



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0909022-3 B1



(22) Data do Depósito: 30/03/2009

(45) Data de Concessão: 10/11/2020

(54) Título: USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO, COMPOSIÇÃO DETERGENTE, LIMPADORA, DESINFETANTE OU ALVEJANTE, E, GRÂNULO

(51) Int.Cl.: B01J 31/18; B01J 31/22; A61L 12/12; C11D 11/02; D06L 3/02.

(30) Prioridade Unionista: 09/04/2008 EP 08154246.6.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): BARBARA WAGNER; HAUKE ROHWER; MARIE-JOSÉE DUBS; MENNO HAZENKAMP; KAI EICHIN; ALBERT SCHNEIDER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009053722 de 30/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/124855 de 15/10/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/09/2010

(57) Resumo: USO DE PELO MENOS UM COMPLEXO, PROCESSO PARA O ALVEJAMENTO DE MANCHAS OU DE SUJEIRA SOBRE MATERIAIS TÊXTEIS, COMPOSIÇÃO DETERGENTE, LIMPADORA, DESINFETANTE OU ALVEJANTE, GRÂNULO, E, COMPOSTO. A presente invenção refere-se ao uso de compostos complexos de metal e ligantes selecionados como catalisadores de oxidação bem como a um processo para remover manchas e sujeira sobre materiais têxteis e . superfícies duras. Os compostos complexos de metal têm ligantes de hidrazida, preferivelmente com grupos de retirada de elétrons no anel fenila adjacentes ao grupo acila. Outros aspectos da invenção são formulações compreendendo tais compostos complexos de metal, novos compostos complexos de metal e novos ligantes.

“USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO, COMPOSIÇÃO DETERGENTE, LIMPADORA, DESINFETANTE OU ALVEJANTE, E, GRÂNULO”

[001]

A presente invenção refere-se ao uso de compostos complexos de metal selecionados como catalisadores de oxidação bem como a um processo para remover manchas e sujeira sobre materiais têxteis e superfícies duras. Os compostos complexos de metal têm ligantes hidrazida, preferivelmente com grupos de retirada de elétrons ou grupos adjacentes ao grupo acila. Outros aspectos da invenção referem-se às formulações compreendendo tais compostos complexos de metal, aos novos compostos complexos de metal e aos novos ligantes.

[002] Catalisadores complexos de metal com ligantes hidrazida têm em geral sido descritos como catalisadores de oxidação, por exemplo, em DE 196.39.603. Contudo, os compostos revelados não são suficientemente ativos. A presente invenção soluciona este problema pela introdução de grupos de retirada de elétrons no anel fenila adjacente ao grupo acila.

[003] Os presentes compostos complexos de metal são usados especialmente para aumentar a ação de peróxidos, por exemplo, no tratamento de material têxtil, sem ao mesmo tempo causar qualquer dano apreciável nas fibras e nos tingimentos. Também não há dano apreciável nas fibras e nos tingimentos se os complexos de metal são usados em combinação com uma enzima ou uma mistura de enzimas.

[004] Os presentes compostos complexos de metal também podem ser usados como catalisadores para oxidação utilizando ar e/ou oxigênio molecular, isto é, sem compostos peroxigenados e/ou substâncias formadoras de peróxido. O alvejamento de tecido pode acontecer durante e/ou após o tratamento da fibra com a formulação, que compreende os complexos de metal.

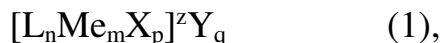
[005] Agentes alvejantes contendo peróxido têm sido usados há muito tempo em processos de lavagem e de limpeza. Têm uma ação excelente em uma temperatura de licor de 90°C e maior, mas seu desempenho notavelmente diminui em temperaturas mais baixas. Vários íons de metal de transição adicionados na forma de sais adequados, e compostos de coordenação contendo tais cátions são conhecidos como ativadores de H_2O_2 . Nesta maneira é possível que seja aumentado o efeito alvejante, que é insatisfatório em temperaturas mais baixas, do H_2O_2 ou de precursores que liberam H_2O_2 e de outros peroxo-compostos. São importantes para propósitos práticos, a esse respeito, especialmente combinações de íons de metal de transição e ligantes cuja ativação de peróxido é manifestada em uma tendência elevada na direção de oxidação em relação aos substratos e não apenas em um desproporcionamento semelhante à de catalase. A última ativação, que no presente caso tende particularmente a ser indesejável, poderia mesmo prejudicar os efeitos alvejantes, que são inadequados em temperaturas baixas, de H_2O_2 e seus derivados.

[006] Em termos de ativação de H_2O_2 tendo ação alvejante eficaz, variantes mononucleares e polinucleares de complexos de manganês tendo vários ligantes, especialmente 1,4,7-trimetil-1,4,7-triaza-ciclo-nonano e opcionalmente ligantes formadores de ponte contendo oxigênio, são correntemente considerados como sendo especialmente eficazes. Tais catalisadores são adequadamente estáveis sob condições práticas e, com Mn^{n+} , contêm um cátion de metal ecologicamente aceitável, mas seu uso infelizmente está associado com dano considerável para os corantes e as fibras.

[007] O objetivo da presente invenção é consequentemente fornecer catalisadores complexos de metal melhorados para processos de oxidação que atendam às exigências acima e, especialmente, aumentam a ação de compostos de peróxido nos mais variados campos de aplicação sem causarem

dano apreciável.

[008] Um aspecto da invenção é o uso, como um catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um complexo de fórmula (1)



em que

Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre;

X é um radical formador de ponte ou coordenador;

n é um número inteiro de 1 a 4;

m é um número inteiro de 0 a 2;

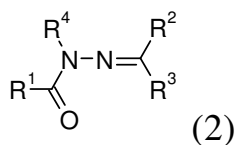
p é um número inteiro tendo um valor de 0 a 10;

z é a carga do complexo de metal,

Y é um contra-íon,

q = z/(carga de Y), e

L é um ligante de fórmula (2)



em que

R₁ denota CF₃ ou C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila que estão substituídas com um ou mais substituintes de retirada de elétrons; ou

fenila ou naftila que estão substituídas com um ou mais substituintes de retirada de elétrons;

R₄ denota hidrogênio, C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R₂ e R₃ independentemente um do outro denotam hidrogênio,

C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila substituídas ou não-substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída ou heteroarila substituída ou não-substituída; ou

R₂ e R₃, juntos com o átomo de carbono alquilideno ligando-os, formam um anel de 5, 6, 7, 8 ou 9 membros substituído ou não-substituído que pode conter outros heteroátomos.

[009] Sob substituintes de retirada de elétrons são entendidos tais substituintes que têm um efeito -I e/ou -M em sistemas de anéis aromáticos.

[0010] Me representa um metal selecionado de manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre, preferivelmente de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) e mais preferivelmente selecionado de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) e Co(I)-(II)-(III).

[0011] L representa um ligante como aqui definido, ou seu análogo protonado ou desprotonado.

[0012] Se aplicável os derivados de acil-hidrazona podem estar em sua configuração E ou Z.

[0013] Quando R₄ é hidrogênio o ligante de fórmula (2) pode ser uma de suas formas tautoméricas ou uma mistura de suas diferentes formas tautoméricas.

[0014] Substituintes adequados para os grupos alquila, heteroalquila, ciclo-alquila, alquenila, ciclo-alquenila, alquinila, fenila, naftila, aralquila, heteroaralquila e ciclo-heteroalquila são especialmente C₁-C₄alquila; C₁-C₄alcoxila; hidroxila; sulfo; sulfato; halogênio; ciano; nitro; carboxila; amino; N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquil-amino substituído ou não-substituído com hidroxila no grupo alquila; N-fenil-amino; N-naftil-amino em que os grupos amino podem estar quaternizados; fenila; fenoxila ou naftil-oxila;

preferivelmente hidroxila, halogênio e C₁-C₄alcoxila.

[0015] Em geral alquila, heteroalquila, ciclo-alquila, alquenila, ciclo-alquenila, alquinila, fenila, naftila, aralquila, heteroaralquila e ciclo-heteroalquila não-substituídas são preferidas.

[0016] Compostos cíclicos são preferivelmente anéis de 5, 6 ou 7 membros, anéis de 6 membros são preferidos.

[0017] Arila é fenila ou naftila.

[0018] Os radicais C₁-C₁₈alquila mencionados para os compostos de fórmula (2) são, por exemplo, radicais alquila de cadeia linear ou ramificada, por exemplo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila ou pentila, hexila, heptila ou octila de cadeia linear ou ramificada. Preferência é dada aos radicais C₁-C₁₂alquila, especialmente radicais C₁-C₈alquila e preferivelmente radicais C₁-C₄alquila. Os radicais alquila mencionados podem estar substituídos ou não-substituídos e.g. com hidroxila, C₁-C₄alcoxila, sulfo ou com sulfato, especialmente com hidroxila. Os radicais alquila não-substituídos correspondentes são preferidos. Preferência muito especial é dada a metila e etila, especialmente metila.

[0019] Exemplos de radicais arila que são considerados para os compostos de fórmula (2) são fenila ou naftila cada uma não-substituída ou substituída com C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcoxila, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquil-amino substituído ou não-substituído com hidroxila no grupo alquila, N-fenil-amino, N-naftil-amino, em que os grupos amino podem estar quaternizados, fenila, fenoxila ou com naftil-oxila. Substituintes preferidos são C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcoxila, fenila e hidroxila.

[0020] Preferência especial é dada aos correspondentes radicais fenila.

[0021] Os grupos C₁-C₆alquileno mencionados para os compostos de fórmula (2) são, por exemplo, radicais alquileno de cadeia linear ou ramificada, por exemplo metileno, etileno, n-propileno ou n-butileno. Grupos

C₁-C₄alquilenos são preferidos. Os radicais alquilenos mencionados podem estar não-substituídos ou substituídos, por exemplo com hidroxila ou C₁-C₄alcoxila.

[0022] Nos compostos de fórmulas (1) e (2), halogênio é preferivelmente cloro, bromo ou flúor, com preferência especial sendo dada a cloro.

[0023] C₃-C₁₂ciclo-alquila refere-se aos hidrocarbonetos cíclicos saturados. C₃-C₁₂Ciclo-alquila é por exemplo ciclo-propila, ciclo-butila, ciclo-pentila, ciclo-hexila, trimetil-ciclo-hexila, mentila, tujila, bornila, 1-adamantila ou 2-adamantila.

[0024] C₂-C₁₈alquenila é por exemplo vinila, alila, 2-propen-2-ila, 2-buten-1-ila, 3-buten-1-ila, 1,3-butadien-2-ila, 2-penten-1-ila, 3-penten-2-ila, 2-metil-1-buten-3-ila, 2-metil-3-buten-2-ila, 3-metil-2-buten-1-ila, 1,4-pentadien-3-ila, ou significa isômeros diferentes de hexenila, octenila, nonenila, decenila ou dodecenila.

[0025] C₃-C₁₂ciclo-alquenila refere-se aos resíduos de hidrocarboneto insaturados contendo uma ou múltiplas ligações duplas tais como, 2-ciclobuten-1-ila, 2-ciclo-penten-1-ila, 2-ciclo-hexen-1-ila, 3-ciclo-hexen-1-ila, 2,4-ciclo-hexadien-1-ila, 1-*p*-menten-8-ila, 4(10)-tujen-10-ila, 2-norbornen-1-ila, 2,5-norbornadien-1-ila ou 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ila.

[0026] C₇-C₉ aralquila é, por exemplo, benzila, β-fenil-etila, α,α-dimetil-benzila.

[0027] C₅-C₁₆heteroaralquila significa por exemplo um grupo C₁-C₈alquila que está substituído com um grupo C₄-C₈heteroarila, preferivelmente com um grupo C₅-C₆heterorarila.

[0028] C₅-C₆heteroarila é por exemplo piridina ou pirimidina.

[0029] X representa qualquer espécie formadora de ponte ou coordenadora, preferivelmente selecionada de quaisquer ânions mono-, bi- ou tri-carregados e quaisquer moléculas neutras capazes de coordenarem com o

metal em uma maneira mono-, bi- ou tri-dentada, preferivelmente selecionada de O_2^{2-} , O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, HOO^- , OH^- , RO^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , ânions derivados de STP, PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $NRR'R''$, CH_3CN , RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , RSO_3^- , $LMeO^-$ e $LMeOO^-$, e mais preferivelmente selecionado de O_2^{2-} , O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$ (preferivelmente CH_3COO^-), HOO^- , OH^- , RO^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $NRR'R''$, CH_3CN , RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , RSO_3^- (preferivelmente $CF_3SO_3^-$), em que R é como definido abaixo, L e Me têm as definições e os significados preferidos dados aqui acima e aqui abaixo. R é especialmente preferivelmente hidrogênio, C_1 - C_4 alquila ou fenila, especialmente hidrogênio.

[0030] Y representa qualquer contra-íon não-coordenado, preferivelmente selecionado de $RCOO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , BR_4^- , $FeCl_4^-$, RBO_2^- , SO_3^{2-} , HSO_4^{2-} , $N^+RR'R''R'''$, $SbCl_6^-$, $CuCl_4^-$, CN^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{2-}$, ânions derivados de STP, CO_3^{2-} , HCO_3^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ e PR_4^+ e mais preferivelmente selecionado de $RCOO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- (preferivelmente $CF_3SO_3^-$), SO_4^{2-} , $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , BR_4^- , $FeCl_4^-$, RBO_2^- , SO_3^{2-} , HSO_4^{2-} , $N^+RR'R''R'''$, $SbCl_6^-$, $CuCl_4^-$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{2-}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e Cs^+ .

[0031] R, R', R'', R''' independentemente representam um grupo selecionado de hidrogênio, hidroxila, $-OR_{10}$ em que R_{10} é alquila, alquenila, ciclo-alquila, heterociclo-alquila, arila, heteroarila ou um grupo derivado de carbonila. Preferivelmente R, R', R'', R''' representam hidrogênio, opcionalmente alquila substituída ou arila opcionalmente substituída, mais preferivelmente hidrogênio ou fenila, naftila ou C_{1-4} -alquila opcionalmente substituída;

[0032] Y também pode ser contra-íon orgânico costumeiro, por exemplo citrato, oxalato ou tartarato.

[0033] Os contra-íons Y em fórmula (1) equilibram a carga z do complexo formado pelo ligante L, metal Me e espécie formadora de ponte ou coordenadora X. Assim, se a carga z é positiva, Y pode ser um ânion por exemplo RCOO^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- (preferivelmente CF_3SO_3^-), SO_4^{2-} , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , RO^- , HSO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, CO_3^{2-} ou HCO_3^- , com R sendo hidrogênio, opcionalmente alquila substituída ou arila opcionalmente substituída. Se z é negativo, Y pode ser um cátion comum por exemplo um cátion de metal alcalino, de metal alcalino-terroso ou de (alquil)amônio.

[0034] A carga do contra-íon Y é consequentemente preferivelmente 1+, 2+, 1- ou 2-, especialmente 1+ ou 1-.

[0035] Particularmente 1-.

[0036] Para os compostos de fórmula (1), n é preferivelmente um número inteiro tendo um valor de 1 a 4, preferivelmente 1 ou 2 e especialmente 1.

[0037] Para os compostos de fórmula (1), m é preferivelmente um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2, especialmente 1.

[0038] Para os compostos de fórmula (1), p é preferivelmente um número inteiro tendo um valor de 0 a 4, especialmente 2.

[0039] Para os compostos de fórmula (1), z é preferivelmente um número inteiro tendo um valor de 8- a 8+, especialmente de 4- a 4+ e especialmente preferivelmente de 0 a 4+. z é mais preferivelmente o número 0.

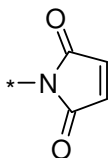
[0040] Para os compostos de fórmula (1), q é preferivelmente um número inteiro de 0 a 8, especialmente de 0 a 4, e é especialmente preferivelmente o número 0.

[0041] Preferivelmente X é CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} ,

$R_{28}COO^-$, $R_{28}O^-$, $LMeO^-$ e $LMeOO^-$; Y é $R_{28}COO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R_{28}SO_3^-$, $R_{28}SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^- ;

[0042] R_{28} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila substituída ou não-substituída.

[0043] Preferivelmente R_1 é $-(CH_2)_k-N^+(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3 A^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de $-O-C(O)OR_{100}$, $-COOR_{100}$, $-C(O)N(R_{100}R'_{100})$, $-C(O)-R_{100}$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_3R_{100}$, $-CF_3$, F , Cl , Br , I , $-N(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3^+ A^-$, $-N(R_{101}R'_{101})$ e



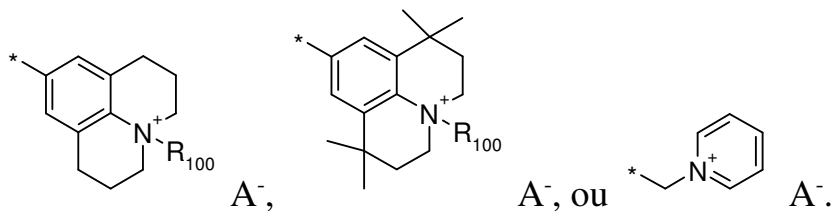
em que

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; * é o ponto de ligação e A^- é um ânion,

R_{101} , R'_{101} independentemente são $-C(O)-R_{100}$, $-C(O)N(R_{100}R'_{100})$ ou $-C(O)OR_{100}$;

ou

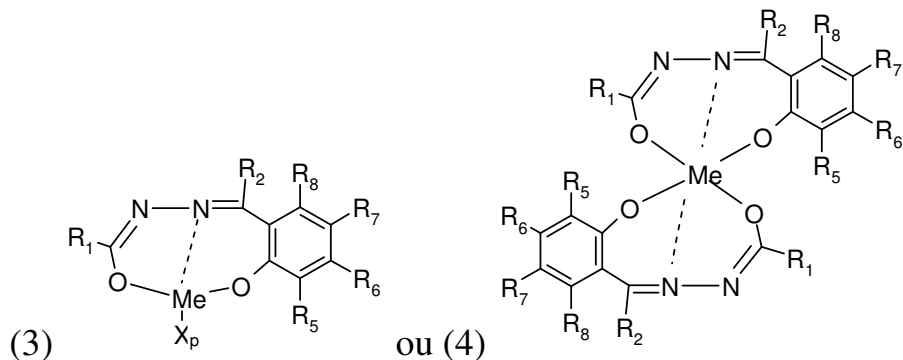
R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



[0044] O ânion A^- é preferivelmente $RCOO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- (preferivelmente $CF_3SO_3^-$), SO_4^{2-} , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , HSO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{2-}$, CO_3^{2-} ou HCO_3^- , com R sendo hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila não-substituída ou opcionalmente substituída.

[0045] Mais preferivelmente A^- é RSO_3^- , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , F^- , I^- e Cl^- . Muito mais preferivelmente A^- é Cl^- .

[0046] Por exemplo o catalisador é de fórmula (3) ou (4)



em que

Me é manganês nos estados de oxidação II-V ou ferro nos estados de oxidação I a IV;

X é CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $R_{28}COO^-$, $R_{28}O^-$;

R_{28} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila substituída ou não-substituída;

p é um número inteiro de 1 a 4;

R_1 é $-(CH_2)_k-N^+(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3 A^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons;

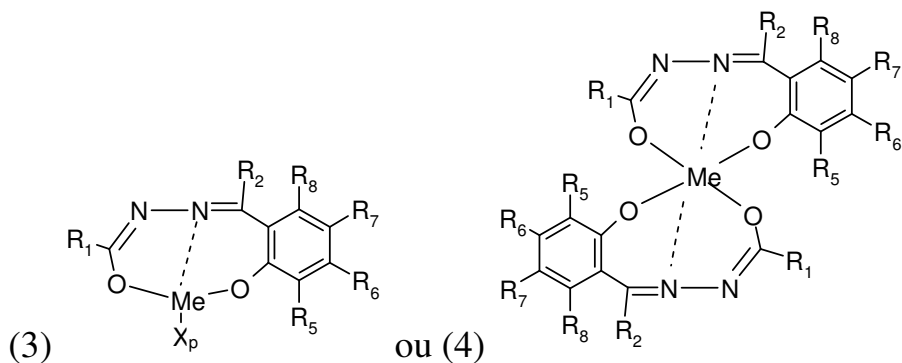
R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas,

fenila ou naftila substituída ou não-substituída; $-\text{OR}_{100}$, $-\text{NR}_{100}\text{R}'_{100}$, halogênio; ou independentemente têm o significado como definido para R_1 ; ou

R_5 e R_6 , R_6 e R_7 e/ou R_7 e R_8 , podem estar ligados juntos para formarem 1, 2 ou 3 anéis carbocíclicos ou heterocíclicos, que podem estar não interrompidos ou interrompidos com um ou mais $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ou $-\text{NR}_9-$ e/ou que podem estar adicionalmente fusionados com outros anéis aromáticos e/ou que podem estar substituídos com um ou mais grupos $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquila.

[0047] Em uma modalidade específica da invenção o catalisador é de fórmula (3) ou (4)



em que

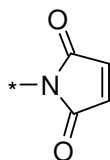
Me é manganês nos estados de oxidação II-V ou ferro nos estados de oxidação I a IV;

X é CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{28}\text{COO}^-$, R_{28}O^- ;

R_{28} é hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou fenila substituída ou não-substituída;

p é um número inteiro de 1 a 4;

R_1 é $-(\text{CH}_2)_k\text{-N}^+(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3\text{A}^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}_{100}$, $-\text{COOR}_{100}$, $-\text{C}(\text{O})\text{-R}_{100}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}_{100}$, $-\text{CF}_3$, F , Cl , Br , I , $-\text{N}(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3\text{A}^-$, $-\text{N}(\text{R}_{101}\text{R}'_{101})$ e

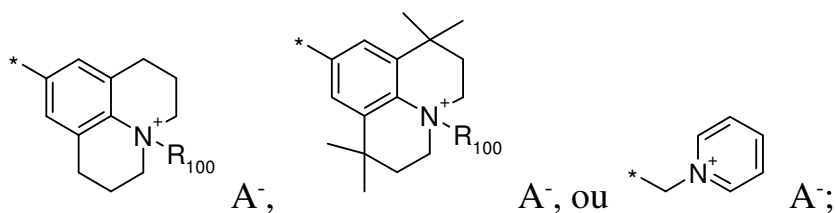


em que R_{100} , R'_{100} , R''_{100} são independentemente hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio;* é o ponto de ligação e A^- é um ânion,

R_{101} , R'_{101} independentemente são $-C(O)-R_{100}$, $-C(O)N(R_{100}R'_{100})$ ou $-C(O)OR_{100}$;

ou

R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

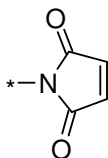
R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída; $-OR_{100}$, $-NR_{100}R'_{100}$, halogênio; ou independentemente têm o significado como definido para R_1 ;

R_5 e R_6 , R_6 e R_7 e/ou R_7 e R_8 , podem estar ligados juntos para formarem 1, 2 ou 3 anéis carbocíclicos ou heterocíclicos, que podem estar não

interrompidos ou interrompidos com um ou mais -O-, -S- ou -NR₉- e/ou que podem estar adicionalmente fusionados com outros anéis aromáticos e/ou que podem estar substituídos com um ou mais grupos C₁-C₆alquila.

[0048] Exemplos de ânions A⁻ adequados já têm sido dados acima. O mais preferido é Cl⁻.

[0049] Particularmente preferido é R₁ significando fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de -OC(O)OR₁₀₀, -COOR₁₀₀, -C(O)-R₁₀₀, -CN, -NO₂, -SO₃R₁₀₀, -CF₃, F, Cl, Br, I, -N(R₁₀₀R'₁₀₀R''₁₀₀)₃⁺A⁻, -N(R₁₀₁R'₁₀₁) e

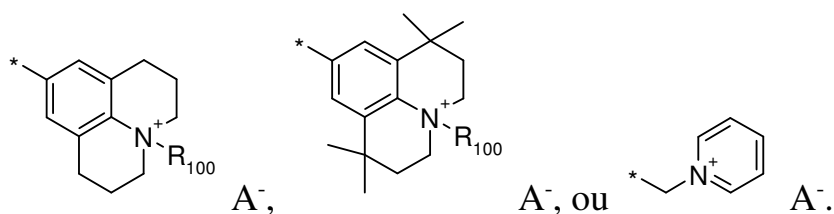


em que R₁₀₀, R'₁₀₀, R''₁₀₀ são independentemente hidrogênio, C₁-C₁₈alquila ou fenila, ou dois de R₁₀₀, R'₁₀₀, R''₁₀₀ juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio;* é o ponto de ligação e A⁻ é um ânion,

R₁₀₁, R'₁₀₁ independentemente são -C(O)-R₁₀₀, -C(O)N(R₁₀₀R'₁₀₀) ou -C(O)OR₁₀₀;

ou

R₁ junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



[0050] Em outra modalidade preferida R₁ tem o significado de - (CH₂)_k-N⁺(CH₃)₃ A⁻. Definições para os substituintes já têm sido dadas acima.

[0051] Os R₅-R₈ em ambos anéis fenila podem ser selecionados independentemente dos definidos dados acima e, por exemplo, R₅ em um anel pode ter um significado diferente do R₅ no outro anel. Isto aplica-se

igualmente a desde R_6 a R_8 .

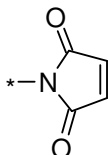
[0052] Preferivelmente, Me é manganês nos estados de oxidação II-V ou ferro nos estados de oxidação I a IV;

X é H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , $R_{28}COO^-$ ou $R_{28}O^-$;

R_{28} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila substituída ou não-substituída;

p é um número inteiro 1 ou 2;

R_1 é fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de $-OR_{100}$, $-COOR_{100}$, $-C(O)-R_{100}$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_3R_{100}$, $-CF_3$, F , Cl , Br , I , $-N(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3^+ A^-$, $-N(R_{101}R'_{101})$ ou

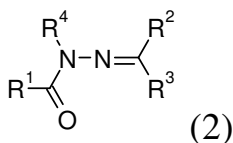


em que R_{100} , R'_{100} , R''_{100} são independentemente hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, * é o ponto de ligação e A^- é um ânion;

R_{101} , R'_{101} independentemente são $-C(O)-R_{100}$, $-C(O)N(R_{100}R'_{100})$ ou $-C(O)OR_{100}$;

R_2 , R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} cicloalquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída; $-OR_{100}$, $-NR_{100}R'_{100}$, halogênio; ou independentemente têm o significado como definido para R_1 .

[0053] Em uma modalidade específica da invenção os números inteiros m e p em fórmula (I) são 0 e o ligante L de fórmula (2) é usado como um catalisador para reações de oxidação;



em que os substituintes são como definidos acima incluindo

suas preferências.

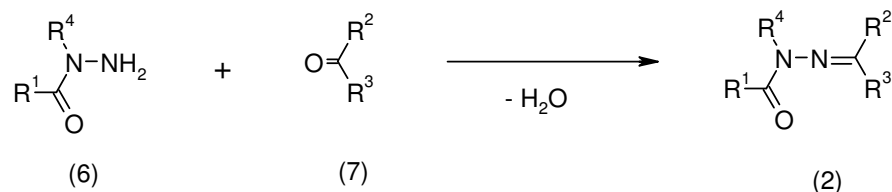
[0054] Surpreendentemente tem sido verificado que os ligantes sozinhos também podem ser usados como catalisadores para reações de oxidação por exemplo em um processo de lavagem.

[0055] Os compostos complexos de fórmula (1) ou os ligantes puros de fórmula (2) são usados como catalisadores juntos com peróxido ou uma substância formadora de peróxido, O_2 e/ou ar para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas; para a limpeza de superfícies duras, especialmente de superfícies de cozinha, azulejos ou ladrilhos; para uso em composições para lavagem automática de louça; para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil por oxigênio atmosférico, pelo qual o alveijamento é catalisado durante e/ou após o tratamento do material têxtil no licor de lavagem; para a prevenção de redeposição de corantes migratórios durante a lavagem de material têxtil; para o uso soluções de lavagem e de limpeza tendo uma ação antibacteriana; como agentes de pré-tratamento para alveijamento de materiais têxteis; como catalisadores em reações de oxidação seletivas no contexto de síntese orgânica; para o tratamento de água residual; para o alveijamento no contexto de fabricação de papel; para esterilização; e para desinfecção de lente de contato.

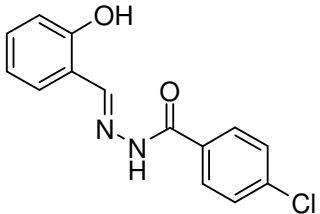
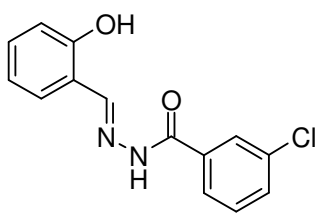
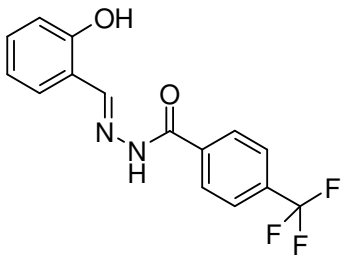
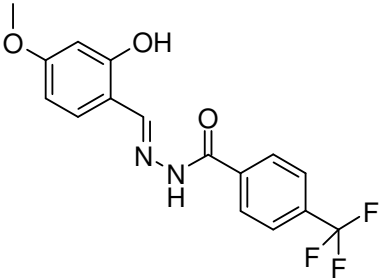
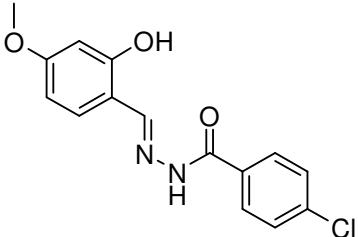
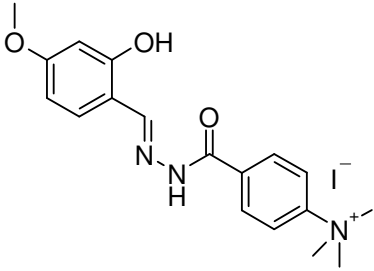
[0056] Outro aspecto da invenção é um processo para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre materiais têxteis no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas e para a limpeza de superfícies duras compreendendo contatar um material têxtil ou material de superfície dura em um meio aquoso, com um composto complexo de fórmula (1) ou um ligante de fórmula (2) como descrito acima e um peróxido ou uma substância formadora de peróxido ou O_2 e/ou ar.

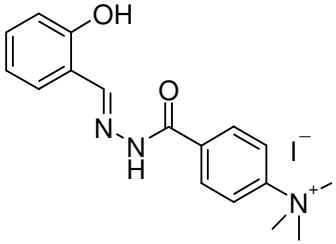
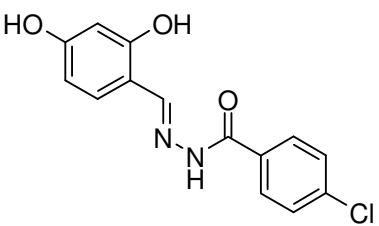
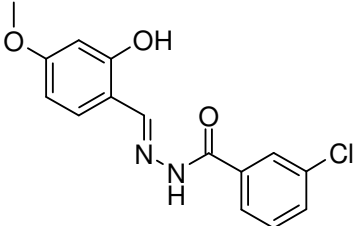
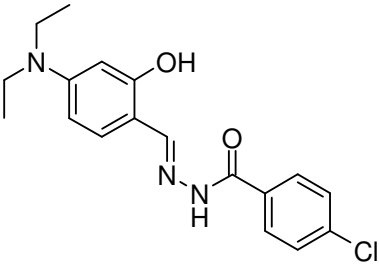
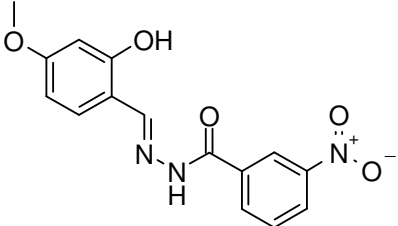
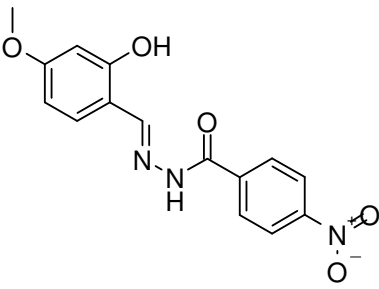
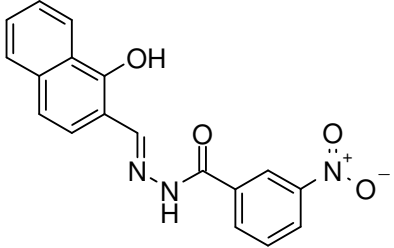
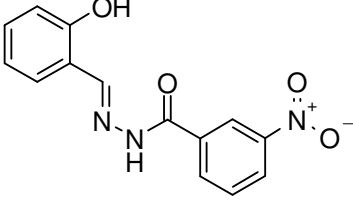
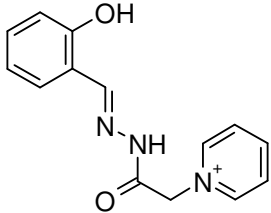
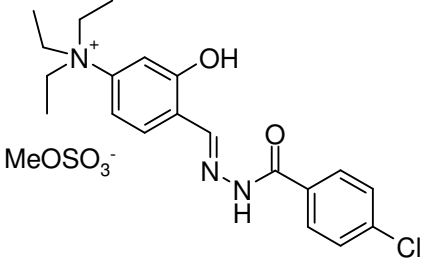
[0057] Os ligantes podem ser preparados de acordo com

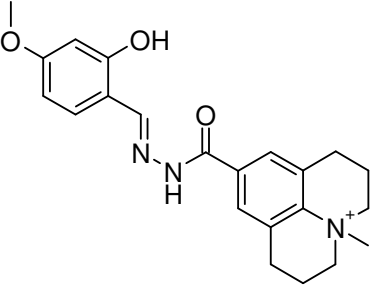
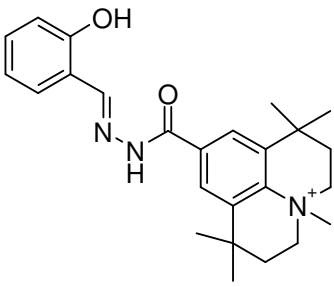
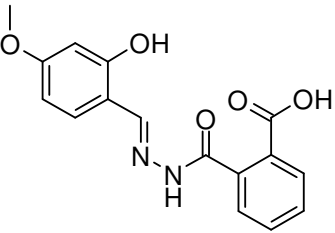
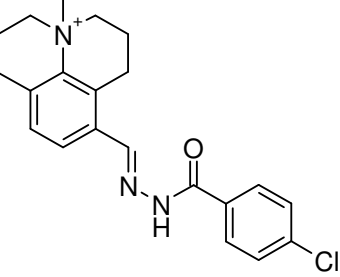
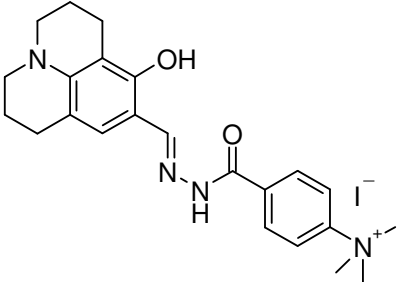
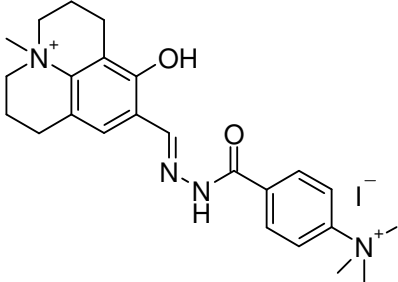
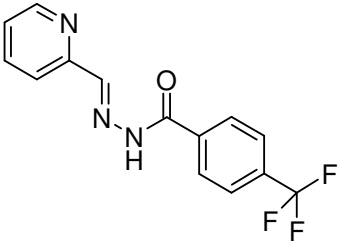
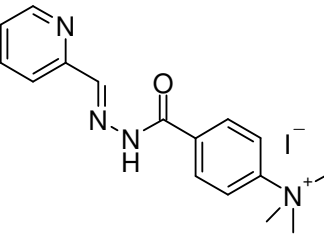
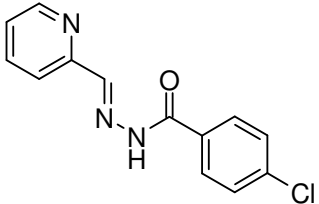
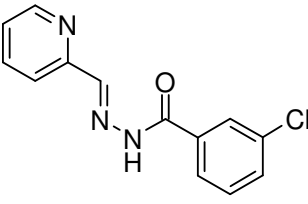
procedimentos padrão pela reação de um composto carbonilado, por exemplo, um aldeído com uma amina primária para formar a base de Schiff correspondente, em particular com uma hidrazida de fórmula (6) com um composto carbonilado de fórmula (7) em que os substituintes são como definidos acima.

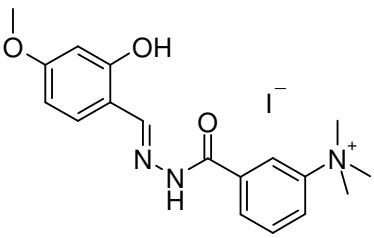
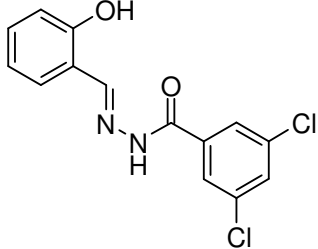
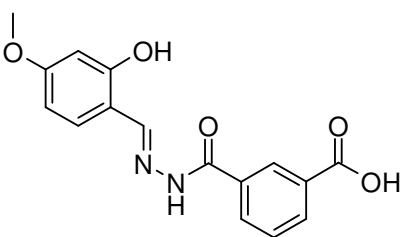
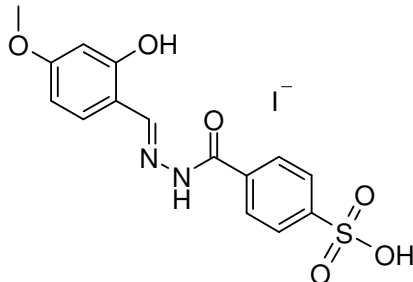
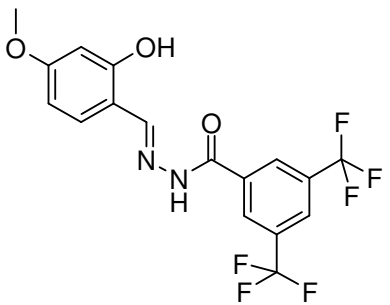
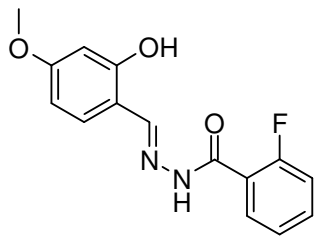
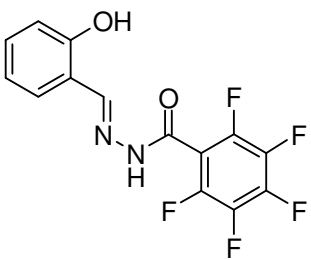
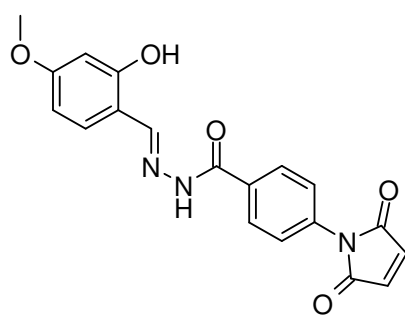
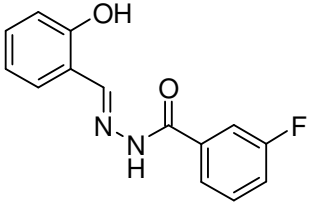
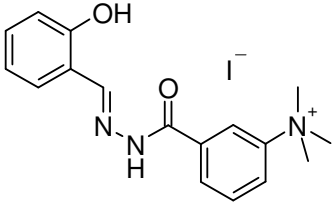


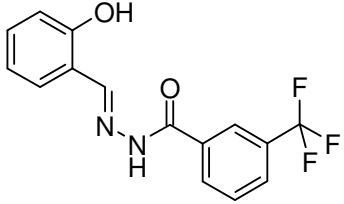
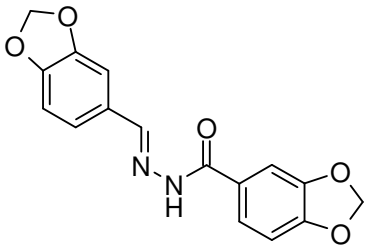
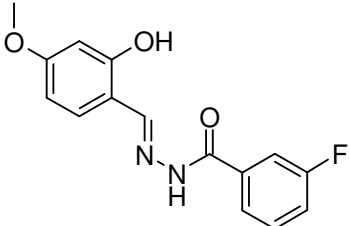
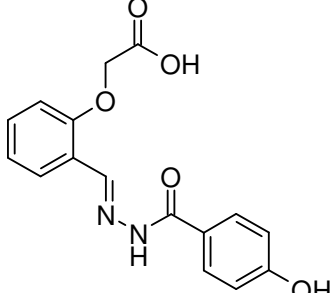
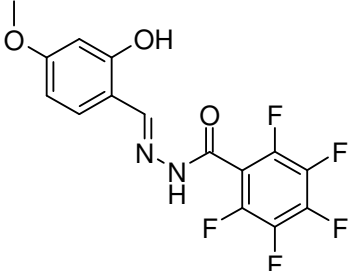
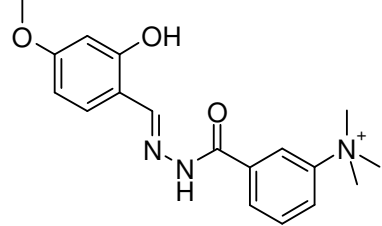
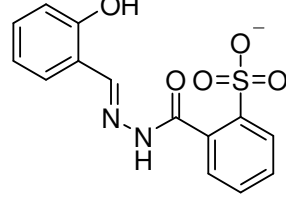
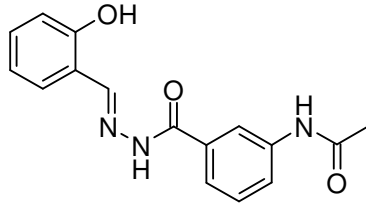
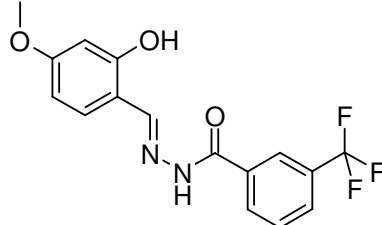
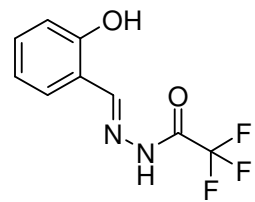
[0058] Ligantes individuais são sumariados na seguinte tabela.

 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L1	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L2
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L7	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L8
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L3	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L9

 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L10	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L4
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L6	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L5
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L11	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L13
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L44	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L12
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L57	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L20

 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L23	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L24
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L60	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L26
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L27	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L28
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L29	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L30
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L31	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L32

 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L33	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L34
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L35	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L36
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L37	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L38
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L39	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L40
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L63	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L56

 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L64	 isômeros-E/Z e tautômeros L46
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas S L65	 isômeros-E/Z e tautômeros L50
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L51	 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L52
 isômeros-E/Z e tautômeros L53	 isômeros-E/Z e tautômeros L54
 isômeros-E/Z e formas tautoméricas L66	 isômeros-E/Z e tautômeros L16

[0059] Será reconhecido que o complexo (1) pode ser formado por qualquer meio apropriado, incluindo formação *in situ* pela qual precursores do complexo são transformados no complexo ativo de fórmula geral (1) sob condições de armazenagem ou uso. Preferivelmente, o complexo é formado como complexo bem definido ou em uma mistura de solventes compreendendo um sal do metal Me e o ligante L ou espécie geradora de ligante L. Alternativamente, o catalisador pode ser formado *in situ* a partir de precursores adequados para o complexo, por exemplo, em uma solução ou dispersão contendo os materiais precursores. Em um tal exemplo, o catalisador ativo pode ser formado *in situ* em uma mistura compreendendo um sal do metal Me e o ligante L, ou uma espécie geradora de ligante L, em um solvente adequado. Assim, por exemplo, se Me é manganês, um sal de manganês por exemplo MnCl_2 ou $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ pode ser misturado em solução com o ligante L, ou uma espécie geradora de ligante L, para formar o complexo ativo. Tais procedimentos de síntese são descritos por exemplo, em *Inorganica Chimica Acta* (1974), 9(2), 137-42; *Monatshefte fuer Chemie* (1976), 107(6), 1455-62; *Transition Metal Chemistry* (Dordrecht, Netherlands) (1977), 2(1), 29-30; *Inorganica Chimica Acta* (2007), 360(5), 1599-1608; *Malaysian Journal of Science*, 25(1), 107-114; 2006; *Pestycydy* (Warsaw), (1-2), 21-31; 2004 ou em *Journal of the Indian Chemical Society*, 81(11), 950-953; 2004.

[0060] Em outro tal exemplo, o ligante L, ou uma espécie geradora de ligante L, podem ser misturados com os íons de metal Me presentes no substrato ou no licor de lavagem para formar o catalisador ativo *in situ*. Espécies geradoras de ligante L adequadas incluem compostos livres de metal ou complexos de coordenação de metal que compreendem o ligante L e podem estar substituídos com íons de metal Me para formar o complexo ativo de acordo com fórmula (1).

[0061] Os compostos complexos de metal de fórmula (1) ou os

ligantes de fórmula (2) são usados juntos como catalisadores com peróxido ou uma substância formadora de peróxido, O_2 e/ou ar. Exemplos que podem ser mencionados a esse respeito incluem os seguintes usos:

a) o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas;

b) a limpeza de superfícies duras, especialmente superfícies de cozinha, azulejos ou ladrilhos, por exemplo para remover manchas que têm formado como um resultado da ação de bolores (“manchas de bolor”); o uso em composições para lavagem automática de louça também é uma utilização preferida;

c) o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil pelo oxigênio atmosférico, pelo qual o alveijamento é catalisado durante e/ou após o tratamento do material têxtil no licor de lavagem;

d) a prevenção da redeposição de corantes migratórios durante a lavagem de material têxtil;

e) uso em soluções de lavagem e de limpeza tendo uma ação antibacteriana;

f) como agentes de pré-tratamento para alveijamento de materiais têxteis;

g) como catalisadores em reações de oxidação seletivas no contexto de síntese orgânica;

h) tratamento de água residual;

i) uso como um catalisador para reações com compostos peroxigenados para o alveijamento no contexto de fabricação de papel. Isto relaciona-se especialmente com a deslignificação da celulose e o alveijamento da polpa, que podem ser realizados de acordo com procedimentos costumeiros. Também de interesse é o uso como um catalisador para reações com compostos peroxigenados para o alveijamento de papel impresso residual;

- j) esterilização e
- k) desinfecção de lente de contato.

[0062] Preferência é dada ao alvejamento de manchas ou sujeira sobre material têxtil; à limpeza de superfícies duras, especialmente superfícies de cozinha, azulejos, ladrilhos bem como ao uso em formulações para lavagem automática de louça, ao alvejamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil pelo oxigênio atmosférico, pelo qual o alvejamento é catalisado durante e/ou após o tratamento do material têxtil no licor de lavagem; ou à prevenção de redeposição de corantes migratórios no contexto de um processo de lavagem.

[0063] Os metais preferidos para estes usos são manganês e/ou ferro, em particular manganês.

[0064] Deve ser enfatizado que o uso de compostos complexos de metal, por exemplo, no alvejamento de material têxtil ou de superfície dura, não causa qualquer dano apreciável nas fibras ou nos tingimentos bem como nos materiais de superfície dura, por exemplo utensílios para mesa e cozinha, bem como ladrilhos/azulejos.

[0065] Processos para alvejar manchas em qualquer licor de lavagem são costumeiramente realizados pela adição no licor de lavagem (com H_2O_2 ou um precursor de H_2O_2) de um ou mais compostos complexos de metal de fórmula (1). Alternativamente, é possível adicionar um detergente que já compreende um ou dois compostos complexos de metal. Será entendido que em uma tal aplicação, bem como em outras aplicações, os compostos complexos de metal de fórmula (1) podem ser alternativamente formados *in situ*, o sal de metal (e.g. sal de manganês(II), por exemplo cloreto de manganês(II), e/ou sal de ferro(II), por exemplo cloreto de ferro(II)) e o ligante sendo adicionados nas razões molares desejadas.

[0066] Consequentemente um outro aspecto da invenção é uma composição detergente, limpadora, desinfetante ou alvejante compreendendo:

I) de 0 a 50% em peso, baseado no peso total da composição,
A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-aniônico,

II) de 0 a 70% em peso, baseado no peso total da composição,
C) de pelo menos uma substância reforçadora,

III) de 1-99% em peso, baseado no peso total da composição,
D) de pelo menos um peróxido e/ou uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,

IV) E) pelo menos um composto complexo de metal de fórmula (1) ou um ligante de fórmula (2) como definido acima em uma quantidade que, no licor, dá uma concentração de 0,5 a 100 mg/Litro de licor, quando de 0,5 a 50 g/Litro de agente detergente, limpador, desinfetante ou alvejante são adicionados no licor,

V) de 0-20% em peso, baseado no peso total da composição, de pelo menos um outro aditivo, e

VI) água para 100% em peso, baseado no peso total da composição.

[0067] Preferivelmente uma tal composição é usada para um material têxtil ou um material de superfície dura.

[0068] Todas as % em peso são baseadas no peso total da composição detergente, limpadora, desinfetante ou alvejante.

[0069] A composição detergente, limpadora, desinfetante ou alvejante pode ser de qualquer tipo de formulação limpadora, desinfetante ou alvejante doméstica ou industrial.

[0070] Pode ser usado por exemplo em composições utilizadas para material têxtil bem como em composição utilizada para superfícies duras, por exemplo materiais de superfície dura, por exemplo utensílios de mesa e de cozinha, bem como ladrilhos/azulejos.

[0071] Composições limpadoras para superfície dura preferidas são

formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça.

[0072] As percentagens acima são em cada caso percentagem em peso, baseada no peso total da composição. As composições preferivelmente contêm de 0,005 a 2% em peso de pelo menos um composto complexo de metal de fórmula (1), mais preferivelmente de 0,01 a 1% em peso e muito mais preferivelmente de 0,05 a 1% em peso.

[0073] Quando as composições de acordo com a invenção compreendem um componente A) e/ou B), a sua quantidade é preferivelmente de 1 a 50% em peso, especialmente de 1 a 30% em peso.

[0074] Quando as composições de acordo com a invenção compreendem um componente C), a sua quantidade é preferivelmente de 1 a 70% em peso, especialmente de 1 a 50% em peso. Preferência especial é dada a uma quantidade de 5 a 50% em peso e especialmente uma quantidade de 10 a 50% em peso.

[0075] Correspondentes processos de lavagem, limpeza, desinfecção ou alvejamento são costumeiramente realizados usando um licor aquoso contendo de 0 a 200 mg de um ou mais compostos de fórmula (1) por litro de licor. O licor preferivelmente contém de 1 a 50 mg de pelo menos um composto de fórmula (1) por litro de licor.

[0076] A composição de acordo com a invenção pode ser, por exemplo, um detergente para serviço pesado contendo peróxido ou um aditivo alvejante separado, ou um removedor de manchas que é para ser aplicado diretamente. Um aditivo alvejante é usado para remover manchas coloridas sobre materiais têxteis em um licor separado antes de as roupas serem lavadas com um detergente livre de alvejante. Um aditivo alvejante também pode ser usado em um licor junto com um detergente livre de alvejante.

[0077] Removedores de manchas podem ser aplicados diretamente no material têxtil em questão e são utilizados especialmente para o pré-

tratamento no caso de sujeira local intensa.

[0078] O removedor de manchas pode ser aplicado em forma líquida, por um método de borrifo ou na forma de uma substância sólida, por exemplo um pó especialmente como um grânulo.

[0079] Grânulos podem ser preparados, por exemplo, primeiro pela preparação de um pó inicial por secagem por pulverização de uma suspensão aquosa compreendendo todos os componentes listados acima exceto o componente E), e então pela adição do componente E) seco e misturação de tudo junto. Também é possível adicionar o componente E) em uma suspensão aquosa contendo componentes A), B), C) e D) e então realizar a secagem por pulverização.

[0080] Também é possível iniciar com uma suspensão aquosa que contém componentes A) e C), mas nenhum ou apenas um pouco de componente B). A suspensão é seca por pulverização, então o componente E) é misturado com o componente B) e adicionado, e então o componente D) é misturado no estado seco. Também é possível misturar todos os componentes juntos no estado seco.

[0081] O tensoativo aniônico A) pode ser, por exemplo, um tensoativo de sulfato, sulfonato ou carboxilato ou uma sua mistura. Preferência é dada aos alquil-benzeno-sulfonatos, alquil-sulfatos, alquil-éter-sulfatos, olefina-sulfonatos, sais de ácido graxo, alquil- e alquênio-éter-carboxilatos ou a um sal de ácido graxo α -sulfônico ou um seu éster.

[0082] Sulfonatos preferidos são, por exemplo, alquil-benzeno-sulfonatos tendo de 10 a 20 átomos de carbono no radical alquila, alquil-sulfatos tendo de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila, alquil-éter-sulfatos tendo de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila, e sais de ácido graxo derivados de óleo de palmeira ou sebo e tendo de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila. O número molar médio de unidades de óxido de etileno adicionadas nos alquil-éter-sulfatos é de 1 a 20, preferivelmente de 1 a

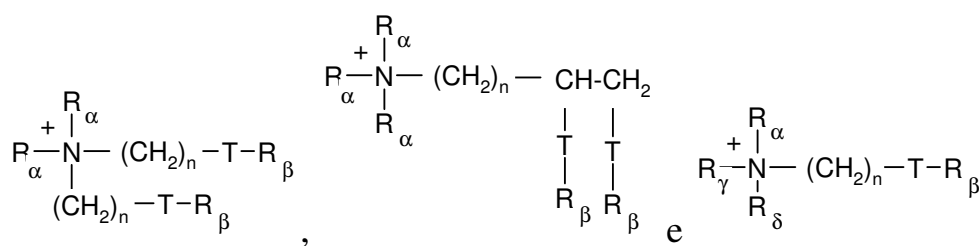
10. O cátion nos tensoativos aniônicos é preferivelmente um cátion de metal alcalino, especialmente de sódio ou de potássio, mais preferivelmente de sódio. Carboxilatos preferidos são sarcosinatos de metal alcalino de fórmula $R_{19}-CON(R_{20})CH_2COOM_1$ em que R_{19} é C_9-C_{17} alquila ou C_9-C_{17} alquenila, R_{20} é C_1-C_4 alquila e M_1 é um metal alcalino, especialmente sódio.

[0083] O tensoativo não-iônico B) pode ser, por exemplo, um etoxilato de álcool primário ou secundário, especialmente um etoxilato de álcool alifático C_8-C_{20} com uma média de 1 a 20 1 a 20 moles de óxido de etileno por grupo álcool. Preferência é dada aos alcoóis alifáticos primários e secundários $C_{10}-C_{15}$ etoxilados com uma média de 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo álcool. Tensoativos não-iônicos não-etoxilados, por exemplo alquil-poliglicosídeos, glicerol-monoéteres e poli(hidróxi-amidas) (glicamida), podem ser igualmente usados.

[0084] A quantidade total de tensoativos aniônicos e não-iônicos é preferivelmente de 5 a 50% em peso, especialmente de 5 a 40% em peso e mais especialmente de 5 a 30% em peso. O limite inferior daqueles tensoativos aos quais preferência ainda maior é dada é de 10% em peso.

[0085] Em adição aos tensoativos aniônicos e/ou não-iônicos a composição pode conter tensoativos catiônicos. Tensoativos catiônicos possíveis incluem todos os compostos tensoativos catiônicos comuns, especialmente os tensoativos tendo um efeito amaciante de material têxtil.

[0086] Exemplos não-limitantes de tensoativos catiônicos são dados nas fórmulas abaixo:



em que

cada radical R_{α} é independente um dos outros C_{1-6} -alquil-,

-alquenil- ou -hidróxi-alquila;

cada radical R_β é independente um dos outros C_{8-28} -alquil- ou alquenila;

R_γ é R_α ou $(CH_2)_n-T-R_\beta$;

R_δ é R_α ou R_β ou $(CH_2)_n-T-R_\beta$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ ou $-CO-O-$

e

n está entre 0 e 5.

[0087] Tensoativos catiônicos preferidos na composição de acordo com a invenção incluem compostos de hidróxi-alquil-trialquil-amônio, especialmente compostos de C_{12-18} -alquil-(hidróxi-etil)-dimetil-amônio, e especialmente preferidos os correspondentes sais de cloreto. Composições da presente invenção podem conter entre 0,5% em peso e 15% em peso de tensoativo catiônico, baseado no peso total da composição.

[0088] Uma substância reforçadora C) levada em consideração é, por exemplo, fosfatos de metal alcalino, especialmente tripolifosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, especialmente seus sais de sódio, silicatos, silicatos de alumínio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgânicos, amino-alquilenos-poli(alquilenos-fosfonatos) e misturas de tais compostos.

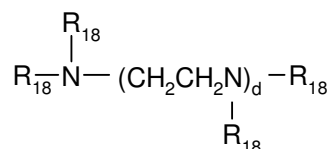
[0089] Silicatos que são especialmente adequados são sais de sódio de silicatos cristalinos em camadas de fórmula $NaHSi_tO_{2t+1}.pH_2O$ ou $Na_2Si_tO_{2t+1}.pH_2O$, em que t é um número de 1,9 a 4 e p é um número de 0 a 20.

[0090] Entre os silicatos de alumínio, preferência é dada àqueles comercialmente disponíveis sob os nomes de zeólito A, B, X e HS, e também às misturas compreendendo dois ou mais de tais componentes. Preferência especial é dada a zeólito A.

[0091] Entre os policarboxilatos, preferência é dada aos poli(hidróxi-carboxilatos), especialmente citratos, e acrilatos, e também aos seus copolímeros com anidrido maleico. Ácidos policarboxílicos preferidos são

ácido nitrilo-triacético, ácido etileno-diamina-tetraacético e dissuccinato de etileno-diamina quer em forma racêmica quer na forma enantiomericamente pura (S,S).

[0092] Fosfonatos ou amino-alquilenos-poli(alquilenos-fosfonatos) que são especialmente adequados são sais de metal alcalino de ácido 1-hidróxi-etano-1,1-difosfônico, ácido nitrilo-tris(metileno-fosfônico), ácido etileno-diamina-tetrametileno-fosfônico e ácido dietileno-triamina-pentametileno-fosfônico, e também seus sais. Polifosfonatos também preferidos têm a seguinte fórmula



em que

R_{18} é $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ou um seu sal solúvel em água e

d é um número inteiro de valor 0, 1, 2 ou 3.

[0093] Especialmente preferidos são os polifosfonatos, em que b é um número inteiro de valor de 1.

[0094] A quantidade do peróxido ou da substância formadora de peróxido é preferivelmente 0,5-30% em peso, mais preferivelmente 1-20% em peso e especialmente preferivelmente 1-15% em peso.

[0095] Como o componente peróxido D) pode ser levado em consideração cada composto que seja capaz de dar peróxido de hidrogênio em soluções aquosas, por exemplo, os peróxidos orgânicos e inorgânicos conhecidos na literatura e comercialmente disponíveis que alvejam materiais têxteis em temperaturas de lavagem convencionais, por exemplo a de 10°C a 95°C.

[0096] Preferivelmente, contudo, peróxidos inorgânicos são usados, por exemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos e/ou persilicatos.

[0097] Exemplo de peróxidos inorgânicos adequados são perborato de sódio tetra-hidratado ou perborato de sódio mono-hidratado, percarbonato de

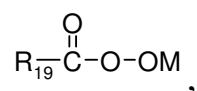
sódio, compostos de peróxi-ácido inorgânicos, por exemplo monopersulfato de potássio (MPS). Se peróxi-ácidos orgânicos ou inorgânicos são usados como o composto peroxigenado, a sua quantidade normalmente estará dentro da faixa de cerca de 2-80% em peso, preferivelmente de 4-30% em peso.

[0098] Os peróxidos orgânicos são, por exemplo, mono- ou poli-peróxidos, peróxidos de uréia, uma combinação de uma C₁-C₄alcanol-oxidase e C₁-C₄alcanol (Por exemplo metanol-oxidase e etanol como descrito em WO95/07972), peróxidos de alquil-hidroxila, por exemplo hidro-peróxido de cumeno e hidro-peróxido de t-butila.

[0099] Os peróxidos podem estar em uma variedade de formas cristalinas e terem teores de água diferentes, e também podem ser usados juntos com outros compostos inorgânicos ou orgânicos com o propósito de melhorar sua estabilidade na armazenagem.

[00100] Todos estes compostos peroxigenados podem ser utilizados sozinhos ou conjuntamente com um precursor alvejante de peróxi-ácido e/ou um catalisador de alvejamento orgânico não contendo um metal de transição. Geralmente, a composição alvejante da invenção pode ser adequadamente formulada para conter de 2% a 80% em peso, preferivelmente de 4% a 30% em peso, de agente alvejante peroxigenado.

[00101] Como oxidantes, peroxo-ácidos também podem ser usados. Um exemplo refere-se aos monoperácidos orgânicos de fórmula

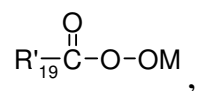


em que

M significa hidrogênio ou um cátion,

R₁₉ significa C₁-C₁₈alquila não-substituída; C₁-C₁₈alquila substituída; arila não-substituída; arila substituída; -(C₁-C₆alquilenos)-arila, em que o grupo alquilenos e/ou o grupo alquila podem estar substituídos; e ftalimidoC₁-C₈alquilenos, em que o grupo ftalimido e/ou o grupo alquilenos podem estar substituídos.

[00102] Monoperóxi-ácidos orgânicos preferidos e seus sais são aqueles de fórmula



em que

M significa hidrogênio ou um metal alcalino, e

R'₁₉ significa C₁-C₄alquila não-substituída; fenila;-C₁-C₂alquilenos-fenila ou ftalimidoC₁-C₈alquilenos.

[00103] Especialmente preferido é CH₃COOOH e seus sais alcalinos.

[00104] Especialmente preferidos são também ácido ε-ftalimido-peróxi-hexanóico e seus sais alcalinos.

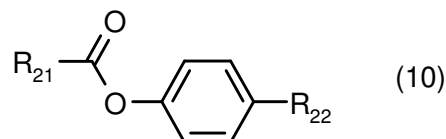
[00105] Também são adequados diperóxi-ácidos, por exemplo, ácido 1,12-diperoxido-dodecanedióico (DPDA), ácido 1,9-diperoxido-azelaico, ácido diperoxido-brassílico, ácido diperoxido-sebáico, ácido diperoxido-isoftálico, ácido 2-decil-diperoxido-butano-1,4-dióico e ácido 4,4'-sulfonil-bisperóxido-benzóico.

[00106] No lugar do peróxi-ácido também é possível usar precursores de peróxi-ácido orgânico e H₂O₂. Tais precursores são o correspondente carbóxi-ácido ou o correspondente carbóxi-anidrido ou o correspondente cloreto de carbonila, ou as amidas, ou os ésteres, que podem formar os peróxi-ácidos sob per-hidrólise. Tais reações são comumente conhecidas.

[00107] Precursores alvejantes de peróxi-ácido são conhecidos e amplamente descritos na literatura, por exemplo nas Patente Britânicas 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 e 1.519.351; Patente Alemã 3.337.921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; e Patentes U.S. de N^{os}. 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 e 4.675.393.

[00108] Precursores de peróxi-ácidos são frequentemente chamados de ativadores de alvejamento. Ativadores de alvejamento adequados incluem os ativadores de alvejamento, que trazem grupos O- e/ou N-acila e/ou grupos benzoíla substituídos ou não-substituídos. Preferência é dada a alquilenodiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetileno-diamina (TAED);

glicolurilas aciladas, especialmente tetra-acetil-glicol-uréia (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetil-uréia (DDU); 4-benzoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio (SBOBS); 1-metil-2-benzoil-óxi-benzeno-4-sulfonato de sódio; 4-metil-3-benzol-óxi-benzoato de sódio; toluil-óxi-benzeno-sulfonato de trimetil-amônio; derivados de triazina acilada, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxo-hexa-hidro-1,3,5-triazina (DADHT); compostos de fórmula (6):

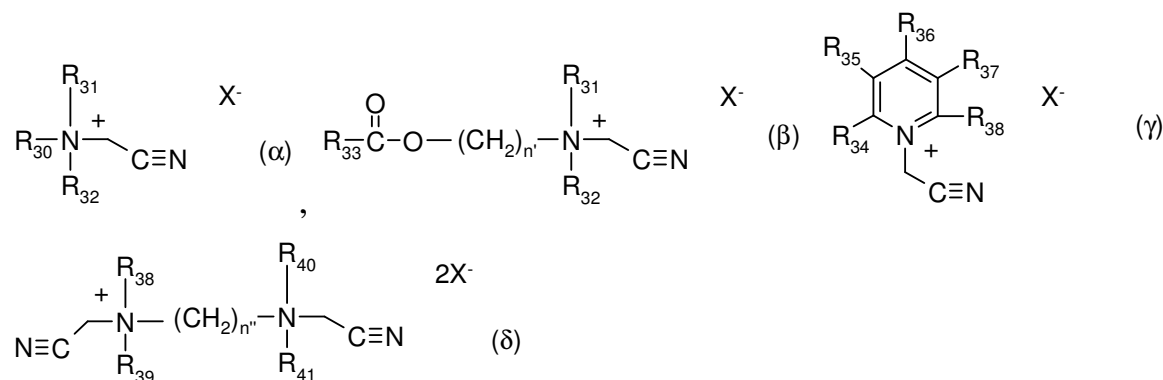


em que R_{22} é um grupo sulfonato, um grupo ácido carboxílico ou um grupo carboxilato, e em que R_{21} é ($\text{C}_7\text{-C}_{15}$)alquila linear ou ramificada, especialmente ativadores conhecidos sob os nomes SNOBS, SLOBS e DOBA; alcoóis poli-hídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etileno-glicol e 2,5-diacetóxi-2,5-di-hidro-furano; e também sorbitol e manitol acetilados e derivados de açúcar acetilados, especialmente pentaacetil-glicose (PAG), poliacetato de sacarose (SUPA), penta-acetil-frutose, tetra-acetil-xilose e octaacetil-lactose bem como glucamina e gluconolactona acetilatadaa, opcionalmente N-alquiladas. Também é possível usar combinações de ativadores de alvejamento conhecidos do Pedido de Patente Alemã DE-A-44.43.177. Compostos de nitrila que formam perimina-ácidos com peróxidos também são levados em consideração como ativadores de alvejamento.

[00109] Outra classe útil de precursores de alvejantes de peróxi-ácido é aquela dos precursores de alvejantes peróxi-ácido catiônicos, isto é precursores de peróxi-ácido substituído com amônio quaternário como revelados em Patentes US N^{os}. 4.751.015 e 4.397.757, em EP-A0284292 e EP-A-331,229. Exemplos de precursores de alvejante de peróxi-ácido desta classe são: cloreto de sódio-4-sulfo-fenil-carbonato de 2-(N,N,N-trimetil amônio)-etila-(SPCC), cloreto de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbo-fenoxil-

decil-amônio-(ODC), sódio-4-sulfo-fenil-carboxilato de 3-(N,N,N-trimetil-amônio)-propila e toluil-óxi-benzeno-sulfonato de N,N,N-trimetil amônio.

[00110] Uma outra classe especial de precursores de alvejamento é formada pelas nitrilas catiônicas como revelado em EP-A-303,520, WO 96/40661 e em Relatórios Descritivos de Patentes Europeias de N^{os} 458.396, 790244 e 464,880. Estas nitrilas catiônicas também são conhecidas como nitril-quats que têm as fórmulas



em que

R₃₀ é uma C₁-C₂₄alquila; uma C₁-C₂₄alquenila; uma alcarila tendo uma C₁-C₂₄alquila; uma C₁-C₂₄alquila substituída; uma C₁-C₂₄alquenila substituída; uma arila substituída,

R₃₁ e R₃₂ são cada um independentemente uma C₁-C₃alquila; hidróxi-alquila tendo 1 a 3 átomos de carbono, -(C₂H₄O)_nH, n sendo 1 a 6; -CH₂-CN

R₃₃ é uma C₁-C₂₀alquila; uma C₁-C₂₀alquenila; uma C₁-C₂₀alquila substituída; uma C₁-C₂₀alquenila substituída; uma alcarila tendo uma C₁-C₂₄alquila e pelo menos um outro substituinte,

R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ e R₃₈ são cada um independentemente hidrogênio, uma C₁-C₁₀alquila, uma C₁-C₁₀alquenila, uma C₁-C₁₀alquila substituída, uma C₁-C₁₀alquenila substituída, carboxila, sulfonila ou ciano

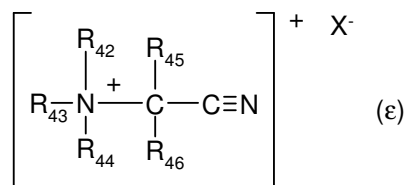
R₃₈, R₃₉, R₄₀ e R₄₁ são cada um independentemente uma C₁-C₆alquila,

n' é um número inteiro de 1 a 3,

n'' é um número inteiro de 1 a 16, e

X é um ânion.

[00111] Outros nitril-quats têm a seguinte fórmula:



em que

R_{42} e R_{43} formam, juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados, um anel compreendendo 4 a 6 átomos de carbono, este anel também pode estar substituído com C_1 - C_5 -alquila, C_1 - C_5 -alcoxila, C_1 - C_5 -alcanoíla, fenila, amino, amônio, ciano, ciano-amino ou cloro e 1 ou 2 átomos de carbono deste anel também podem estar substituídos por um átomo de nitrogênio, por um átomo de oxigênio, por um grupo N - R_{47} e/ou por um grupo R_{44} - N - R_{47} , em que R_{47} é hidrogênio, C_1 - C_5 -alquila, C_2 - C_5 -alquenila, C_2 - C_5 -alquinila, fenila, C_7 - C_9 -aralquila, C_5 - C_7 -ciclo-alquila, C_1 - C_5 -alcanoíla, ciano-metila ou ciano,

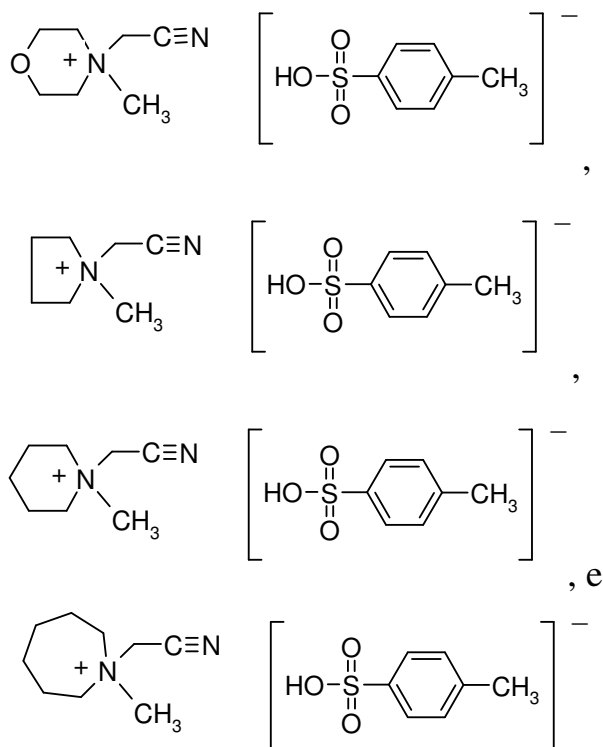
R_{44} é C_1 - C_{24} -, preferivelmente C_1 - C_4 -alquila; C_2 - C_{24} -alquenila, preferivelmente C_2 - C_4 -alquenila, ciano-metila ou C_1 - C_4 -alcóxi- C_1 - C_4 -alquila,

R_{45} e R_{46} são independentemente um do outro hidrogênio; C_1 - C_4 -alquila; C_1 - C_4 -alquenila;

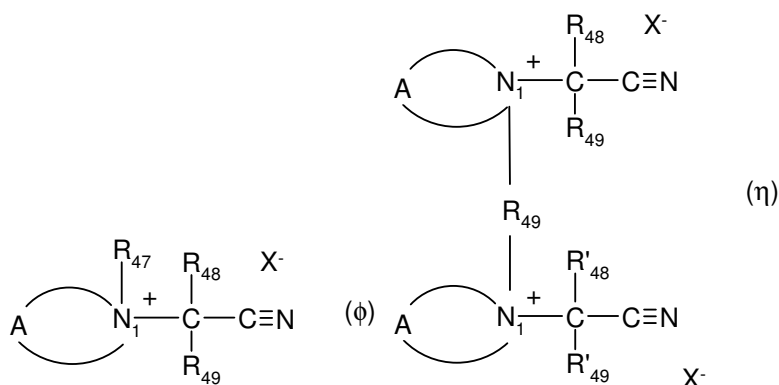
C_1 - C_4 -alcóxi- C_1 - C_4 -alquila; fenila ou C_1 - C_3 -alquil-fenila, preferivelmente hidrogênio, metila ou fenila, pelo qual preferivelmente o grupo R_{45} significa hidrogênio, se R_{46} não for hidrogênio, e

X^- é um ânion.

[00112] Exemplos adequados de nitril-quats de fórmula (ϵ) são:



[00113] Outros nitril-quats têm a fórmula:



em que

A é um anel saturado formado por uma pluralidade de átomos em adição ao átomo N_1 , os átomos de anel saturado incluem pelo menos um átomo de carbono e pelo menos um heteroátomo em adição ao átomo N_1 , o dito heteroátomo selecionado do grupo consistindo de átomos O, S e N, o substituinte R_{47} ligado no átomo N_1 da estrutura de Fórmula (φ) é (a) uma C_1 - C_8 -alquila ou alquila alcoxilada onde a alcoxila é C_{2-4} , (b) uma C_4 - C_{24} cicloalquila, (c) uma C_7 - C_{24} alcarila, (d) uma alcoxila ou um álcool alcoxilado repetida(o) ou não-repetido(a), onde a unidade alcoxila é C_{2-4} , ou (e) - $CR_{50}R_{51}-C\equiv N$ onde R_{50} e R_{51} são cada um H, uma C_1 - C_{24} alquila, ciclo-alquila,

ou alcarila, ou uma alcoxila ou um álcool alcoxilado repetida(o) ou não-repetida(o) onde a unidade alcoxila é C_2-C_4 , em fórmula (ϕ) pelo menos um dos substituintes R_{48} e R_{49} é H e o outro de R_{48} e R_{49} é H, uma C_1-C_{24} alquila, ciclo-alquila, ou alcarila, ou uma alcoxila ou um álcool alcoxilado repetida(o) ou não-repetida(o) onde a unidade alcoxila é C_{2-4} , e Y é pelo menos um contra-íon.

[00114] Em uma modalidade preferida da invenção o catalisador de fórmula (1) é usado junto com um peróxido ou precursor de peróxido e um ativador de alvejamento que é selecionado do grupo consistindo de tetraacetil-etileno-diamina, pentaacetil-glicose, octanoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio, nonanoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio, decanoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio, undecanoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio, dodecanoil-óxi-benzeno-sulfonato de sódio, ácido octanoil-óxi-benzóico, ácido nonanoil-óxi-benzóico, ácido decanoil-óxi-benzóico, ácido undecanoil-óxi-benzóico, ácido dodecanoil-óxi-benzóico, octanoil-óxi-benzeno, nonanoil-óxi-benzeno, decanoil-óxi-benzeno, undecanoil-óxi-benzeno e dodecanoil-óxi-benzeno.

[00115] Os precursores podem ser usados em uma quantidade de até 12% em peso, preferivelmente de 2-10% em peso baseado no peso total da composição.

[00116] Também é possível usar outros catalisadores de alvejamento, que são comumente conhecidos, por exemplo, complexos de metal de transição como revelados em EP 1194514, EP 1383857 ou WO04/007657.

[00117] Outros catalisadores de alvejamento são revelados em: US2001044401, EP0458397, WO9606154, EP1038946, EP0900264, EP0909809, EP1001009, WO9965905, WO0248301, WO0060045, WO02077145, WO0185717, WO0164826, EP0923635, DE 19639603, DE102007017654, DE102007017657, DE102007017656, US20030060388, EP0918840B1, EP1174491A2, EP0805794B1, WO9707192A1, US6235695B1, EP0912690B1, EP832969B1, US6479450B1,

WO9933947A1, WO0032731A1, WO03054128A1, DE102004003710, EP1083730, EP1148117, EP1445305, US6476996, EP0877078, EP0869171, EP0783035, EP0761809 e EP1520910.

[00118] É possível usar H_2O_2 , O_2 , ar, os compostos contendo peróxido, os peróxi-ácidos bem como seus precursores, outros catalisadores de alvejamento e ativadores de alvejamento em qualquer combinação com os complexos de metal da invenção.

[00119] As composições podem compreender, em adição à combinação de acordo com a invenção, um ou mais abrillantadores ópticos, por exemplo das classes ácido bis-triazinil-amino-estilbeno-dissulfônico, ácido bis-triazolil-estilbeno-dissulfônico, derivado bis-estiril-bifenilado ou bis-benzo-furanil-bifenilado, α -bis-benzoxalilado, derivado bis-benzimidazolilado ou derivado de cumarina ou um derivado de pirazolina.

[00120] As composições podem adicionalmente compreender um ou mais outros aditivos. Tais aditivos são, por exemplo, agentes de suspensão de sujeira, por exemplo sódio-carbóxi-metil-celulose; reguladores de pH, por exemplo silicatos de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso; reguladores de espuma, por exemplo sabão; sais para ajustar a secagem por pulverização e as propriedades de granulação, por exemplo sulfato de sódio; perfumes; e também, se apropriados, agentes de antiestática e amaciantes, tais como, por exemplo, esmectita; agentes alvejantes; pigmentos; e/ou agentes de matização. Estes constituintes devem ser especialmente estáveis a qualquer agente alvejante utilizado.

[00121] Se a composição detergente é usada em uma máquina lavadora de louça automática também é comum a utilização de inibidores de corrosão de prata.

[00122] Tais auxiliares são adicionados em uma quantidade total de 0,1-20% em peso, preferivelmente de 0,5-10% em peso, especialmente de 0,5-5% em peso, baseada no peso total da formulação de detergente.

[00123] Ademais, o detergente opcionalmente também pode compreender enzimas. Enzimas podem ser adicionadas para o propósito de remoção de manchas. As enzimas costumeiramente melhoram a ação sobre manchas causadas por proteína ou amido, tais como por exemplo, sangue, leite, sucos de frutas ou ervas. Enzimas preferidas são celulasas e proteases, especialmente proteases. Celulasas são enzimas que reagem com celulose e seus derivados e as/os hidrolisam para formar glicose, celobiose e celooligossacarídeos. Celulasas removem sujeira e, em adição, têm o efeito de intensificar a sensação macia do tecido.

[00124] Exemplos de enzimas costumeiras incluem, mas não são em nenhuma maneira limitados aos seguintes:

proteases como descritas em US-B-6.242.405, coluna 14, linhas 21 a 32;

lipases como descritas em US-B-6.242.405, coluna 14, linhas 33 a 46;

amilases como descritas em US-B-6.242.405, coluna 14, linhas 47 a 56; e

celulasas como descritas em US-B-6.242.405, coluna 14, linhas 57 a 64.

[00125] Proteases de detergente comercialmente, por exemplo Alcalase[®], Esperase[®], Everlase[®], Savinase[®], Kannase[®] e Durazym[®], são vendidas e.g. por NOVOZYMES A/S.

[00126] Amilases de detergente comercialmente disponíveis, por exemplo Termamyl[®], Duramyl[®], Stainzyme[®], Natalase[®], Ban[®] e Fungamyl[®], são vendidas e.g. por NOVOZYMES A/S.

[00127] Celulasas de detergente comercialmente disponíveis, por exemplo Celluzyme[®], Carezyme[®] e Endolase[®], são vendidas e.g. por NOVOZYMES A/S.

[00128] Lipases de detergente comercialmente disponíveis, por

exemplo Lipolase[®], Lipolase Ultra[®] e Lipoprime[®], são vendidas e.g. por NOVOZYMES A/S.

[00129] Mananases adequadas, por exemplo Mannanaway[®], são vendidas por NOVOZYMES A/S.

[00130] Além de produtos para o cuidado na lavagem de roupas, em um limpador para superfície dura, especialmente em uma composição usada em lavadoras automáticas de louça as seguintes enzimas também são comumente utilizadas: proteases, amilases, pululanases, cutinases e lipases, por exemplo proteases por exemplo BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] e/ou Savinase[®], amilases por exemplo Termamyl[®], Amilase-LT[®], Maxamyl[®] e/ou Duramyl[®], lipases por exemplo Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] e/ou Lipozym[®]. As enzimas que podem ser usadas, como descrito e.g. em Pedidos de Patentes Internacionais WO 92/11347 e WO 94/23005, podem estar adsorvidas sobre suportes e/ou embebidas em substâncias de encapsulação com o propósito de protegê-las contra inativação prematura. Estão presentes nas formulações limpadoras de acordo com a invenção preferivelmente em quantidades não ultrapassando 5% em peso, especialmente em quantidades de 0 a 1% em peso a 1,2% em peso.

[00131] Amilases: a presente invenção preferivelmente faz uso de amilases tendo estabilidade melhorada em detergentes, especialmente estabilidade melhorada contra oxidação. Tais amilases são ilustradas não limitadamente pelas seguintes: (a) uma amilase de acordo com WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicada aos 3 de fevereiro de 1994, como adicionalmente ilustrada por uma mutante na qual substituição é feita, usando alanina ou treonina (preferivelmente treonina), do resíduo metionina em posição 197 da alfa-amilase de *B. licheniformis*, conhecida como TERMAMYL[®], ou a variação de posição homóloga de uma amilase parental similar, por exemplo de *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, ou *B. stearothermophilus*; (b) amilases de estabilidade aumentada como descritas

por Genencor International em um ensaio intitulado “Oxidatively Resistant alpha-Amilases” apresentado no “207^a American Chemical Society National Meeting, Março 13-17 1994”, por C. Mitchinson. Lá foi observado que alvejantes em detergentes para lavagem automática de louça inativam alfa-amilases mas que as amilases de estabilidade melhorada contra oxidação têm sido preparadas por Genencor de *B. licheniformis* NCIB8061. Qualquer outra amilase de estabilidade aumentada contra oxidação pode ser usada.

[00132] Proteases: enzimas protease estão costumeiramente presentes em modalidades preferidas da invenção em níveis entre 0,001% em peso e 5% em peso. Uma enzima proteolítica pode ser de origem animal, vegetal ou microorganismo (preferida). Mais preferida é a enzima serina-proteolítica de origem bacteriana. Formas purificadas ou não-purificadas de enzima podem ser usadas. Enzimas proteolíticas produzidas por mutantes química ou geneticamente modificadas estão incluídas por definição, como as variantes de enzima estruturalmente próximas. Enzimas proteolíticas comercialmente disponíveis incluem Alcalase[®], Esperase[®], Durazyme[®], Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®], e Maxapem[®] 15 (Maxacal proteína engenhada). Purafect[®] e subtilisina BPN e BPN' também estão comercialmente disponíveis.

[00133] Quando presentes, lipases compreendem de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,01% em peso das presentes composições e são opcionalmente combinadas com cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso de um tensoativo tendo propriedades dispersantes de sabão de cal, por exemplo um N-óxido de alquil-dimetil-amina ou uma sulfo-betaína. Lipases adequadas para uso aqui incluem aquelas de origem bacteriana, animal e fúngica, incluindo aquelas de mutantes química ou geneticamente modificadas.

[00134] Quando se incorporam lipases nas presentes composições, sua estabilidade e sua efetividade podem em certas situações serem melhoradas

pela combinação delas com quantidades pequenas (e.g., menores do que 0,5% em peso da composição) de materiais oleosos mas não-hidrolisáveis.

[00135] As enzimas, quando usadas, podem estar presentes em uma quantidade total de 0,01% a 5% em peso, especialmente de 0,05% a 5% em peso e mais especialmente de 0,1% a 4% em peso, baseada no peso total da formulação de detergente.

[00136] Se a formulação detergente for uma composição limpadora para superfície dura, preferivelmente uma formulação detergente para lavagem de louça, mais preferivelmente uma formulação detergente para lavagem automática de louça, então ela pode compreender também cerca de 0,001% em peso a cerca de 10% em peso, preferivelmente de cerca de 0,005% em peso a cerca de 8% em peso, muito mais preferivelmente de cerca de 0,01% em peso a cerca de 6% em peso de um sistema estabilizador de enzima. O sistema estabilizador de enzima pode ser qualquer sistema estabilizador que é compatível com a enzima detergente. Um tal sistema pode ser inerentemente munido por outros agentes ativos de formulação, ou ser adicionado separadamente, por exemplo pelo formulador ou por um fabricante de enzimas detergente-prontas. Tais sistemas estabilizadores podem, por exemplo, compreender íon cálcio, ácido bórico, propileno-glicol, ácidos carboxílicos de cadeia curta, ácidos borônicos, e suas misturas, e são planejados para problemas de estabilização diferentes dependendo do tipo e da forma física da composição detergente.

[00137] Com o propósito de aumentar a ação alvejante, as composições podem, em adição ao conteúdo de catalisadores aqui descritos, também compreender fotocatalisadores cuja ação é baseada na geração de oxigênio singlete.

[00138] Outros aditivos preferidos para as composições de acordo com a invenção são polímeros e/ou agentes fixadores de corantes que, durante a lavagem de têxteis, previnem o manchamento causado por corantes no licor

de lavagem que tem sido liberado dos materiais têxteis sob as condições de lavagem. Tais polímeros são preferivelmente poli(vinil-pirrolidonas), poli(vinil-imidazolonas) ou poli(N-óxidos de vinil-piridina), que podem ter sido modificados pela incorporação de tensoativos aniônicos ou catiônicos, especialmente aqueles tendo um peso molecular dentro da faixa de 5.000 a 60.000, mais especialmente de 10.000 a 50.000. Tais polímeros são costumeiramente usados em uma quantidade total de 0,01% a 5% em peso, especialmente de 0,05% a 5% em peso, mais especialmente de 0,1% a 2% em peso, baseada no peso total da formulação de detergente. Polímeros preferidos são aqueles mencionados em WO-A-02/02865 (veja especialmente página 1, último parágrafo e página 2, primeiro parágrafo) e aqueles em WO-A-04/05688.

[00139] Quando a composição detergente da invenção é usada como uma limpadora para superfície dura, especialmente quando a composição é usada em formulação para lavagem automática de louça então, tem sido verificado que é preferível evitar a utilização de sabões simples precipitadores de cálcio como antiespumantes nas presentes composições porque tendem a se depositarem sobre a louça. De fato, ésteres de fosfato não estão inteiramente livres de tais problemas e o formulador geralmente escolherá minimizar nas presentes composições o teor de antiespumantes potencialmente depositáveis.

[00140] Outros exemplos de supressores de espuma são parafina, combinações de parafina/álcool, ou amidas de bis-ácido graxo.

[00141] As composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça também podem aqui opcionalmente conter um ou mais agentes quelantes de metal pesado, por exemplo hidróxi-etil-difosfonato (HEDP). Mais geralmente, agentes quelantes adequados para uso aqui podem ser selecionados do grupo

consistindo de amino-carboxilatos, amino-fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente substituídos e suas misturas. Outros agentes quelantes adequados para uso aqui são os da série comercial DEQUEST, e quelantes de Nalco, Inc.

[00142] Amino-carboxilatos úteis como agentes quelantes opcionais incluem etileno-diamina-tetraacetatos, N-hidróxi-etileno-diamina-triacetatos, nitrilo-triacetatos, etileno-diamina-tetrapropionatos, trietileno-tetraamina-hexacetatos, dietileno-triamina-pentaacetatos, e etanol-diglicinas, seus sais de metal alcalino, de amônio, de amônio substituído e suas misturas.

[00143] Amino-fosfonatos também são adequados para uso como agentes quelantes nas composições da invenção quando pelo menos níveis baixos de fósforo total são permitidos em composições detergentes, e incluem etileno-diamina-tetrakis(metileno-fosfonatos).

[00144] Outros agentes sequestrantes biodegradáveis são, por exemplo, amino-ácido-acetatos, tais como Trilon M (BASF) e Dissolvine GL (AKZO), bem como derivados de ácido asparagínico, por exemplo Baypure CX.

[00145] Preferivelmente, os amino-fosfonatos não contêm grupos alquila ou alquenila com mais do que cerca de 6 átomos de carbono.

[00146] Um agente quelante biodegradável elevadamente preferido para uso aqui é etileno-diamina-dissuccinato (“EDDS”).

[00147] Se utilizados, estes agentes quelantes ou agentes sequestrantes seletivos de metal de transição geralmente compreenderão de cerca de 0,001% em peso a cerca de 10% em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,05% em peso a cerca de 1% em peso das composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente aqui formulações detergentes para lavagem automática de louça.

[00148] Composições limpadoras para superfície dura preferidas, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais

preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça aqui podem adicionalmente conter um polímero dispersante. Quando presente, um polímero dispersante está tipicamente em níveis dentro da faixa de 0% em peso a cerca de 25% em peso, preferivelmente de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso, mais preferivelmente de cerca de 1% em peso a cerca de 8% em peso da composição detergente. Polímeros dispersantes são úteis para desempenho de formação de filme melhorado das composições detergentes para lavagem de louça, especialmente em modalidades de pH mais alto, por exemplo aquelas nas quais o pH ultrapassa cerca de 9,5. São particularmente preferidos os polímeros que inibem a deposição de carbonato de cálcio ou de silicato de magnésio sobre a louça.

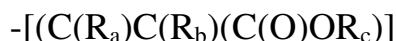
[00149] Polímeros adequados são preferivelmente sais pelo menos parcialmente neutralizados ou de metal alcalino, de amônio ou de amônio substituído (e.g., mono-, di- ou trietanol-amônio) de ácidos policarboxílicos. Os sais de metal alcalino, especialmente sais de sódio são mais preferidos. Embora o peso molecular do polímero possa variar sobre uma faixa ampla, preferivelmente é de cerca de 1.000 a cerca de 500.000, mais preferivelmente é de cerca de 1.000 a cerca de 250.000.

[00150] Ácidos monoméricos insaturados que podem ser polimerizados para formarem polímeros dispersantes adequados incluem ácido acrílico, ácido maleico (ou anidrido maleico), ácido fumárico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido mesacônico, ácido citracônico e ácido metileno-malônico. A presença de segmentos monoméricos não contendo radicais carboxilado por exemplo metil-vinil-éter, estireno, etileno etc. é adequada desde que tais segmentos não constituam mais do que cerca de 50% em peso do polímero dispersante.

[00151] Copolímeros de acrilamida e de acrilato tendo um peso molecular de cerca de 3.000 a cerca de 100.000, preferivelmente de cerca de 4.000 a cerca de 20.000, e um teor de acrilamida menor do que cerca de 50%

em peso, preferivelmente menor do que cerca de 20% em peso de polímero dispersante também podem ser usados. Muito mais preferivelmente, tal polímero dispersante tem um peso molecular de cerca de 4.000 a cerca de 20.000 e um teor de acrilamida de cerca de 0% em peso a cerca de 15% em peso, baseado no peso total do polímero.

[00152] Polímeros dispersantes particularmente preferidos são copolímeros de poliacrilato modificados de peso molecular baixo. Tais copolímeros contêm como unidades monoméricas: a) de cerca de 90% em peso a cerca de 10% em peso, preferivelmente de cerca de 80% em peso a cerca de 20% em peso de ácido acrílico ou de seus sais e b) de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso, preferivelmente de cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso de um monômero acrílico substituído ou seus sais e têm a fórmula geral:



em que as valências aparentemente não preenchidas estão de fato ocupadas por hidrogênio e pelo menos um dos substituintes R_a , R_b , ou R_c , preferivelmente R_a ou R_b , é um grupo alquila ou hidróxi-alquila de 1 a 4 carbonos; R_a ou R_b pode ser um hidrogênio e R_c pode ser um hidrogênio ou sal de metal alcalino. Mais preferido é um monômero acrílico substituído em que R_a é metila, R_b é hidrogênio, e R_c é sódio.

[00153] Um polímero dispersante de poliacrilato de peso molecular baixo adequado tem um peso molecular menor do que cerca de 15.000, preferivelmente de cerca de 500 a cerca de 10.000, muito mais preferivelmente de cerca de 1.000 a cerca de 5.000. O copolímero de poliacrilato muito mais preferido para uso aqui tem um peso molecular de cerca de 3.500 e está na forma totalmente neutralizada do polímero compreendendo cerca de 70% em peso de ácido acrílico e cerca de 30% em peso ácido metacrílico.

[00154] Outros polímeros dispersantes aqui úteis incluem os

poli(etileno-glicóis) e poli(propileno-glicóis) tendo um peso molecular de cerca de 950 a cerca de 30.000.

[00155] Ainda outros polímeros dispersantes úteis aqui incluem os ésteres de sulfato de celulose por exemplo sulfato acetato de celulose, sulfato de celulose, sulfato de hidróxi-etil-celulose, sulfato de metil-celulose, e sulfato de hidróxi-propil-celulose. Sulfato de celulose de sódio é o polímero mais preferido deste grupo.

[00156] Outros polímeros dispersantes adequados são os polissacarídeos carboxilados, particularmente amidos, celulosas e alginatos.

[00157] Ainda outro grupo de dispersantes aceitáveis são os polímeros dispersantes orgânicos, por exemplo poliaspartato.

[00158] Dependendo de se um grau maior ou menor de compactação é exigido, materiais de carga também podem estar contidos nas presentes composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça. Estes incluem sacarose, ésteres de sacarose, sulfato de sódio, sulfato de potássio, etc., em quantidades de até cerca de 70% em peso, preferivelmente de 0% em peso a cerca de 40% em peso das composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça. Carga preferida é sulfato de sódio, especialmente em graus bons tendo no máximo níveis baixos de impurezas traço.

[00159] Sulfato de sódio aqui usado preferivelmente tem uma pureza suficiente para garantir que ele não reage com o agente alvejante; também pode ser tratado com níveis baixos de agentes sequestrantes, por exemplo fosfonatos ou EDDS na forma de sal de magnésio. Notar que preferências, em termos de pureza suficiente para evitar decomposição do agente alvejante, aplicam-se também aos ingredientes componentes ajustadores de pH,

especificamente incluindo quaisquer silicatos aqui utilizados.

[00160] Solventes orgânicos que podem ser usados nas formulações limpadoras de acordo com a invenção, especialmente quando as últimas estão na forma líquida ou pastosa, incluem alcoóis tendo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol, dióis tendo de 2 a 4 átomos de carbono, especialmente etileno-glicol e propileno-glicol, e suas misturas, e os éteres deriváveis das classes mencionadas de composto. Tais solventes miscíveis com água estão presentes nas formulações limpadoras de acordo com a invenção preferivelmente em quantidades não ultrapassando 20% em peso, especialmente em quantidades de 1% em peso a 15% em peso.

[00161] Muitas composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça aqui estarão tamponadas, i.e., são relativamente resistentes à queda de pH na presença de sujeiras ácidas. Contudo, outras composições aqui podem ter capacidade tamponante excepcionalmente baixa, ou podem estar substancialmente não tamponadas. Técnicas para controlar ou variar o pH em níveis de dosagem recomendados mais geralmente incluem o uso não apenas de tampões, mas também de álcalis, ácidos, sistemas de aumento de pH, recipientes de compartimento duplo, etc., e são bem conhecidos por aquelas pessoas experientes na técnica.

[00162] Certas composições limpadoras para superfície dura, preferivelmente formulações detergentes para lavagem de louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavagem automática de louça, compreendem um componente ajustador de pH selecionado de sais inorgânicos alcalinos solúveis em água e reforçadores inorgânicos ou orgânicos solúveis em água. Os componentes ajustadores de pH são selecionados de modo que quando a composição limpadora para superfície

dura, preferivelmente formulação detergente para lavagem de louça, mais preferivelmente formulação detergente para lavagem automática de louça é dissolvida em água em uma concentração de 1.000-5.000 ppm, o pH permanece na faixa de acima de cerca de 8, preferivelmente de cerca de 9,5 a cerca de 11. O componente ajustador de pH preferido não-fosfato pode ser selecionado do grupo consistindo de:

- (i) sesquicarbonato ou carbonato de sódio;
- (ii) silicato de sódio, preferivelmente silicato de sódio hidratado tendo razão de $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ de cerca de 1:1 a cerca de 2:1, e suas misturas com quantidades limitadas de metassilicato de sódio;
- (iii) citrato de sódio;
- (iv) ácido cítrico;
- (v) bicarbonato de sódio;
- (vi) borato de sódio, preferivelmente bórax;
- (vii) hidróxido de sódio; e
- (viii) misturas de (i)-(vii).

[00163] Modalidades preferidas contêm níveis baixos de silicato (isto é, de cerca de 3% em peso a cerca de 10% em peso SiO_2).

[00164] Sistemas de componentes ajustadores de pH elevadamente preferidos ilustrativos deste tipo especializado são misturas binárias de citrato de sódio granular com carbonato de sódio anidro, e misturas de três componentes de citrato de sódio tri-hidratado granular, ácido cítrico mono-hidratado e carbonato de sódio anidro.

[00165] A quantidade do componente ajustador de pH em composições usadas para lavagem automática de louça é preferivelmente de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso da composição. Em uma modalidade preferida, o componente ajustador de pH está presente na composição em uma quantidade de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso, preferivelmente de cerca de 10% em peso a cerca de 30% em peso.

[00166] Para composições aqui tendo um pH entre cerca de 9,5 e cerca de 11 da solução de lavagem inicial, modalidades particularmente preferidas de formulações detergentes para lavagem automática de louça compreendem, em peso das formulações detergentes para lavagem automática de louça, de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso, preferivelmente de cerca de 10% em peso a cerca de 30% em peso, muito mais preferivelmente de cerca de 15% em peso a cerca de 20% em peso, de citrato de sódio com de cerca de 5% em peso a cerca de 30% em peso, preferivelmente de cerca de 7% em peso to 25% em peso, muito mais preferivelmente de cerca de 8% em peso a cerca de 20% em peso de carbonato de sódio.

[00167] O sistema ajustador de pH essencial pode ser complementado (i.e. para sequestro melhorado em água dura) por outros sais reforçadores de detergência opcionais selecionados de reforçadores de detergência de não-fosfato conhecidos na técnica, que incluem os vários policarboxilatos, poliacetatos, hidróxi-sulfonatos e boratos de metal alcalino, de amônio ou de amônio substituído solúveis em água. Preferidos são os sais de metal alcalino, especialmente de sódio, de tais materiais. Reforçadores orgânicos não-fosforados, solúveis em água, alternativos podem ser usados devido às suas propriedades sequestrantes. Exemplos de reforçadores de poliacetato e de policarboxilato são os sais de sódio, de potássio, de lítio, de amônio e de amônio substituído de ácido etileno-diamina-tetraacético; ácido nitrilo-triacético, ácido tartarato-monossuccínico, ácido tartarato-dissuccínico, ácido óxi-dissuccínico, ácido carbóxi-metóxi-succínico, ácido melítico, e sais de benzeno-policarboxilato de sódio.

[00168] As formulações detergentes podem tomar uma variedade de formar físicas tais como, por exemplo, pó, grânulos, tabletes, gel e líquido. Seus exemplos incluem, *inter alia*, pós-detergentes de desempenho alto convencionais, pós-detergentes de desempenho alto supercompactos e tabletes. Uma forma física importante é a denominada forma granular

concentrada, que é adicionada em uma máquina de lavar.

[00169] Também de importância são os denominados detergentes compactos ou supercompactos. No campo da manufatura de detergentes, há uma tendência na direção da produção de tais detergentes que contêm uma quantidade aumentada de substâncias ativas. Com o propósito de minimizar o consumo de energia durante o procedimento de lavagem, detergentes compactos ou supercompactos necessitam atuar efetivamente em temperaturas de lavagem baixas, por exemplo abaixo de 40°C, ou mesmo na temperatura ambiente (25°C). Tais detergentes costumeiramente contêm apenas quantidades pequenas de cargas ou de substâncias, por exemplo sulfato de sódio ou cloreto de sódio, exigidas para a manufatura de detergentes. A quantidade total de tais substâncias é costumeiramente de 0 a 10% em peso, especialmente de 0 a 5% em peso, mais especialmente de 0 a 1% em peso, baseada no peso total da formulação de detergente. Tais detergentes (super)compactos costumeiramente têm uma densidade volumar de 650 a 1.000 g/L, especialmente de 700 a 1.000 g/L e mais especialmente de 750 a 1.000 g/L.

[00170] As formulações detergentes também podem estar na forma de tabletes. As vantagens dos tabletes residem na facilidade de dispensação e na conveniência de manuseio. Tabletes são a forma mais compacta da formulação detergente sólida e costumeiramente têm uma densidade volumétrica de, por exemplo, de 0,9 a 1,3 kg/Litro. Para alcançar dissolução rápida, tais tabletes geralmente contêm auxiliares de dissolução especiais:

- carbonato/hidrogenocarbonato/ácido cítrico como efervescentes;
- desintegrantes, por exemplo celulose, carbóxi-metil-celulose ou poli(vinil-pirrolidona) reticulada;
- materiais de dissolução rápida, por exemplo acetatos de sódio (potássio), ou citratos de sódio (potássio); e

- agentes de revestimento rígido, solúveis em água, de dissolução rápida, por exemplo ácidos dicarboxílicos.

[00171] Os tabletes também podem compreender combinações de tais sais de dissolução.

[00172] A formulação detergente também pode estar na forma de um líquido aquoso contendo de 5% em peso a 50% em peso, preferivelmente de 10% em peso a 35% em peso, de água ou na forma de um líquido não-aquoso contendo não mais do que 5% em peso, preferivelmente de 0% em peso a 1% em peso de água. Formulações detergentes líquidas não-aquosas podem compreender outros solventes como veículos. Alcoóis primários ou secundários de peso molecular baixo, por exemplo metanol, etanol, propanol e isopropanol, são adequados para este propósito. O tensoativo de solubilização usado é preferivelmente um álcool mono-hidroxilado, mas polióis, por exemplo aqueles contendo de 2 a 6 átomos de carbono e de 2 a 6 grupos hidroxila (e.g., 1,3-propanodiol, etileno-glicol, glicerol e 1,2-propanodiol) também podem ser usados. Tais veículos são costumeiramente utilizados em uma quantidade total de 5% em peso a 90% em peso, preferivelmente de 10% em peso a 50% em peso, baseada no peso total da formulação de detergente. A formulação detergente também pode ser usada na denominada forma de “dose líquida unitária”.

[00173] Também um aspecto da invenção é um grânulo compreendendo:

a) de 1-99% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um composto complexo de metal de fórmula (1) ou um ligante de fórmula (2) como definido acima e de pelo menos um peróxido,

b) de 1-99% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um aglutinante,

c) de 0-20% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um material de encapsulação,

d) de 0-20% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um outro aditivo e

e) de 0-20% em peso baseado no peso total do grânulo, de água.

[00174] Todas as % em peso são baseadas no peso total do grânulo.

[00175] Como aglutinante (b) podem ser levados em consideração ceras, polímeros, dispersantes não-iônicos, dispersantes aniônicos emulsificáveis em água, dispersáveis em água ou solúveis em água.

[00176] Os dispersantes aniônicos usados são, por exemplo, dispersantes aniônicos solúveis em água comercialmente disponíveis para corantes, pigmentos etc..

[00177] Os seguintes produtos, especialmente, são levados em consideração: produtos de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos e formaldeído, produtos de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos com óxidos de difenila ou difenilas cloradas ou não-substituídas e opcionalmente formaldeído, (mono-/di-)alquil-naftaleno-sulfonatos, sais de sódio de ácidos sulfônicos orgânicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquil-naftaleno-sulfônicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquil-benzeno-sulfônicos, alquil-aril-sulfonatos, sais de sódio de alquil-poliglicol-éter-sulfatos, aril-sulfonatos polinucleares polialquilados, produtos de condensação metileno-ligados de ácidos aril-sulfônicos e ácidos hidróxi-aril-sulfônicos, sais de sódio de ácido dialquil-sulfo-succínico, sais de sódio de alquil-diglicol-éter-sulfatos, sais de sódio de polinaftaleno-metano-sulfonatos, lignossulfonatos ou óxi-lignossulfonatos e ácidos polissulfônicos heterocíclicos.

[00178] Dispersantes aniônicos especialmente adequados são produtos de condensação de ácidos naftaleno-sulfônico com formaldeído, sais de sódio de ácidos sulfônicos orgânicos polimerizados, (mono-/di-)alquil-naftaleno-sulfonatos, aril-sulfonatos polinucleares polialquilados, sais de sódio ácido alquil-benzeno-sulfônico polimerizado, lignossulfonatos, óxi-lignossulfonatos

e produtos de condensação de ácido naftaleno-sulfônico com uma poli(cloro-metil-difenila).

[00179] Dispersantes não-iônicos adequados são especialmente compostos tendo um ponto de fusão de, preferivelmente, pelo menos 35°C que são emulsificáveis, dispersáveis ou solúveis em água, por exemplo os seguintes compostos:

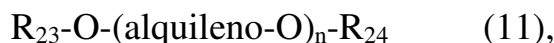
1. alcoóis graxos tendo de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente cetil-álcool;
2. produtos de adição de, preferivelmente, de 2 a 80 moles de óxido de alquilenos, especialmente óxido de etileno, em que algumas das unidades de óxido de etileno têm sido substituídas por epóxidos, por exemplo óxido de estireno e/ou óxido de propileno, com monoalcoóis superiores saturados ou insaturados, ácidos graxos, aminas graxas ou amidas graxas tendo de 8 a 22 átomos de carbono ou com benzil-alcoóis, fenil-fenóis, benzil-fenóis ou alquil-fenóis, cujos radicais alquila têm pelo menos 4 átomos de carbono;
3. óxido de alquilenos, especialmente óxido de propileno, produtos de condensação (polímeros em bloco);
4. adutos de óxido de etileno/óxido de propileno com diaminas, especialmente etileno-diamina;
5. produtos de reação de um ácido graxo tendo de 8 a 22 átomos de carbono e uma amina primária ou secundária tendo pelo menos um grupo hidróxi-alquila inferior ou um grupo alcóxi-alquila-inferior, ou produtos de adição de óxido de alquilenos de tais produtos de reação contendo grupo hidróxi-alquila;
6. ésteres de sorbitana, preferivelmente tendo grupos éster de cadeia longa, ou ésteres de sorbitana de cadeia longa, ou ésteres de sorbitana etoxilados, por exemplo monolaurato de polioxietileno-sorbitana tendo de 4 a 10 unidades de óxido de etileno ou trioleato de polioxietileno-sorbitana tendo

de 4 a 20 unidades de óxido de etileno;

7. produtos de adição de óxido de propileno com um álcool alifático tri- a hexa-hídrico tendo de 3 a 6 átomos de carbono, e.g. glicerol ou pentaeritritol; e

8. éteres mistos de álcool graxo-poliglicol, especialmente produtos de adição de 3 a 30 moles de óxido de etileno e de 3 a 30 moles de óxido de propileno com monoalcoóis alifáticos tendo de 8 a 22 átomos de carbono.

[00180] Dispersantes não-iônicos especialmente adequado são tensoativos de fórmula



em que

R_{23} é C_8 - C_{22} alquila ou C_8 - C_{18} alquenila;

R_{24} é hidrogênio; C_1 - C_4 alquila; um radical cicloalifático tendo pelo menos 6 átomos de carbono; ou benzila;

“alquilenos” é um radical alquilenos tendo de 2 a 4 átomos de carbono e

n é um número de 1 a 60.

[00181] Os substituintes R_{23} e R_{24} em fórmula (11) são vantajosamente cada um o radical hidrocarboneto de um monoálcool alifático insaturado ou, preferivelmente saturado tendo de 8 a 22 átomos de carbono. O radical hidrocarboneto pode ser de cadeia linear ou ramificada. R_{23} e R_{24} são preferivelmente cada um independentemente um do outro um radical alquila tendo de 9 a 14 átomos de carbono.

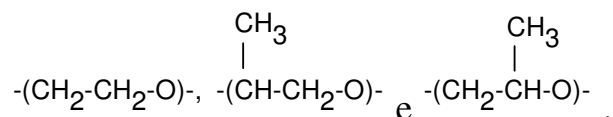
[00182] Monoalcoóis saturados alifáticos que são levados em consideração incluem alcoóis naturais, e.g. lauril-álcool, miristil-álcool, cetil-álcool ou estearil-álcool, e também alcoóis sintéticos, e.g. 2-etil-hexanol, 1,1,3,3-tetrametil-butanol, octan-2-ol, isononil-álcool, trimetil-hexanol, trimetil-nonil-álcool, decanol, C_9 - C_{11} oxo-álcool, tridecil-álcool, isotridecil-

álcool e alcoóis primários lineares (Alfols) tendo de 8 a 22 átomos de carbono. Alguns exemplos de tais Alfols são Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) e Alfol (16-18). (“Alfol” é uma marca comercial registrada da companhia Sasol Limited).

[00183] Monoalcoóis alifáticos insaturados são, por exemplo, dodecenil-álcool, hexadecenil-álcool e oleil-álcool.

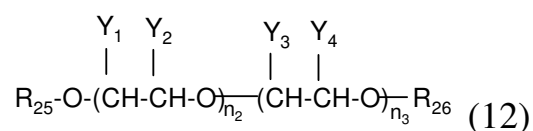
[00184] Os radicais álcool podem estar presentes individualmente ou na forma de misturas de dois ou mais componentes, e.g. misturas de grupos alquila e/ou alquenila que são derivados de ácidos graxos de feijão-soja, ácidos graxos de semente de palmeira ou óleos de sebo.

[00185] Cadeias (Alquilenio-O) são preferivelmente radicais bivalentes de fórmulas:



[00186] Exemplos de um radical cicloalifático incluem ciclo-heptila, ciclo-octila e preferivelmente ciclo-hexila.

[00187] Como dispersantes não-iônicos são levados em consideração preferivelmente tensoativos de fórmula



em que

R_{25} é C_8 - C_{22} alquila;

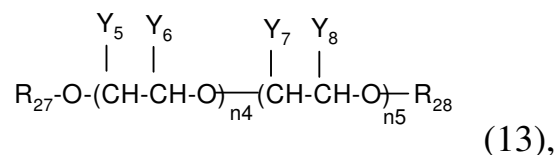
R_{26} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila;

Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 são cada um independentemente uns dos outros hidrogênio, metila ou etila;

n_2 é um número de 0 a 8; e

n_3 é um número de 2 a 40.

[00188] Outros dispersantes não-iônicos importantes correspondem à fórmula



em que

R_{27} é $\text{C}_9\text{-C}_{14}$ alquila;

R_{28} é $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila;

Y_5 , Y_6 , Y_7 e Y_8 são cada um independentemente uns dos outros hidrogênio, metila ou etila, um dos radicais Y_5 , Y_6 e um dos radicais Y_7 , Y_8 sempre sendo hidrogênio; e

n_4 e n_5 são cada um independentemente um do outro um número inteiro de 4 a 8.

[00189] Os dispersantes não-iônicos de fórmulas (11) a (13) podem ser usados na forma de misturas. Por exemplo, como misturas de tensoativos são levadas em consideração etoxilatos de álcool graxo não-terminado com grupo terminal de fórmula (7), e.g. compostos de fórmula (11) em que

R_{23} é $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ alquila,

R_{24} é hidrogênio e

a cadeia alquilen-O é o radical $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})\text{-}$

e também etoxilatos de álcool graxo terminado com grupo terminal de fórmula (9).

[00190] Exemplos de dispersantes não-iônicos de fórmulas (11), (12) e (13) incluem produtos de reação de um $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ álcool graxo, e.g. um C_{13} oxo-álcool, com de 3 a 10 moles de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno e o produto de reação de um mol de um C_{13} álcool graxo com 6 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de butileno, sendo possível produtos de adição cada um estando terminado com grupo terminal $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, preferivelmente metila ou butila.

[00191] Tais dispersantes podem ser usados individualmente ou na forma de misturas de dois ou mais dispersantes. No lugar de, ou em adição ao, dispersante aniônico ou não-iônico, os grânulos de acordo com a invenção

podem compreender um polímero orgânico solúvel em água como aglutinante. Tais polímeros podem ser usados individualmente ou na forma de misturas de dois ou mais polímeros.

[00192] Polímeros solúveis em água que são levados em consideração são, por exemplo, poli(etileno-glicóis), copolímeros de óxido de etileno com óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(vinil-pirrolidonas), vinil-pirrolidonas, acetatos de vinila, poli(vinil-imidazóis), poli(N-óxidos de vinil-piridina), copolímeros de vinil-pirrolidona com α -olefinas de cadeia longa, copolímeros de vinil-pirrolidona com vinil-imidazol, poli(vinil-pirrolidona/metacrilatos de dimetil-amino-etila), copolímeros de vinil-pirrolidona/dimetil-amino-propil-metacrilamidas, copolímeros de vinil-pirrolidona/dimetil-amino-propil-acrilamidas, copolímeros de (vinil-pirrolidonas) e metacrilatos de dimetil-amino-etila quaternizados, terpolímeros de vinil-caprolactama/vinil-pirrolidona/metacrilatos de dimetil-amino-etila, copolímeros de vinil-pirrolidona e cloreto de metacrilamido-propil-trimetil-amônio, terpolímeros de caprolactama/vinil-pirrolidona/metacrilatos de dimetil-amino-etila, copolímeros de estireno e ácido acrílico, poli(ácidos carboxílicos), poliacrilamidas, carbóxi-metil-celulose, hidróxi-metil-celulose, polivinil-alcoóis, poli(acetato de vinila), poli(acetato de vinila) hidrolisado, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico com hidrocarbonetos insaturados, e também produtos de polimerização mistos dos polímeros mencionados.

[00193] Daqueles polímeros orgânicos, preferência especial é dada aos poli(etileno-glicóis), carbóxi-metil-celulose, poliacrilamidas, poli(vinil-alcoóis), poli(vinil-pirrolidonas), gelatina, poli(acetatos de vinila) hidrolisados, copolímeros de vinil-pirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

[00194] Aglutinantes dispersáveis em água ou emulsificáveis em água adequados também incluem ceras parafínicas.

[00195] Materiais de encapsulação (c) incluem especialmente ceras e polímeros dispersáveis em água e solúveis em água. Daqueles materiais, preferência é dada aos poli(etileno-glicóis), poliamidas, poliacrilamidas, poli(vinil-alcoóis), poli(vinil-pirrolidonas), gelatina, poli(acetatos de vinila) hidrolisados, copolímeros de vinil-pirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, parafinas, ácidos graxos, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

[00196] Outros aditivos (d) que são levados em consideração são, por exemplo, agentes umectantes, removedores de poeira, pigmentos ou corantes solúveis em água ou dispersáveis em água, e também aceleradores de dissolução, abrillantadores ópticos e agentes sequestrantes.

[00197] A preparação dos grânulos de acordo com a invenção é realizada, por exemplo, partindo-se de:

a) uma solução ou suspensão com uma etapa de secagem/moldagem subsequente ou

b) uma suspensão do ingrediente ativo em uma massa fundida com subsequentes moldagem e solidificação.

[00198] a) Primeiro de tudo o dispersante aniônico ou não-iônico e/ou o polímero e, opcionalmente, os outros aditivos são dissolvidos em água e agitados, se desejado com aquecimento, até ser obtida uma solução homogênea. O catalisador de acordo com a invenção é então dissolvidos ou suspenso na solução aquosa resultante. O teor de sólidos da solução deve ser preferivelmente de pelo menos 30% em peso, especialmente de 40% em peso a 50% em peso, baseado no peso total da solução. A viscosidade da solução é preferivelmente menor do que 200 mPa.s.

[00199] A solução aquosa assim preparada, compreendendo o catalisador de acordo com a invenção, é então submetida a uma etapa de

secagem na qual toda a água, exceto uma quantidade residual, é removida, partículas sólidas (grânulos) sendo formados ao mesmo tempo. Métodos conhecidos são adequados para produzir os grânulos da solução aquosa. Em princípio, ambos métodos contínuos e métodos descontínuos são adequados. Métodos contínuos são preferidos, especialmente processos de granulação em leito fluidizado ou por secagem por pulverização.

[00200] Especialmente adequados são os processos de secagem por pulverização nos quais a solução de ingrediente ativo é pulverizada para dentro de uma câmara com ar quente circulante. A atomização da solução é realizada e.g. usando bocais unitários ou binários ou é conduzida pelo efeito giratório de um disco rapidamente rotativo. Com o propósito de aumentar o tamanho de partícula, o processo de secagem por pulverização pode ser combinado com uma aglomeração adicional das partículas líquidas com núcleos sólidos em um leito fluidizado que forma uma parte integral da câmara (denominada pulverização de fluido). As partículas finas ($<100\ \mu\text{m}$) obtidas por um processo de secagem por pulverização convencional podem, se necessário após-serem separadas do fluxo de gás de exaustão, serem alimentadas como núcleos, sem tratamento adicional, diretamente para dentro do cone de atomização do atomizador do secador por pulverização para ao propósito de aglomeração com as gotículas líquidas do ingrediente ativo.

[00201] Durante a etapa de granulação, a água pode ser rapidamente removida das soluções compreendendo o catalisador de acordo com a invenção, aglutinante e outros aditivos. É expressamente intencionado que ocorra a aglomeração das gotículas formando no cone de atomização, ou a aglomeração das gotículas com as partículas sólidas.

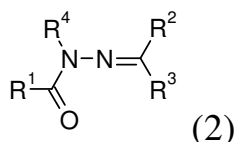
[00202] b) O catalisador de acordo com a invenção é seco em uma etapa separada antes da granulação da massa fundida e, se necessário, moído a seco em um moinho de modo que todas as partículas sólidas tenham um tamanho de $< 50\ \mu\text{m}$. A secagem é realizada em um aparelho costumeiro para

o propósito, por exemplo, em um secador de palhetas, cabine a vácuo ou secador por congelamento.

[00203] Outras formas de produto da presente invenção incluem formas de produto especificamente desenvolvidas para limpeza institucional e industrial, por exemplo soluções líquidas do catalisador em água ou solventes orgânicos ou formas sólidas, por exemplo, pós ou grânulos que podem ser dosados em uma etapa de alvejamento separada da aplicação de limpeza.

[00204] Alguns dos ligantes definidos acima são novos e também são um objeto de estudo da presente invenção.

[00205] Um composto de fórmula (2)

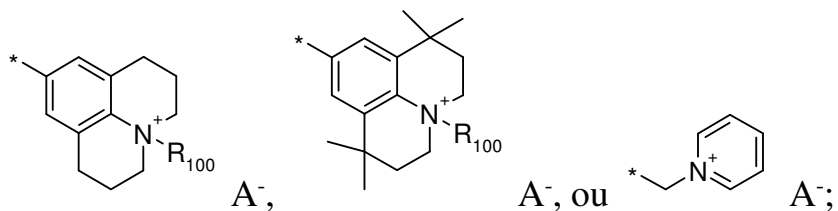


em que

R_1 é $-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3 \text{A}^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons $-\text{N}(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3^+ \text{A}^-$ em que os

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A^- é um ânion, ou

R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



* é o ponto de ligação;

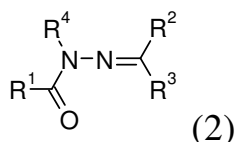
R_4 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila, fenila ou

naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R_2 e R_3 independentemente um do outro denotam hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila substituídas ou não-substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída; ou

R_2 e R_3 , juntos com o átomo de carbono alquilideno ligando-os, formam um anel de 5, 6, 7, 8 ou 9 membros substituído ou não-substituído que pode conter outros heteroátomos.

[00206] Preferido é um composto de fórmula (2)

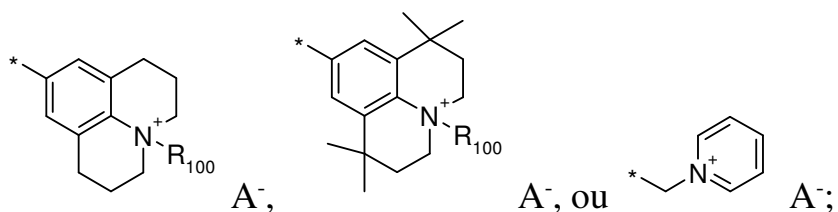


em que

R_1 é fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons $-N(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3^+ A^-$ em que os

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A^- é um ânion, ou

R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



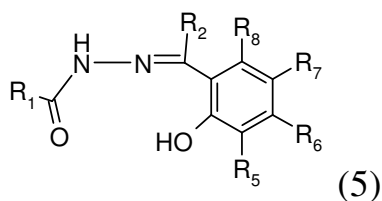
R_4 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 -

C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R₂ e R₃ independentemente um do outro denotam hidrogênio, C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila substituídas ou não-substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída; ou

R₂ e R₃, juntos com o átomo de carbono alquilideno ligando-os, formam um anel de 5, 6, 7, 8 ou 9 membros substituído ou não-substituído que pode conter outros heteroátomos.

[00207] Por exemplo um composto que é de fórmula (5)

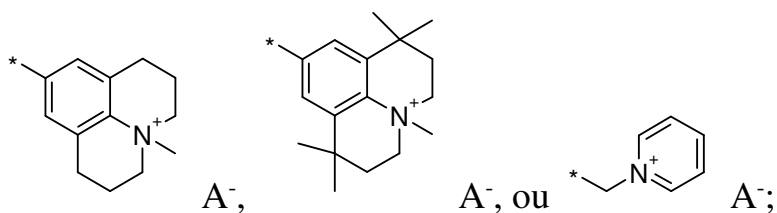


em que

R₁ é fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons -N(R₁₀₀R'₁₀₀R''₁₀₀)₃⁺ A⁻ em que os

R₁₀₀, R'₁₀₀, R''₁₀₀ independentemente são hidrogênio, C₁-C₁₈alquila ou fenila, ou dois de R₁₀₀, R'₁₀₀, R''₁₀₀ juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A⁻ é um ânion, ou

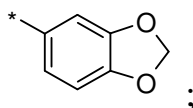
R₁ junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



* é o ponto de ligação;

R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroalquila não-substituídas ou substituídas, arila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroalquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída; $-OR_{100}$, $-NR_{100}R'_{100}$, halogênio ou um grupo



ou independentemente têm o significado como definido para R_1 ;

ou

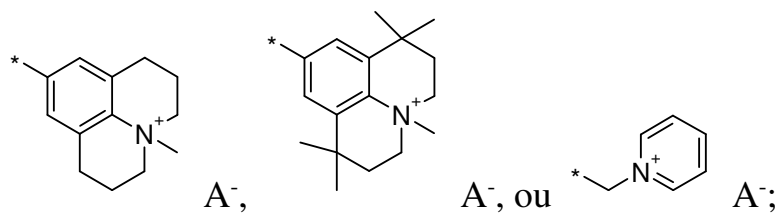
R_5 e R_6 , R_6 e R_7 or R_7 e R_8 , estão ligados juntos para formarem 1, 2, 3 ou 4 anéis carbocíclicos ou heterocíclicos, que podem estar não interrompidos ou interrompidos com um ou mais $-O-$, $-S-$ ou $-NR_9-$ e/ou que podem estar adicionalmente fusionados com outros anéis aromáticos e/ou que podem estar substituídos com um ou mais grupos C_1 - C_6 alquila.

[00208] Preferido é um composto no qual

R_1 é fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons $-N(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3^+ A^-$ em que os

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A^- é F^- , Cl^- , Br^- ou I^- , ou

R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



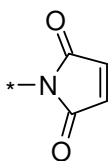
* é o ponto de ligação;

R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 fenil-alquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila não-substituídas, halogênio;

R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroalquila não-substituídas ou substituídas;

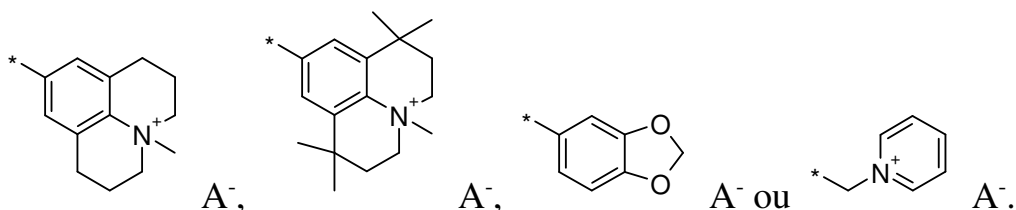
ou $-\text{OR}_{100}$, $-\text{NHR}_{100}$, $-\text{NR}_{100}\text{R}'_{100}$, halogênio;

ou fenila substituída com 1 a 5 grupos de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}_{100}$, $-\text{COOR}_{100}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{100}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{R}_{100}$, $-\text{CF}_3$, F , Cl , Br , I , $-\text{OR}_{100}$, $-\text{N}(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3^+ \text{A}^-$ e



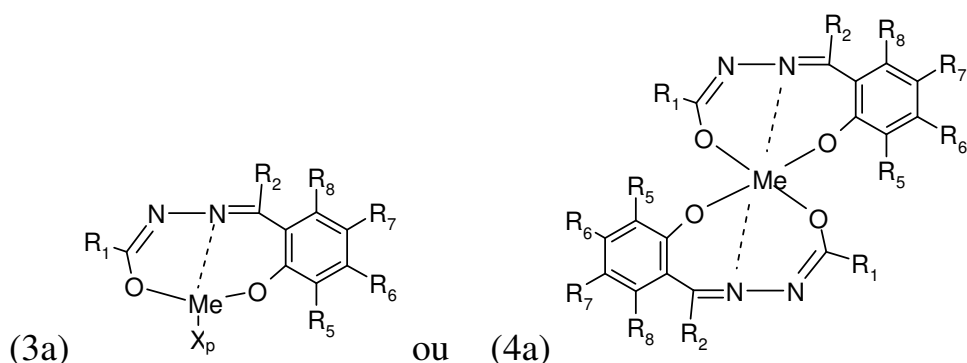
em que R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, * é o ponto de ligação e A^- é como definido acima; ou

R_5 , R_6 , R_7 e R_8 juntos com o substituinte de retirada de elétrons são independentemente um grupo



[00209] Preferivelmente R_1 é fenila substituída com 1 a 3 substituintes de retirada de elétrons $-\text{N}(\text{R}_{100})_3^+ \text{A}^-$, mais preferivelmente com 1 ou 2 e muito mais preferivelmente com 1.

[00210] Ainda um outro aspecto da invenção é um composto complexo de fórmula (3a) ou (4a)



em que

Me é manganês nos estados de oxidação II-V ou ferro nos estados de oxidação I a IV;

X é CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{28}\text{COO}^-$, R_{28}O^- ;

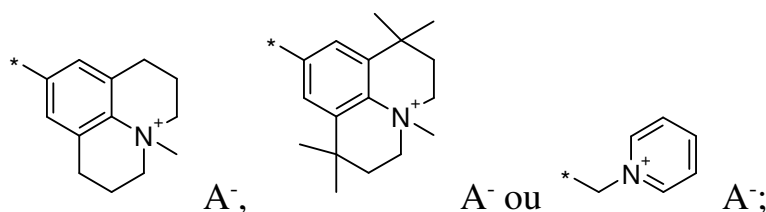
R_{28} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila substituída ou não-substituída;

p é um número inteiro de 1 a 4;

R_1 é $-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3 \text{A}^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons $-\text{N}(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3^+ \text{A}^-$ em que os

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A^- é F^- , Cl^- , Br^- ou I, ou

R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo

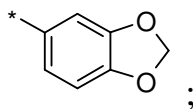


* é o ponto de ligação;

R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 -

C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, arila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R₅, R₆, R₇ e R₈ independentemente uns dos outros são hidrogênio, C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída; -OR₁₀₀, -NR₁₀₀R'₁₀₀, halogênio ou um grupo

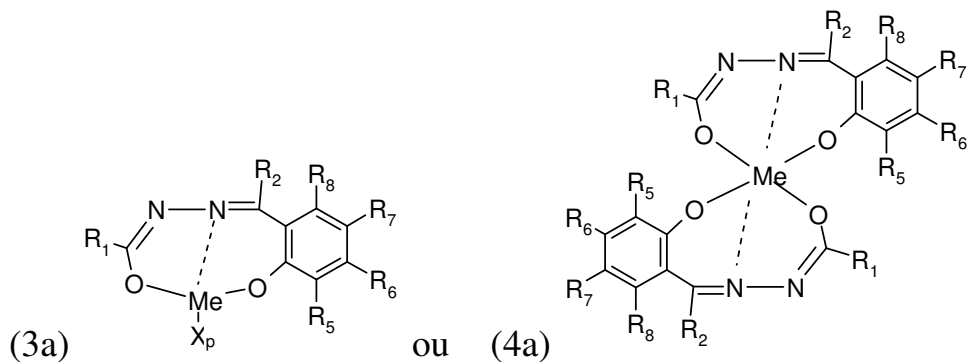


ou independentemente têm o significado como definido para R₁;

ou

R₅ e R₆, R₆ e R₇ ou R₇ e R₈, estão ligados juntos para formarem 1, 2, 3 ou 4 anéis carbocíclicos ou heterocíclicos, que podem estar não interrompidos ou interrompidos com um ou mais -O-, -S- ou -NR₉- e/ou que podem estar adicionalmente fusionados com outros anéis aromáticos e/ou que podem estar substituídos com um ou mais grupos C₁-C₆alquila.

[00211] Ainda um outro aspecto da invenção é um composto complexo de fórmula (3a) ou (4a)



em que

Me é manganês nos estados de oxidação II-V ou ferro nos estados de oxidação I a IV;

X é CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{28}\text{COO}^-$, R_{28}O^- ;

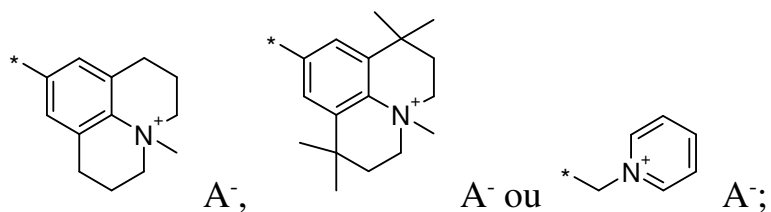
R_{28} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila substituída ou não-substituída;

p é um número inteiro de 1 a 4;

R_1 é fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons $-\text{N}(\text{R}_{100}\text{R}'_{100}\text{R}''_{100})_3^+ \text{A}^-$ em que os

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; e A^- é F^- , Cl^- , Br^- ou I^- , ou

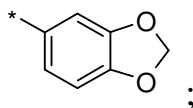
R_1 junto com o substituinte de retirada de elétrons é um grupo



* é o ponto de ligação;

R_2 denota hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, arila substituída ou não-substituída, ou heteroarila substituída ou não-substituída;

R_5 , R_6 , R_7 e R_8 independentemente uns dos outros são hidrogênio, C_1 - C_{28} alquila, C_2 - C_{28} alquenila, C_2 - C_{22} alquinila, C_3 - C_{12} ciclo-alquila, C_3 - C_{12} ciclo-alquenila, C_7 - C_9 aralquila, C_3 - C_{20} heteroalquila, C_3 - C_{12} ciclo-heteroalquila, C_5 - C_{16} heteroaralquila não-substituídas ou substituídas, fenila ou naftila substituída ou não-substituída; $-\text{OR}_{100}$, $-\text{NR}_{100}\text{R}'_{100}$, halogênio ou um grupo



ou independentemente têm o significado como definido para R_1 ;

ou

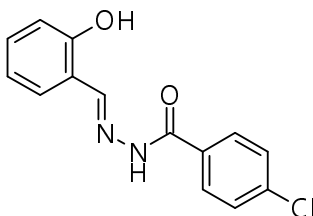
R_5 e R_6 , R_6 e R_7 ou R_7 e R_8 , estão ligados juntos para formarem 1, 2, 3 ou 4 anéis carbocíclicos ou heterocíclicos, que podem estar não interrompidos ou interrompidos com um ou mais -O-, -S- ou -NR₉- e/ou que podem estar adicionalmente fusionados com outros anéis aromáticos e/ou que podem estar substituídos com um ou mais grupos C₁-C₆alquila.

[00212] Todas as definições e preferências dadas acima aplicam-se onde aplicável igualmente para todos os aspectos da invenção.

[00213] Os seguintes exemplos ilustram a invenção.

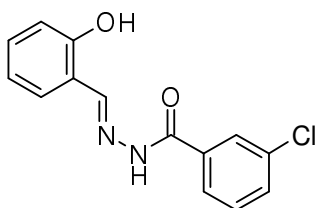
[00214] Partes e percentagens referem-se a peso, salvo indicação em contrário. Temperaturas são em graus Celsius, salvo indicação em contrário.

Exemplo de Síntese 1: Preparação de:



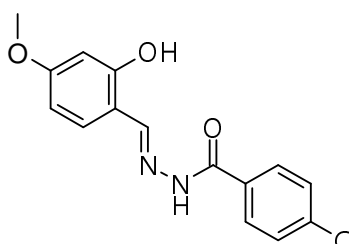
isômeros E/Z e formas tautoméricas · L1

[00215] Uma mistura de 3,48 g de 4-cloro-benzo-hidrazida e 2,47 g de salicilaldeído em 80 mL de etanol é aquecida para 50°C. Após-agitação por 30 minutos nesta temperatura 1 mL de ácido clorídrico concentrado é adicionado. A suspensão amarela pálida resultante é agitada por 16 horas, então filtrada e o resíduo é lavado com quantidades pequenas de etanol. Após-secagem a 60°C no vácuo 4,18 g o produto desejado como um pó bege pálido é obtido. Ponto de fusão: 223°C.

Exemplo de Síntese 2: Preparação de:

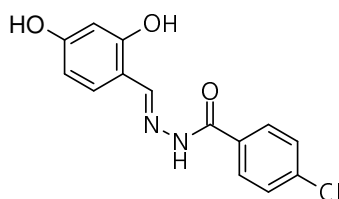
isômeros E/Z e formas tautoméricas L2

[00216] 1,15 g de 3-cloro-benzo-hidrazida são suspensos em 35 mL de etanol e agitados na temperatura ambiente por 10 minutos. Após-adição de 0,93 g de salicilaldeído e 1 mL de ácido clorídrico concentrado a solução amarela resultante é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. Um precipitado incolor é filtrado, lavado com 10 mL de água e seco a 100°C no vácuo dando 1,39 g o produto desejado como um pó incolor. Ponto de fusão: 201,8°C.

Exemplo de Síntese 3: Preparação de:

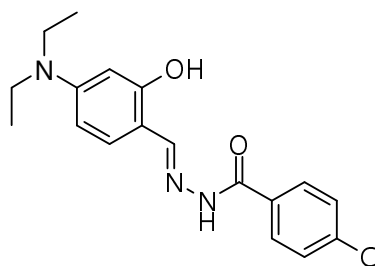
isômeros E/Z e formas tautoméricas L3

[00217] Em uma mistura de 0,44 g de 4-cloro-benzo-hidrazida e 0,39 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído em 35 mL de etanol é adicionado 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado. Imediatamente é formada uma suspensão amarela que é agitada na temperatura ambiente por 16 horas. Após-filtração um pó amarelo pálido que é lavado com 5 mL de etanol e seco a 70°C em vácuo, é obtido 0,60 g do produto desejado. Ponto de fusão: 196,9°C.

Exemplo de Síntese 4: Preparação de:

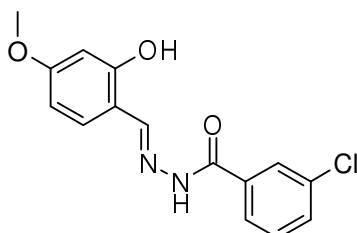
isômeros E/Z e formas tautoméricas L4

[00218] Em uma mistura de 0,44 g de 4-cloro-benzo-hidrazida e 0,39 g de 2,4-di-hidróxi-benzaldeído em 35 mL de etanol é adicionado 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado. Imediatamente é formada uma solução marrom-avermelhada que é agitada na temperatura ambiente por 16 horas. Após filtração um pó bege é lavado com 5 mL de água e seco a 70°C em vácuo, é obtido 0,17 g do produto desejado. Ponto de fusão: 280°C.

Exemplo de Síntese 5: Preparação de:

isômeros E/Z e formas tautoméricas L5

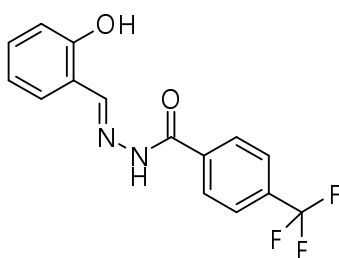
[00219] Em uma mistura de 0,44 g de 4-cloro-benzo-hidrazida em 35 mL de etanol 0,49 g de 4-dietil-amino-2-hidróxi-benzaldeído é adicionado em gotas. Após a adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado é formada uma solução marrom que é agitada na temperatura ambiente por 16 horas. Um precipitado amarronzado é filtrado, lavado com 5 mL de água e seco a 70°C em vácuo dando 0,70 g do produto desejado. Ponto de fusão: 210°C.

Exemplo de Síntese 6: Preparação de:

isômeros E/Z e formas tautoméricas L6

[00220] Em uma mistura de 0,44 g de 3-cloro-benzo-hidrazida em 35 mL de etanol 0,39 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído é adicionado em gotas. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado é formada uma solução amarela que é agitada na temperatura ambiente por 16 horas. Um precipitado amarelo pálido é então filtrado, o qual é lavado com 5 mL de água e seco a 70°C em vácuo dando 0,38 g do produto desejado. Ponto de fusão: 181,3°C.

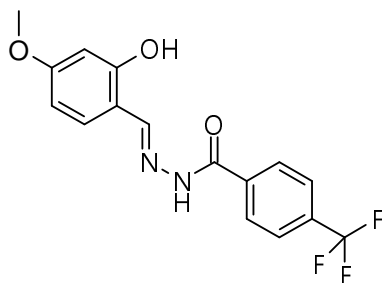
Exemplo de Síntese 7: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas L7

[00221] Em uma mistura de 0,52 g de 4-trifluoro-metil-benzo-hidrazida em 15 mL de etanol 0,31 g de salicilaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente. É formada imediatamente uma suspensão incolor. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado a suspensão é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 5 mL de etanol e seco no vácuo a 50°C dando 0,20 g do produto desejado como um pó incolor. Ponto de fusão: 230,6°C.

Exemplo de Síntese 8: Preparação de:

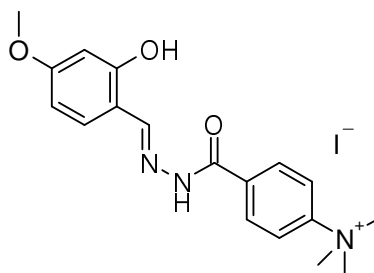


isômeros E/Z e formas tautoméricas L8

[00222] Em uma mistura de 0,52 g de 4-trifluoro-metil-benzo-hidrazida em 15 mL de etanol 0,39 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído é

adicionado em gotas na temperatura ambiente. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado é formada uma suspensão amarela que é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 5 mL de etanol e seco no vácuo a 50°C dando 0,51 g do produto desejado como um pó amarelo. Ponto de fusão: 200°C (sob decomposição).

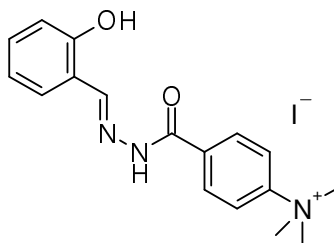
Exemplo de Síntese 9: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas L9

[00223] Em uma mistura de 0,39 g de iodeto de (4-hidrazino-carbonil-fenil)-trimetil-amônio em 35 mL de etanol 0,19 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente sob formação de uma suspensão incolor. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado é formada uma suspensão amarela que é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 5 mL de água e seco no vácuo a 70°C dando 0,17 g do produto desejado como um pó incolor. Ponto de fusão: 176,8°C.

Exemplo de Síntese 10: Preparação de:

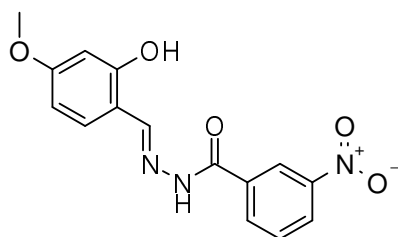


isômeros E/Z e formas tautoméricas L10

[00224] Em uma mistura de 0,39 g de iodeto de (4-hidrazino-carbonil-fenil)-trimetil-amônio em 35 mL de etanol 0,15 g de salicilaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente sob formação de uma

suspensão incolor. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado agitação é continuada por 16 horas na temperatura ambiente. Um precipitado incolor é então filtrado e seco no vácuo a 70°C dando 0,21 g do produto desejado como um pó incolor. Ponto de fusão: 170,4°C.

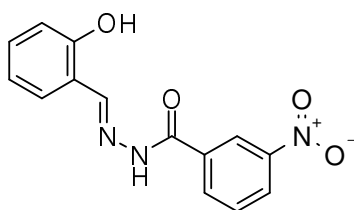
Exemplo de Síntese 11: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas L11

[00225] 0,46 g de 3-nitro-benzo-hidrazida é agitado por 10 min. em 35 mL de etanol. Então 0,39 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado é imediatamente formado um precipitado. A suspensão amarela é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 5 mL de água e seco no vácuo a 100°C dando 0,68 g do produto desejado como um sólido amarelo. Ponto de fusão: 253,7°C.

Exemplo de Síntese 12: Preparação de:

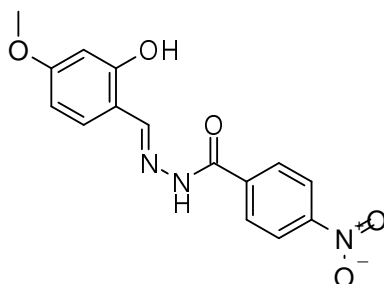


isômeros E/Z e formas tautoméricas L12

[00226] 1,39 g de 3-nitro-benzo-hidrazida são agitados por 30 min. em 35 mL de etanol. Então 0,93 g de salicilaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente. Após-adição de 1 mL de ácido clorídrico concentrado é formada uma suspensão amarela. A suspensão amarela é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 10 mL de água e seco no vácuo a 100°C dando 2,00 g do produto desejado como

um pó amarelado. Ponto de fusão: 243,7°C.

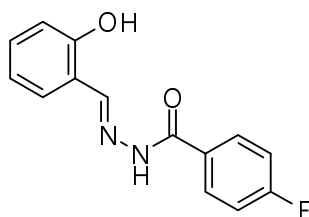
Exemplo de Síntese 13: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas L13

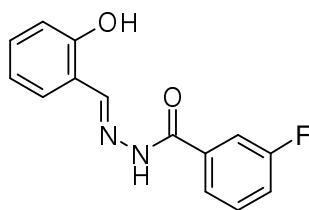
[00227] 0,46 g de 4-nitro-benzo-hidrazida é agitado por 10 minutos em 35 mL de etanol resultando em uma suspensão amarelada. Então 0,39 g de 2-hidróxi-4-metóxi-benzaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado a suspensão amarela é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado, lavado com 5 mL de água e seco no vácuo a 100°C dando 0,70 g do produto desejado como um pó amarelo escuro. Ponto de fusão: 214,8°C.

Exemplo de Síntese 14: Preparação de:



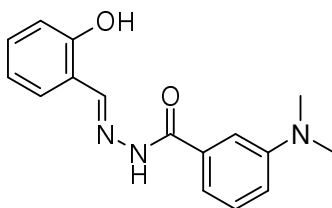
isômeros E/Z e formas tautoméricas L14

[00228] Uma mistura de 1,21 g de 4-fluoro-benzo-hidrazida e 0,95 g de salicilaldeído em 40 mL de etanol é aquecida para 60°C. Após-adição de 5 gotas de ácido acético concentrado a mistura é agitada por 1 hora na temperatura de refluxo. Após-esfriamento para temperatura ambiente um precipitado incolor é filtrado e seco a 60°C no vácuo dando 0,97 g do produto desejado como um pó incolor.

Exemplo de Síntese 15: Preparação de:

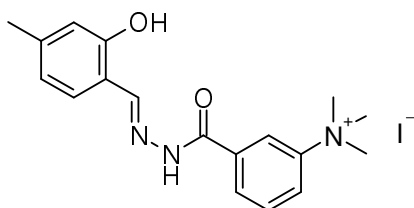
isômeros E/Z e formas tautoméricas L15

[00229] 0,99 g de 3-fluoro-benzo-hidrazida é dissolvido em 30 mL de etanol por agitação e aquecimento. Após-adição de 0,78 g de salicilaldeído e 5 gotas de ácido acético concentrado a solução amarelada resultante é agitada por 1 hora na temperatura de refluxo. Um precipitado incolor é filtrado, lavado com água e seco a 60°C no vácuo dando 1,01 g do produto desejado como um pó incolor.

Exemplo de Síntese 16: Preparação de:

isômeros E/Z e formas tautoméricas L116

[00230] 330 mg de 3-dimetil-benzo-hidrazida são dissolvidos em 6 mL de etanol por agitação. Após-adição de 225 mg de salicilaldeído e 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado a suspensão amarelada resultante é agitada por 4 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado e recristalizado em metanol. Após-secagem no vácuo a 25°C, 98 mg do produto desejado são isolados como um pó amarelo. Ponto de fusão: 192,6°C.

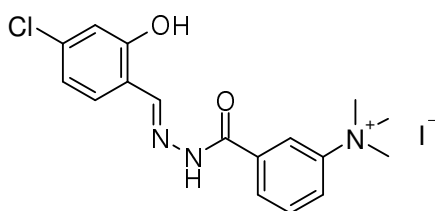
Exemplo de Síntese 17: Preparação de:

isômeros E/Z e formas tautoméricas L117

[00231] 134 mg de iodeto de (3-hidrazino-carbonil-fenil)-trimetil-

amônio são agitados por 10 minutos em 8 mL de etanol. Então 315 mg de 2-hidróxi-4-metil-benzaldeído são adicionados na temperatura ambiente. Após adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado a suspensão amarelada resultante é agitada por 0,5 hora na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado e seco no vácuo a 25°C, dando 285 mg do produto desejado como um pó amarelo. Ponto de fusão: 185,7°C.

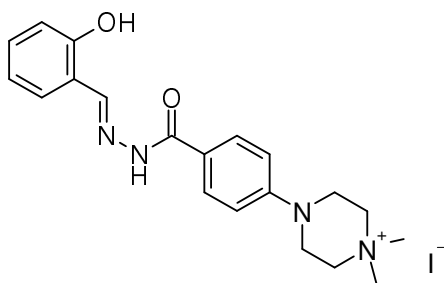
Exemplo de Síntese 18: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas L118

[00232] Em uma mistura de 248 mg de iodeto de (3-hidrazino-carbonil-fenil)-trimetil-amônio em 7,5 mL de etanol 121 mg de 4-cloro-2-hidróxi-benzaldeído são adicionados na temperatura ambiente sob formação de uma suspensão incolor. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado agitação é continuada por 16 horas na temperatura ambiente. Um precipitado amarelo é então filtrado e recristalizado em etanol. Após-secagem no vácuo a 25°C, são isolados 90 mg do produto desejado como um pó amarelo.

Exemplo de Síntese 19: Preparação de:

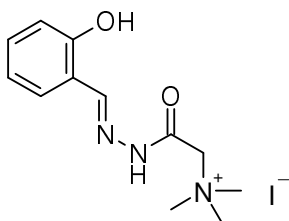


isômeros E/Z e formas tautoméricas L119

[00233] 61 mg de iodeto de 4-(4-hidrazino-carbonil-fenil)-1,1-dimetil-piperazin-1-io são agitados por 10 minutos em 5 mL de etanol. Então 20 mg de salicilaldeído são adicionados na temperatura ambiente. Após-adição de

0,5 mL ácido clorídrico concentrado a suspensão laranja resultante é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado e seco no vácuo a 25°C, dando 26 mg do produto desejado como um pó laranja.

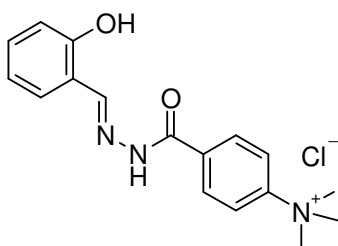
Exemplo de Síntese 20: Preparação de:



isômeros E/Z e formas tautoméricas ; L120

[00234] 250 mg de iodeto de hidrazino-carbonil-metil-trimetil-amônio são suspensos em 2,5 mL de etanol por agitação. Após-adição de 118 mg de salicilaldeído e 0,25 mL de ácido clorídrico concentrado a suspensão amarelada resultante é agitada por 16 horas na temperatura ambiente. O precipitado é então filtrado e lavado com etanol. Após-secagem no vácuo a 25°C, 270 mg o produto desejado são isolados como um pó amarelo.

Exemplo de Síntese 21: Preparação de:



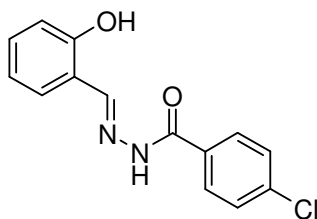
isômeros E/Z e formas tautoméricas L121

[00235] Em uma solução de 0,755 g de iodeto de (4-hidrazino-carbonil-fenil)-trimetil-amônio em 9 mL de etanol 0,245 mL de salicilaldeído é adicionado em gotas na temperatura ambiente. Após-adição de 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado agitação é continuada por 16 horas na temperatura ambiente. Um precipitado incolor é então filtrado e seco no vácuo a 30°C. Este sal de iodeto foi dissolvido em água passado em uma coluna empacotada DOWEX 1x8. Os eluatos aquosos combinados foram evaporados em vácuo para obter um sólido bege com rendimento de 20%.

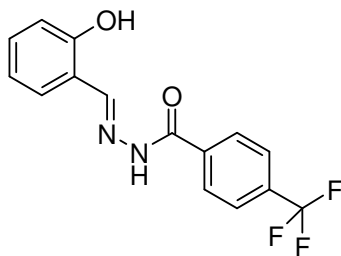
EXEMPLOS DE APLICAÇÃOExemplo de Aplicação 1: (Alvejamento por Peróxido de morina em solução)

[00236] Solução de catalisador 2,5 μM (complexo de cloreto de Mn(II) tetra-hidratado com o ligante 1:1 em questão em água ou metanol) é adicionada no tempo $t=0$ em uma solução de morina 160 μM em tampão carbonato 10 mM, pH 10 contendo 10 mmoles/L de peróxido de hidrogênio. A solução está localizada dentro de um vaso termostaticamente controlável, equipado com um agitador magnético, a 23°C. A extinção da solução é medida a 410 nm durante um período de 10 min. Os valores para a descoloração após 3 min. são indicados como percentagens.

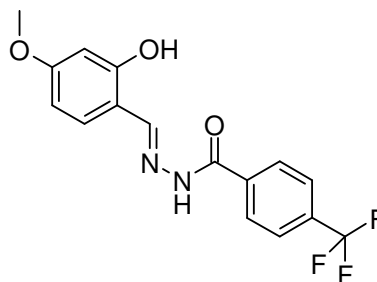
[00237] Os seguintes ligantes foram usados:



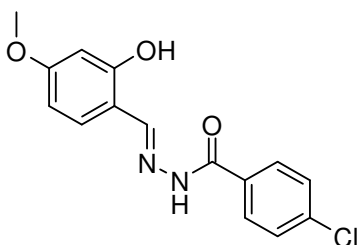
isômeros E/Z e formas tautoméricas L1,



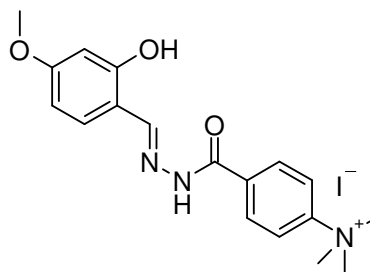
isômeros E/Z e formas tautoméricas L7,



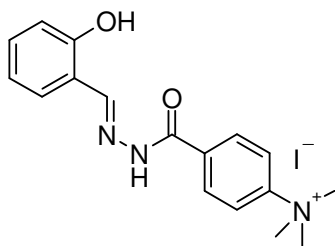
isômeros E/Z e formas tautoméricas L8,



isômeros E/Z e formas tautoméricas L3;

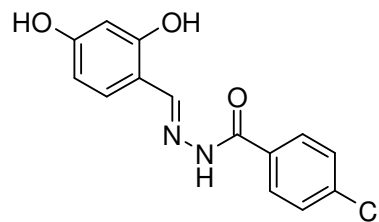


isômeros E/Z e formas tautoméricas L9,



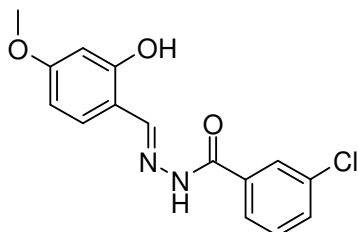
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L10,



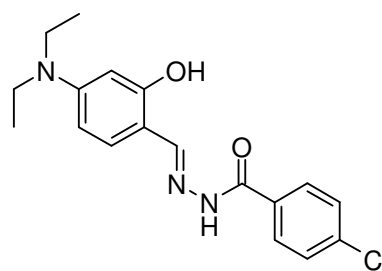
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L4,



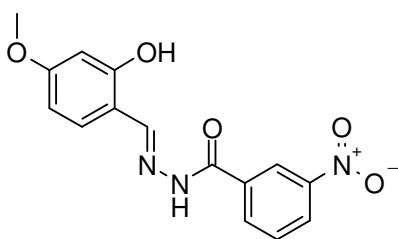
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L6,



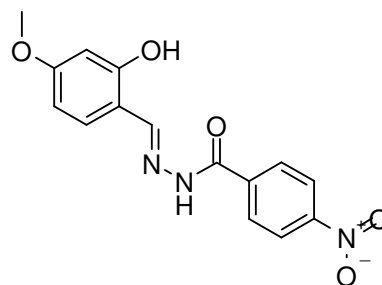
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L5,



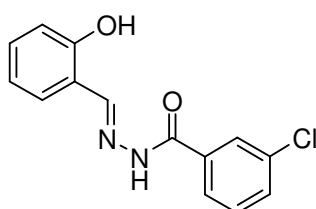
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L11,



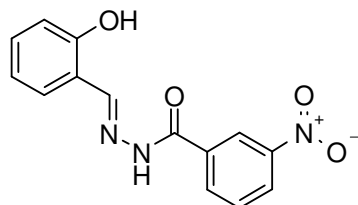
isômeros E/Z e formas tautoméricas

L13 e



isômeros E/Z e formas tautoméricas

L2,



isômeros E/Z e formas tautoméricas

L12.

Tabela 1

Ligante	Extinção da descoloração após-3 min (%)
L10	80
L9	85
L8	77
L1	81
L7	85
L3	80
L4	46
L6	84
L5	29
L11	82
L13	83
L2	84
Referência sem catalisador	3

[00238] A ação alvejante dos compostos de acordo com a invenção é de longe superior à referência de peróxido de hidrogênio 10 mM sozinho.

Exemplo de Aplicação 2: (Ação alvejante de peróxido em agentes de lavagem)

[00239] 7,5 g de tecido branco de algodão e 2,5 g de tecido de algodão manchado com chá são tratados em 80 ml de licor de lavagem. O licor contém um agente de lavagem padrão (ECE, 456 IEC) em uma concentração de 7,5 g/L. A concentração de peróxido de hidrogênio é 8,6 mmol/L. A concentração de catalisador (complexo de cloreto de Mn(II) tetra-hidratado com o ligante 1:1 em questão, preparado em solução metanólica com a adição de uma quantidade pequena de hidróxido de lítio) é 50 μ moles/L. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 30 minutos a 40°C. Para avaliar os resultados de alveamento, o aumento na luminosidade DY (diferença em luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente em diferença para os valores obtidos sem a adição de um catalisador. Um valor >0 indica atividade catalítica.

Tabela 2

Complexo de Mn com ligante 1:1	Aumento de DY no máximo de peróxido
L10	5,6
L9	6,0
L8	5,9
L1	5,2
L7	2,3
L3	3,9
L4	3,2
L13	4
L6	5,9
L5	3,8
L11	3,6
L1	3,7
L12	3

[00240] Como pode ser visto da Tabela 2 acima, os complexos de manganês exibem uma ação alvejante muito boa.

[00241] Os resultados da Tabela 2 mostram que aqueles complexos de manganês com ligantes possuindo um grupo de retirada de elétrons exibem desempenho de alveamento melhorado.

Exemplo de Aplicação 3 com ligantes não-complexados: (ação alvejante de peróxido em agentes de lavagem)

[00242] 22,4 g de tecido branco de algodão e 0,8 g de tecido de algodão manchado com chá BC01 ou tecido de algodão manchado com vinho vermelho EMPA114 são tratados em 150 ml de licor de lavagem. O licor contém um pó comercial para lavagem para o cuidado da cor em uma concentração de 4,5 g/L, e 0,83g/L de percarbonato de sódio (SPC). A concentração de catalisador ligante L10 em uma forma não complexada é 20 μ moles/L. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 40 minutos a 30°C. Para avaliar os resultados de alveijamento, o aumento na luminosidade DY (diferença de luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente. Quando mais alto o valor de ΔY , melhor o desempenho do alveijamento.

Tabela 3 ΔY de Ligante Acil-hidrazona com detergente contendo SPC

	BC01	EMPA114
Percarbonato sozinho	6,2	21,0
Percarbonato + L10	10,4	26,8

[00243] Como pode ser visto da Tabela 3 acima, o ligante L10 sozinho exibe uma ação alvejante muito boa.

Exemplo de Aplicação 4 com ligantes não-complexados: (atividade de alveijamento no máximo de ação de TAED em agentes de lavagem)

[00244] 22,4 g de tecido branco de algodão e 0,8 g de tecido de algodão machado com chá BC01 ou tecido de algodão manchado com vinho vermelho EMPA114 são tratados em 150 ml de licor de lavagem. O licor contém um pó comercial para lavagem para o cuidado da cor em uma concentração de 4,5 g/L, 0,83g/L de percarbonato de sódio (SPC) e 0,166g de Tetraacetil-etileno-diamina (TAED). A concentração de catalisador ligante L10 em uma forma não-complexada é de 20 μ moles/L. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 40 minutos a 30°C. Para avaliar os resultados de alveijamento, o aumento na

luminosidade DY (diferença de luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente. Quando mais alto o valor de ΔY , melhor o desempenho do alvejamento.

Tabela 4 ΔY de Ligante Acil-hidrazona com detergente contendo SPC/TAED

	BC01	EMPA114
SPC/TAED	9,1	24,9
SPC/TAED + L10	15,1	30,0

[00245] Como pode ser visto da Tabela 4 acima, o ligante L10 exibe uma ação alvejante muito boa, mesmo no máximo de um sistema de alvejamento SPC/TAED.

Exemplo de Aplicação 5 ligante não-complexado: (atividade de alvejamento com detergente padrão AATCC)

[00246] 22,4 g de tecido branco de algodão e 0,8 g de tecido de algodão manchado com chá BC01 são tratados em 150 ml de licor de lavagem. O licor contém detergente em pó padrão AATCC em uma concentração de 7,5g/L, 0,68g/L de percarbonato de sódio (SPC) e 0,151g Tetraacetil-etileno-diamina (TAED). A concentração de catalisador ligante L9 em uma forma não-complexada é de 20 μ moles/L. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 40 minutos a 40°C. Para avaliar os resultados de alvejamento, o aumento na luminosidade DY (diferença de luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente. Quando mais alto o valor de ΔY , melhor o desempenho do alvejamento.

Tabela 5 ΔY de Ligante Acil-hidrazona com detergente AATCC

	BC01
SPC/TAED	12,7
SPC + L9	14,8

[00247] Como pode ser visto da Tabela 5 acima, o ligante L9 exibe uma ação alvejante muito boa, que ultrapassa o desempenho do sistema alvejante padrão SPC/TAED.

Exemplo de Aplicação 6 ligante não-complexado: (atividade de alvejamento com aditivo alvejante líquido)

[00248] 48 g de tecido branco de algodão e 0,8 g de tecido de algodão

manchado com chá BC01 e 0,8g de tecido de algodão manchado com vinho vermelho EMPA114 ou 0,8g de tecido de algodão manchado com chá BC03 e manchado com morango BC06 são tratados em 250 ml de licor de lavagem. O licor contém um pó comercial para lavagem para o cuidado da cor em uma concentração de 4,5g/L, 2,4g/L de um aditivo comercial alvejante líquido (Vanish). As concentrações de catalisador ligante L10 em uma forma não-complexada são de 10 μ moles/L e 20 μ moles/L. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 40 minutos a 40°C. Para avaliar os resultados de alvejamento, o aumento na luminosidade DY (diferença de luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente. Quando mais alto o valor de ΔY , melhor o desempenho do alvejamento.

Tabela 6 Ligante Acil-hidrazona com detergente e aditivo alvejante

	BC01	EMPA114	BC03	BC06
Detergente	2,7	16,3	1,9	0,1
Detergente + Aditivo Alvejante	6,2	22,4	5,1	4,9
Detergente + Aditivo Alvejante + 10 μ moles/L L10	8,1	23,2	8,4	5,9
Detergente + Aditivo Alvejante + 20 μ moles/L L10	10,4	26,7	12,8	8,7

[00249] Como pode ser visto da Tabela 6 acima, o ligante L10 exibe uma ação alvejante muito boa também com aditivos alvejantes líquidos.

Exemplo de Aplicação 7 ligante não-complexado (incorporação de L10 em aditivo alvejante líquido)

[00250] 3,02 mmoles/L de L10 (contra-íon Cl^-) são incorporados em um aditivo comercial alvejante líquido. Este aditivo é aplicado em um experimento de alvejamento imediatamente, 1 dia, uma semana e um mês após a preparação, a armazenagem do aditivo alvejante na temperatura ambiente.

[00251] O processo de lavagem é como segue:

24,2 g de tecido branco de algodão e 0,8 g de tecido de algodão manchado com chá BC01 são tratados em 150 ml de licor de lavagem. O licor contém um pó comercial para lavagem para o cuidado da cor em uma concentração de 4,5g/L, 3,7g/L de aditivo comercial alvejante líquido

contendo a concentração de catalisador ligante L10 (contra-íon Cl^-) em uma forma não-complexada. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 40 minutos a 40°C. Para avaliar os resultados de alvejamento, o aumento na luminosidade DY (diferença de luminosidade de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente. Quando mais alto o valor de ΔY , melhor o desempenho do alvejamento.

Tabela 7 L10 contendo aditivo alvejante líquido, desempenho após-armazenagem (ΔY BC01)

	Imediatamente	1 dia	1 semana	1 mês
Aditivo Alvejante-L10	10,4	10,4	10,8	10,1

[00252] A aplicação do aditivo alvejante sem L10 leva a uma ΔY de 6,5.

[00253] Os resultados em Tabela 7 indicam nenhuma perda em atividade de alvejamento após um tempo de armazenagem de um mês.

[00254] Adicionalmente o teor de peróxido de hidrogênio no aditivo alvejante é determinado iodometricamente.

Tabela 8 concentração de peróxido de hidrogênio (mol/L) em aditivo alvejante contendo L10 após-armazenagem

	Imediatamente	1 dia	1 semana	1 mês
Aditivo Alvejante-L10	1,93	1,93	1,92	1,92

[00255] Tabela 8 indica que peróxido não é decomposto na presença de L10.

Exemplo de Aplicação 8 ligante não-complexado: (lavagem de louça)

[00256] Xícaras manchadas com chá são preparadas de acordo com o método IKW (“IKW-Arbeitskreis Maschinenspülmittel, Methoden zur Bestimmung der Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln (Partes A e B)”, SÖFW, 11+14, 1998). As xícaras manchadas com chá são cheias com uma solução tampão de carbonato (pH 9,6) contendo peróxido de hidrogênio 44 mM e catalisador 30 μM . Após-15 minutos a solução é removida, e as xícaras são lavadas com água. A remoção do depósito de chá é

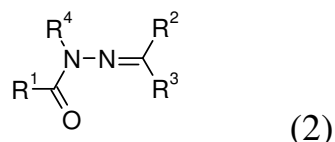
avaliada visualmente em uma escala de 0 (isto é, depósito muito intenso, não-modificado) a 10 (i.e. sem depósito). Uma classificação de 4,5 é observada nos experimentos sem catalisador.

Tabela 9

Catalisador (Ligante)	Classificação
Referência	4,5
Ligante 10	8
Ligante 121 de Exemplo de Síntese 21	7

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de pelo menos um composto, caracterizado pelo fato de ser como um catalisador para reações de oxidação, o pelo menos um composto sendo de fórmula (2)



em que

R₁ denota C₁-C₄alquila ou

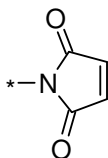
fenila, que estão substituídas com um ou mais substituintes de retirada de elétrons;

R₄ denota hidrogênio, e

R₂ e **R₃** independentemente um do outro denotam hidrogênio, ou C₁-C₂₈alquila, C₂-C₂₈alquenila, C₂-C₂₂alquinila, C₃-C₁₂ciclo-alquila, C₃-C₁₂ciclo-alquenila, C₇-C₉aralquila, C₃-C₂₀heteroalquila, C₃-C₁₂ciclo-heteroalquila, C₅-C₁₆heteroaralquila, fenila ou naftila, cada um dos quais é não-substituído ou substituído por hidroxila, halogênio ou C₁-C₄alcóxi; ou heteroarila não-substituída; ou

R₂ e **R₃**, juntos com o átomo de carbono alquilideno ligando-os, formam um anel de 5, 6, 7, 8 ou 9 membros substituído ou não-substituído que pode conter outros heteroátomos.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que **R₁** é -(CH₂)_k-N⁺(R₁₀₀R'₁₀₀R''₁₀₀)₃ A⁻, em que A⁻ é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons selecionados do grupo consistindo de -O-C(O)OR₁₀₀, -COOR₁₀₀, -C(O)N(R₁₀₀R'₁₀₀), -C(O)-R₁₀₀, -CN, -NO₂, -SO₃R₁₀₀, -CF₃, F, Cl, Br, I, -N(R₁₀₀R'₁₀₀R''₁₀₀)₃⁺ A⁻, -N(R₁₀₁R'₁₀₁) e



em que

R_{100} , R'_{100} , R''_{100} independentemente são hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila substituída ou não-substituída; ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio; * é o ponto de ligação e A^- é um ânion, e

R_{101} , R'_{101} independentemente são $-C(O)-R_{100}$, $-C(O)N(R_{100}R'_{100})$ ou $-C(O)OR_{100}$.

3. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

R_1 é $-(CH_2)_k-N^+(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3 A^-$, em que A^- é um ânion e k é um número de 1 a 4; ou fenila substituída com 1 a 5 substituintes de retirada de elétrons, $-N(R_{100}R'_{100}R''_{100})_3^+ A^-$,

em que R_{100} , R'_{100} , R''_{100} são independentemente hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila ou fenila, ou dois de R_{100} , R'_{100} , R''_{100} juntos com o átomo de nitrogênio no qual estão ligados formam um anel de 5 ou 6 membros que pode conter um outro átomo de nitrogênio, e A^- é um ânion.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos de fórmula (2) são usados como catalisadores juntos com peróxido ou uma substância formadora de peróxido, O_2 e/ou ar para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas; para a limpeza de superfícies duras, especialmente de superfícies de cozinha, azulejos ou ladrilhos; caracterizado pelo fato de ser para uso em composições para lavagem automática de louça, para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre material têxtil por oxigênio atmosférico, pelo qual o alveijamento é catalisado durante e/ou após o tratamento do material têxtil no licor de lavagem; para a prevenção de redeposição de corantes migratórios

durante a lavagem de material têxtil; para o uso soluções de lavagem e de limpeza tendo uma ação antibacteriana; como agentes de pré-tratamento para alveijamento de materiais têxteis; como catalisadores em reações de oxidação seletivas no contexto de síntese orgânica; para o tratamento de água residual; para o alveijamento no contexto de fabricação de papel; para esterilização; e para desinfecção de lente de contato.

5. Uso de acordo com a reivindicação 1, de compostos de fórmula (2) para o alveijamento de manchas ou de sujeira sobre materiais têxteis no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas e para a limpeza de superfícies duras, caracterizado pelo fato de compreender:

contatar um material têxtil ou material de superfície dura em um meio aquoso, com um composto de fórmula (2) e um peróxido ou uma substância formadora de peróxido ou O₂ e/ou ar.

6. Composição detergente, limpadora, desinfetante ou alvejante, caracterizada pelo fato de compreender:

I) de 0 a 50% em peso, baseado no peso total da composição,
A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-aniônico,

II) de 0 a 70% em peso, baseado no peso total da composição,
C) de pelo menos uma substância reforçadora,

III) de 1-99% em peso, baseado no peso total da composição,
D) de pelo menos um peróxido e/ou uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,

IV) E) pelo menos um composto de fórmula (2) como definido na reivindicação 1 em uma quantidade que, no licor, fornece uma concentração de 0,5 a 100 mg/Litro de licor, quando de 0,5 a 50 g/Litro de agente detergente, limpador, desinfetante ou alvejante são adicionados no licor,

V) de 0-20% em peso, baseado no peso total da composição, de pelo menos um outro aditivo, e

VI) água para 100% em peso, baseado no peso total da composição.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de ser como detergente, limpadora, desinfetante ou alvejante usada em um material têxtil ou um material de superfície dura.

8. Grânulo, caracterizado pelo fato de compreender:

f) de 1-99% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um composto de fórmula (2) como definido em reivindicação 1 e de pelo menos um peróxido,

g) de 1-99% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um aglutinante,

h) de 0-20% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um material de encapsulação,

i) de 0-20% em peso, baseado no peso total do grânulo, de pelo menos um outro aditivo e

j) de 0-20% em peso baseado no peso total do grânulo, de água.