse fácilmente después del proceso de lavado o limpieza y agregarse nuevamente en el siguiente proceso. Resulta indispensable que el dispositivo para la aplicación correspondiente, se presente en forma adecuada y que al contacto con los líquidos, particularmente con el agua (por ejemplo, los medios de lavado) y con otros disolventes permita llevar a cabo el efecto deseado, es decir, posibilite la activación de compuestos de peróxígeno.

Los productos pueden ser utilizados como detergentes, productos de limpieza, restauradores y/o productos para el tratamiento del cabello (especialmente para decoloración, preferentemente como aclaradores para el cabello), material de moldeo, cosméticos (preferentemente para el aclaramiento de manchas y/o tintes, en particular para los dientes y la piel), pegamentos, productos antibacterianos y/o desinfectantes.

Los productos pueden presentar, de acuerdo con la aplicación que les dará, tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, sustancias mejoradoras, blanqueadores, activantes de blanqueo, estabilizadores de blanqueo, enzimas, polímeros, potenciadores, alcalinizantes, acidificantes, sustancias antisedimentación, preservadores de plata, colorantes, blanqueadores ópticos, sustancias protectoras contra rayos UV, suavizantes, aromatizantes, agentes antiarrugas, sustancias antibacterianas, protectores para coloración, vitaminas, silicatos estratificados, sustancias complejadoras de olores, abrillantadores, inhibidores de espuma, espumantes, conservadores y/u otros adyuvantes. Particularmente puede utilizarse los compuestos anteriormente mencionados.

Ejemplos

Métodos para la medición de la estabilidad de los catalizadores de blanqueo fijados a portador utilizados de acuerdo con la invención

Se depositaron 500 mg del catalizador de blanqueo fijados a portador con un contenido de metal de transición >200 mg/l en 1 L de agua o 1 L del medio de lavado (Megaperls para medio limpiador-medio de lavado, firma Henkel en la dosis recomendada para el usuario) con una temperatura de 40°C durante 1 hora, después de remover los catalizadores de blanqueo fijados a portador, el contenido de remanencias de metales de transición en aguas residuales fue < 0,02 mg/l, preferentemente < 0,01 mg/l y con especial preferencia < 0,001 mg/l (límite de detección < 10 µg/L).

En los ejemplos 1 a 2 se muestran los métodos para la fabricación de los ligandos utilizados de acuerdo con la invención. En los ejemplos 3 a 4 se muestran los métodos para la fabricación de los catalizadores de blanqueo fijados a portador por medio del/de los ligando(s).

Ejemplo 1

Esquema de ((6-metil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino (me₁tpa)

Método para la fabricación de bis(2-piridilmetil)amino

Se disolvieron 10,80 g (0,1 mol) de 2-metilpiridilamino en 50 ml de metanol y se agregaron 10,82 g (0,101 mol) de 2-piridil-carboxaldehído. La mezcla se agitó por dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente se agregaron a 0°C

en baño helado durante 15 minutos, 1,9 g (0,050 mol) de borohidruro de sodio y después de finalizada la formación de gases, la solución se mantuvo en agitación por una noche. La solución se acidificó con HCl semiconcentrado para eliminar al hidruro remanente y posteriormente se realizaron cinco extracciones, cada una con 20 ml de cloroformo. Las fases orgánicas reunidas fueron desechadas, la fase acuosa fue llevada a un pH de 8 con NaOH diluido y extraída en cinco ocasiones, cada una con 20 ml de cloroformo. Las fases orgánicas reunidas fueron secadas con MgSO₄, el solvente fue separado por medio de un evaporizador de rotación y se realizó una destilación fraccionada del residuo a 2,5 Torr/165°C.

Método para la fabricación de (6-metil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino (me₁tpa)

En un matraz de tres bocas de 250 ml se depositaron 4,98 g (0,025 moles) de bis(2-piridilmetil)amino disueltos en 100 ml de metanol y se agregaron 3,33 g (0,0275 moles) de 6-metil-2-piridilaldehído, así como 4,2 g (0,07 moles) de ácido acético. A la solución enfriada a 0°C se agregaron 1,38 g (0,022 moles) de cianoborohidruro sódico suspendidos en 50 ml de metanol. El hidrocianuro resultante fue oxidado con una solución alcalina de KMnO₄. Después de tres días de agitación a temperatura ambiente, el hidruro remanente fue eliminado mediante la adición de HCl concentrado. El metanol fue separado por medio de un evaporador de rotación, el residuo fue recogido con agua y alcalinizado con NaOH, con lo cual se separó un aceite de color café, el cual fue extraído cinco veces, cada una con 20 ml de cloroformo. Las fases orgánicas reunidas fueron secadas con MgSO₄ y el disolvente fue separado por medio con un evaporador de rotación. El producto fue recrystalizado en ligroína (80-110°C).

Ejemplo 2

Esquema de ((6-clorometil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino (Cl-me₁tpa)

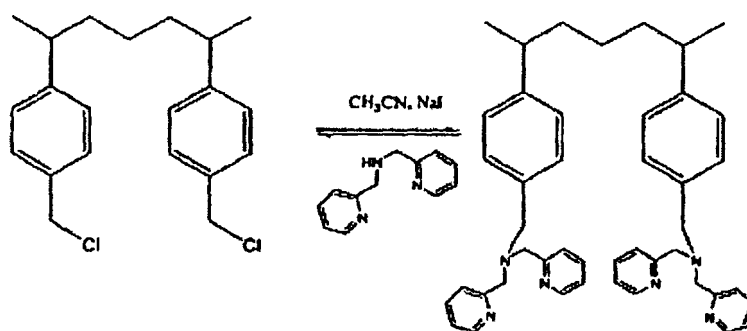
En un matraz de tres bocas se disolvió 1 equivalente de bis(2-piridilmetil)amino disuelto en 100 ml de THF y se agregó 1 equivalente de 2,6-bis(clorometil)-piridina, así como 4 equivalentes de N,N-diisopropiletilamida. La solución de agitó durante 7 días a temperatura ambiente. Se filtró la solución y el filtrado fue purificado mediante una cromatografía en columna.

Ejemplo 3

Fijación en poliestireno clorometilado (resina de Merrifield (poliestireno clorometilado))

Fijación de ligandos dipodales (bis(2-piridilmetil)amino)

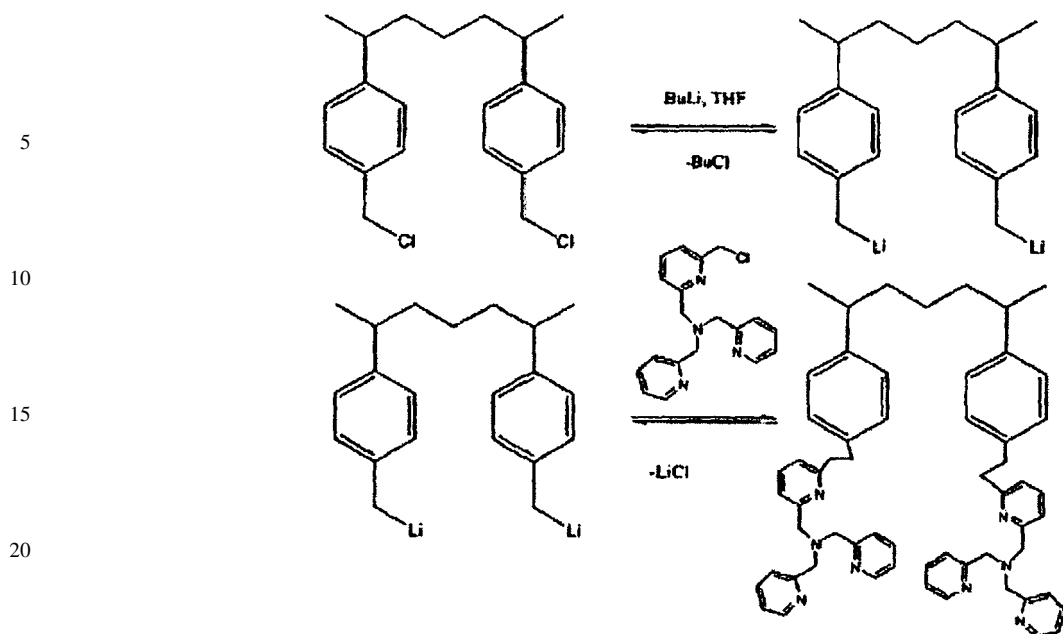
En un matraz de tres bocas de 250 ml se disolvieron 4 g (0,02 moles) de bis(2-piridilmetil)amino (bpa) in 100 ml de acetonitrilo y en esta solución se suspendieron 10 g (aprox. 0,01 moles de Cl) de la resina Merrifield (poliestireno clorometilado). A esta solución se agregaron 100 mg (0,7 moles) de yoduro sódico y se calentó utilizando reflujo durante 48 horas. La resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) fue filtrada y lavada con 25 ml de acetonitrilo, 25 ml de una mezcla acuosa al 10% de metanol y carbonato de potasio 1:1, una mezcla acuosa de metanol y agua (1:1), así como con 25 ml de metanol y etanol. El sólido obtenido fue secado aplicando vacío.



Ejemplo 4

Fijación de ligandos tripodales

En un matraz de tres bocas de 250 ml se disolvieron bajo atmósfera de nitrógeno 1 equivalente de ((6-clorometil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino (Cl-me₁tpa) en 100 ml de tetrahydrofurano y para formar una suspensión se agregaron, en forma correspondiente, 1 equivalente de n-butilitio (disuelto en heptano) y resina de Merrifield (poliestireno clorometilado), y se agitaron durante una noche. La resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) fue filtrada y lavada con 25 ml de acetonitrilo, 25 ml de una mezcla acuosa al 10% de metanol y carbonato de potasio 1:1, una mezcla acuosa de metanol y agua 1:1, así como con 25 ml de metanol y etanol. El sólido obtenido fue secado aplicando vacío.



25 Ejemplo 5

Fijación de ligandos tripodales

En un matraz de tres bocas de 250 ml se disolvieron bajo atmósfera de nitrógeno 1 equivalente de alcoholato sódico de ((6-hidroximetil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amino (HO-me₁tpa) en 100 ml de tetrahidrofurano y para formar una suspensión se agregó 1 equivalente de resina de Merrifield (poliestireno clorometilado), y se agitaron durante una noche. La resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) fue filtrada y lavada con 25 ml de acetonitrilo, 25 ml de una mezcla acuosa al 10% de metanol y carbonato de potasio 1:1, una mezcla acuosa de metanol y agua 1:1, así como con 25 ml de metanol y etanol. El sólido obtenido fue secado aplicando vacío.

35 Ejemplo 6

Fijación de ligandos macrocíclicos

En un matraz de 50 ml se disuelven 1 g (0,008 moles) de triazaciclononano (firma Fluka) y 1 g (0,008 moles) de *N,N*-dimetilformamida-dimetilacetal (firma Fluka) en tetrahidrofurano y se agitan a 85°C bajo reflujo durante 3 horas. A esta solución se agrega 1 g de la resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) y la suspensión se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. La resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) se filtra y se lava con 25 ml de acetonitrilo, 25 ml de una mezcla acuosa al 10% de metanol y carbonato de potasio 1:1, una mezcla acuosa de metanol y agua 1:1, así como con 25 ml de metanol y etanol. El sólido obtenido se seca aplicando vacío.

Posteriormente, la resina se alcaliniza con 25 equivalentes de NaOH en etanol y se agita por 24 horas aplicando reflujo. A continuación, se filtra la resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) y se lava con 25 ml de acetonitrilo, 25 ml de una mezcla acuosa al 10% de metanol y carbonato de potasio 1:1, una mezcla acuosa de metanol y agua 1:1, así como con 25 ml de metanol y etanol. El sólido obtenido se seca aplicando vacío.

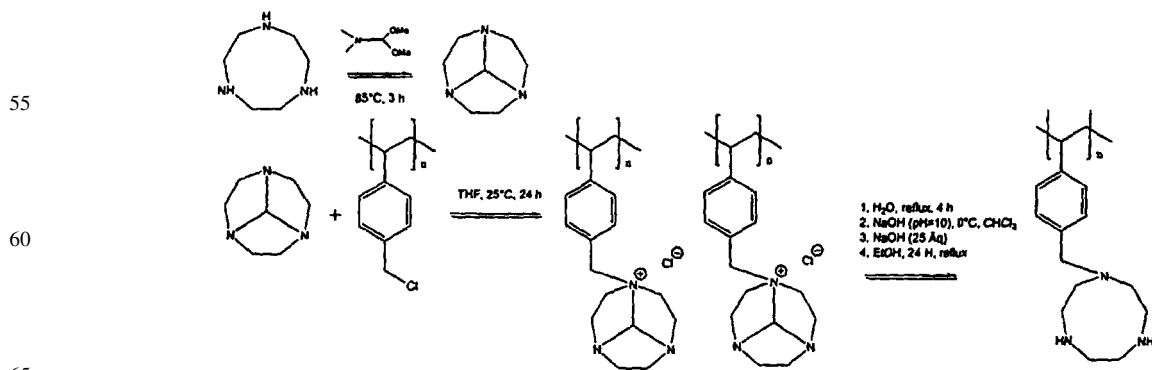


Fig. 1. Fijación del catalizador fix-TACN

ES 2 280 610 T3

Ejemplo 7

Carga de los ligandos fijos con metales de transición

Los ligandos fijos en la resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) se suspenden en 5 mL de acetonitrilo y se depositan en 5 mL de agua con una solución equimolar de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ o $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ (firma Fluka) para someter a agitación por 10 min. La resina de Merrifield (poliestireno clorometilado) cargada se seca posteriormente al vacío.

Ejemplo 8

Evaluación de la actividad blanqueadora (prueba de Morin)

Para evaluar diferentes complejos fijos con respecto a su actividad blanqueadora se observa el cambio en el tiempo, de la extinción de una solución de Morin a 400 nm. Para estas observaciones espectroscópicas se depositó una solución acuosa de Morin en una celda de flujo [5 mg Morin/L, firma Fluka] y a la solución de Morin que se encuentra en el recipiente de reacción a un valor de pH constante de 9,5 (con ayuda de un potenciómetro fijo o un amortiguador) se agregaron 980 mg/L de perborato-monohidrato (Fluka), que corresponden al contenido de 4,9 g/L en una formulación estándar de limpiador. Los catalizadores a evaluar eran insolubles. Las “esferas” con las sustancias a evaluar se agregaron dos minutos después del inicio del equipo, de tal forma que en el recipiente de reacción el metal de transición complejoado se encuentre a una concentración de 0,25 mg/L. Mediante el uso de un filtro puede evitarse la transición del producto en la celda de flujo.

Resultados con sistemas de ligandos dipodales

Ligando fijo fabricado de acuerdo con el ejemplo 3 y cargado de acuerdo con el ejemplo 7.

TABLA 1
Decoloración máxima

Carga del ligando	Metal de trans.	máx. decoloración
Merrifield 1.5 mmol/bpa	Fe^{3+}	5%
Merrifield 2.5 mmol/bpa	Mn^{2+}	30%
Merrifield 2.5 mmol/bpa	$\text{Mn}^{3/4+}$	40%
Merrifield 1 mmol/bpa	Mn^{2+}	30%
Merrifield 5.5 mmol/bpa	Mn^{2+}	38%
Merrifield 2.5 mmol/bpa	$\text{Mn}^{3/4+}$	25%
Merrifield 5.5 mmol/bpa	$\text{Mn}^{3/4+}$	17%
	Perborato	14%

Resultados con sistemas de ligandos macrocíclicos

Ligando fijo fabricado de acuerdo con el ejemplo 6 y cargado de acuerdo con el ejemplo 7.

TABLA 2
Decoloración por medio de Mn-tach en [%]

tiempo [min]	(fijo)	(disuelto)
0	0	0
5	60	60
10	83	88
15	89	94
20	90	84
25	91	84
30	92	99

Los sistemas catalizadores heterogéneos o fijos muestran en parte, a diferencia de los catalizadores homogéneos o perboratos, una elevada actividad en lo que se refiere a decoloración catalítica o blanqueamiento catalítico de Morin (Tabla 2).

Ejemplo 9

Uso repetido de los catalizadores fijos

- 5 Para evaluar de diferentes complejos fijadores con respecto a su uso repetido, se observa el cambio en la extinción de una solución de Morin a 400 nm durante tres lapsos de 30 minutos cada uno. Para ello se utiliza un sistema de ligandos macrocíclicos cargados con $Mn^{3+/4+}$ como se describe en el ejemplo 8. Después de la evaluación correspondiente se realiza la filtración del catalizador, se seca y se utiliza de nuevo.

10

TABLA 3

Uso repetido

15	tiempo [min]	Decoloración 1ª Prueba	Decoloración 2ª Prueba	Decoloración 3ª Prueba	Perborato
	0	0	0	0	0
20	5	78	46	44	3
	10	90	71	58	5
	15	90	82	71	7
	20	94	88	75	8
25	25	94	91	78	10
	30	95	92	85	10

Para la tercera prueba, es posible alcanzar una decoloración del 85% a pesar de una ligera pérdida en la recuperación (Tabla 3). Un uso repetido también es factible sin recargar el metal de transición.

30

Ejemplo 10

Experimento de lavado/Presencia de metales de transición en aguas de limpieza

- 35 Para los catalizadores de blanqueo según los ejemplos 3 y 7 se midió el contenido de manganeso en las lejías para lavado. A una lejía para lavado con 980 mg/L de perborato monohidratado, que corresponde a 4,9 g/L de la fórmula limpiadora o del limpiador comercial sin catalizadores de blanqueo que contienen metales de transición (Persil Color y Persil Megaperls, firma Henkel KGaA) en la dosis predeterminada, se agregaron 500 mg/L de catalizadores de polímeros fijos. El contenido de manganeso (Mn mg/L) fue determinado en pruebas realizadas en un lavador de laboratorio después de un ciclo de lavado de 90 minutos a 60°C sin el uso de textiles mediante espectroscopia de absorción atómica (determinación por triplicado, en la Tabla 4 se muestran los valores máximos).

40

TABLA 4

Concentración de metales de transición en aguas de lavado

45

50	Solución con Persil Megaperls+ Catalizadores	tiempo	
	mg Mn/	t = 0	t =90 min
		< 0,05	< 0,05
55		0,06	0,12
		0,07	0,12

60

Aún después de 90 min no se encontró prácticamente ningún resto de manganeso. Por tanto, el deterioro de la ropa atribuido a la fijación de metal de transición en la tela puede ser descartado.

65

REIVINDICACIONES

1. Uso de catalizadores de blanqueo fijados a portador para catálisis de compuestos peróxidos para blanqueo de colores, especialmente de tintes capilares y/o manchas de color sobre y/o en superficies rígidas y/o blandas, **caracterizado** porque el o los catalizadores de blanqueo están enlazados a portador de modo covalente mediante al menos un ligando orgánico del catalizador de blanqueo, y el o los catalizadores de blanqueo forman un complejo con, al menos, un metal de transición.
2. Utilización según la Reivindicación 1, **caracterizada** porque al menos un ligando enlazado en forma covalente a un portador, es un ligando sin metal de transición, quelatizado con un metal de transición derivado de otro origen, preferentemente de la composición de blanqueador y/o agua agregada, formando así un complejo que presenta un metal de transición según la Reivindicación 1.
3. Utilización según la Reivindicación 1 o la 2, en la cual el metal de transición se elige del grupo, que comprende manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y/o cobre.
4. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el ligando orgánico es un ligando monopodal o multipodal, preferentemente dipodal, tripodal, tetrapodal, pentapodal o hexapodal.
5. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el ligando orgánico está enlazado en forma covalente al portador mediante un enlace simple, doble o triple.
6. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el ligando orgánico está enlazado a través de, al menos, un átomo de nitrógeno del ligando con enlace covalente al portador.
7. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el ligando orgánico que puede enlazarse en forma covalente a un portador, se elige preferentemente del grupo que comprende: bis(2-piridilmetil)amina, (2-piridilmetil)(2-(2-piridil)-etil)amina, (2-piridilmetil)(3-(N,N-dimetilamino)-propil)amina, (2-piridilmetil)(2-(N,N-dimetilamino)-etil)amina, (2-piridilmetil)(2-hidroxietil)amina, (2-piridilmetil)(3-hidroxipropil)amina, (2-piridilmetil)(2-N-morfolinoetil)amina, (2-piridilmetil)(2-N-piperidinoetil)amina, (2-piridilmetil)(2-N-pirrolidinoetil)amina, (2-piridilmetil)(2-N-piperazinoetil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-(2-piridil)-etil)amina, (2-hidroxibenzil)(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina, (2-hidroxibenzil) 2-(N,N-dimetilamino)-etil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-hidroxietil)amina, (2-hidroxibenzil)(3-hidroxipropil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-N-morfolinoetil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-N-piperidinoetil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-N-pirrolidinoetil)amina, (2-hidroxibenzil)(2-N-piperazinoetil)amina, ((6-metil-2-piridil)metil)bis(2-piridilmetil)amina, bis((6-metil-2-piridil)metil) (2-piridilmetil)amina, tris((6-metil-2-piridil)metil)amina, [(benzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil](2-piridil)metil]amina, bis[(benzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil]metil]amina, [(5,6-dimetilbenzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil](2-piridil)metil]amina, bis[(5,6-dimetilbenzoimidazol-2-il)metil][(6-metil-2-piridil)metil]metil]amina, [(2-piridil)metil(6-metil-2-piridil)(2-quinolil)metil]amina, bis[(2-quinolil)(6-metil-2-piridil)metil]amina, [(2-piridil)metil](2-N-morfolinoetil)[(6-metil-2-piridil)-metil]amina, [(2-piridil)metil](2-N-piperidinoetil)[(6-metil-2-piridil)-metil]amina, pmap [2-(2-piridil)etil][(2-piridil)metil]][(6-metil-2-piridil)-metil]amina, pmea[(2-piridil)metil][2-(2-piridil)etil]][(6-metil-2-piridil)-metil]amina, N,N,N',N'-tetraquis[2-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol, N,N,N',N'-tetraquis[2-(5,6-dimetil)-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol, N,N,N',N'-tetraquis[2-(2-hidroxietil)-benzoimidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol y/o N,N,N',N'-tetraquis[2-(1-metil)imidazolilmetil]-1,3-diamino-2-propanol.
8. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el portador presenta un polímero, que contiene al menos un sustituyente apropiado para la formación de un enlace covalente y/o grupo funcional seleccionado preferentemente del grupo que comprende -H, -OH, -NH, -NH-R, halógeno, SH, -Si-OR, -C=C, -C≡C, -OR, -NCO, -COOH, -COOR, -CHO, -CN, -NH-C=O, -O=C-O-C=O y/o epóxido.
9. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero apropiado para la formación de un enlace covalente con, al menos, un ligando, se elige del grupo que comprende cloruro de polivinilo, polibutadieno, policlorobutadieno, cloruro de polivinilideno, poliácridonitrilo, polidiclorometiloxaisobutano, poliuretano, poliestireno, polimetacrilato, alcohol polivinílico, polietilenimina, celulosa, chitosán, polisiloxano, poliamida, poliamina, poliformaldehído, polietileno, polipropileno, politetrafluoretileno, poliisobutileno, óxido de polidimetilfenileno, poliestireno clorometilado y/o poliisocianato, prefiriéndose principalmente el poliestireno clorometilado.
10. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el portador es un sólido de moldeo, preferentemente polvo, partículas, aglomerado y/o fibra y preferentemente un tejido.
11. Utilización según la Reivindicación 10 **caracterizada** porque las partículas presentan preferentemente un diámetro de partícula entre 20 μm y 1 mm y con preferencia entre 200 μm y 0,6 mm.
12. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el metal de transición del complejo catalizador de blanqueo es hierro y/o manganeso.

ES 2 280 610 T3

13. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el estado de oxidación del metal de transición es de +2, +3 o +4.

14. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catalizador de blanqueo fijado a portador activa compuestos de peroxígeno elegidos del grupo que comprende a los perácidos orgánicos, peróxido de hidrógeno, un perborato y/o un percarbonato.

15. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el catalizador de blanqueo fijado a portador puede ser regenerado a un valor de pH de 7 a 14, preferentemente 8 a 10 y preferencialmente $\geq 9,5$.

16. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el agua residual de los catalizadores de blanqueo fijados a portador, tratados en 1 l de agua o en 1 l de agua de lavado a una temperatura de agua de 40°C durante 1 hora, con un contenido de metal de transición > 200 mg/l, después de la eliminación del catalizador de blanqueo fijado a portador, presenta un contenido en agua residual de residuo de metal de transición $\leq 0,02$ mg/l, preferentemente $\leq 0,01$ mg/l y con especial preferencia $\leq 0,001$ mg/l.

17. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque, el ligando que se enlaza en forma covalente a un portador, se elige del grupo que comprende ligandos que contienen: piridin2-ilo, 2-aminoetilo N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-il-metil)-etilen-1,2-diamina y/o N-etil-N,N', N'-tris(3-metil-piridin-2-il-metil)-etilen-1,2-diamino.

18. Utilización según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los catalizadores de blanqueo fijados a un portador se emplean para blanqueo de suciedad en el lavado de productos textiles.

19. Utilización de catalizadores de blanqueo fijados a un portador según una de las Reivindicaciones anteriores, en productos sólidos y/o en forma de gel, especialmente productos de limpieza, para superficies rígidas, especialmente para utensilios de cocina, para blanqueo de manchas de color.

20. Utilización de catalizadores de blanqueo fijados a un portador según una de las Reivindicaciones anteriores, que se colocan en cámaras de dosificación, preferentemente en el compartimento para el abrillantador o en el de lavado de la lavadora.

21. Utilización de un producto con catalizadores de blanqueo fijados a un portador según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por contener 0,0025% en peso a 0,25% en peso, especialmente 0,01% en peso a 0,1% en peso de catalizador(es) de blanqueo.

22. Utilización de un producto con catalizadores de blanqueo fijados a un portador según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por ser un detergente, producto de limpieza, restaurador, tratante capilar, material de construcción, cosmético, adhesivo, antibacterial y/o desinfectante.

23. Utilización de un producto con catalizadores de blanqueo fijados a un portador, según una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por presentar agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos catiónicos, agentes tensioactivos anfóteros, sustancias mejoradoras, productos de blanqueo, activadores de blanqueo, estabilizadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, polímeros, potenciadores, productos alcalinizantes, productos acidificantes, productos antisedimentación, preservadores de plata, colorantes, blanqueadores ópticos, sustancias protectoras contra rayos ultravioletas, suavizantes, sustancias aromáticas, sustancias repelentes de suciedad, sustancias antiarrugas, sustancias antibacteriales, sustancias protectoras del color, inhibidores de coloración, vitaminas, silicatos estratificados, sustancias que forman complejos olorosos, abrillantadores, inhibidores de espuma, productos espumantes, conservantes y/o adyuvantes.