



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 966**

51 Int. Cl.:
C07D 223/16 (2006.01)
C07D 245/06 (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00955879 .2**
86 Fecha de presentación : **25.08.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1210332**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.06.2002**

54 Título: **Componentes, composiciones y métodos de lavado de ropa que refuerzan el blanqueador.**

30 Prioridad: **27.08.1999 US 151173 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72 Inventor/es: **Dykstra, Robert, Richard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Componentes, composiciones y métodos de lavado de ropa que refuerzan el blanqueado.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a componentes de formulación tales como compuestos reforzadores del blanqueador de mayor estabilidad, a composiciones y métodos de lavado que utilizan compuestos reforzadores del blanqueador de mayor estabilidad. Más especialmente, esta invención se refiere a reforzadores del blanqueador de tipo imina cuaternaria y/o especies blanqueadoras de tipo oxaziridinio y a composiciones y métodos de lavado de ropa que utilizan reforzadores del blanqueador y/o especies blanqueadoras de tipo oxaziridinio.

Antecedentes de la invención

Últimamente los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno están adquiriendo cada vez mayor popularidad en los productos para el hogar y de aseo personal para facilitar la eliminación de manchas y suciedad. Los blanqueadores son especialmente deseables por sus propiedades de eliminación de manchas, limpieza de tejidos espesos, blanqueado e higienización. Los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno tienen especial aceptación en los productos para lavado de ropa como los detergentes, en los productos para lavavajillas y en los limpiadores de superficies duras. Los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno, sin embargo, presentan una eficacia algo limitada. Algunas de las desventajas frecuentemente observadas incluyen daños en el color de los tejidos y daños en las lavadoras de ropa. Además, los blanqueadores liberadores de oxígeno tienden a ser extremadamente dependientes de la temperatura. Así, cuanto más fría es la solución en la que se utilizan, menos eficaz es la acción de blanqueado. Las temperaturas superiores a 60°C son de forma típica necesarias para garantizar la eficacia de un agente blanqueador liberador de oxígeno en solución.

Para resolver el problema de la dependencia de la temperatura antes mencionada se ha desarrollado un tipo de compuestos conocidos como "activadores del blanqueador". Los activadores del blanqueador, de forma típica los compuestos acilo perhidrolizables que tienen un grupo saliente tal como oxibencenosulfonato, reaccionan con el grupo oxígeno activo, de forma típica peróxido de hidrógeno o su anión, para formar un oxidante peroxiácido más eficaz. Es el compuesto peroxiácido el que entonces oxida el material del sustrato sucio o manchado. Sin embargo, los activadores del blanqueador también dependen en cierta medida de la temperatura. Los activadores del blanqueador son más eficaces a temperaturas templadas del agua de entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 60°C. A temperaturas del agua inferiores a aproximadamente 40°C, el compuesto peroxiácido pierde parte de su eficacia blanqueadora.

Se han hecho intentos, como los descritos en las patentes US-5.360.568, US-5.360.569 y US-5.370.826, concedidas todas a Madison y col., para desarrollar un sistema blanqueador que sea eficaz en condiciones de temperatura del agua más bajas. Sin embargo, los reforzadores del blanqueador de tipo dihidroisoquinolinio descritos en estas referencias cuando se combinan con compuestos peroxigenados experimentan una descomposición no deseada, incluyendo la formación de un isoquinolinio aromático inactivo, que reduce la eficacia del reforzador.

A la luz de todo lo anterior, los investigadores han seguido buscando con empeño agentes reforzadores del blanqueador eficaces que no sufran descomposición.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de compuestos reforzadores del blanqueador eficaces y composiciones que contengan compuestos reforzadores del blanqueador que proporcionen un blanqueado eficaz incluso a temperaturas más bajas del agua y que proporcionen una mayor estabilidad frente a la descomposición del compuesto reforzador del blanqueador.

50 Sumario de la invención

Esta necesidad se satisface mediante la presente invención en la que se proporcionan compuestos reforzadores del blanqueador de efecto más prolongado, específicamente reforzadores del blanqueador y/o especies blanqueadoras. Los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención proporcionan una eficacia blanqueadora superior incluso a temperaturas del agua más bajas.

En una primera realización se proporciona una composición blanqueadora que comprende un compuesto reforzador del blanqueador junto con o sin una fuente de peroxígeno, en donde dicho compuesto reforzador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en: (a) un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en cationes de ariliminio, iones híbridos de ariliminio, poliiones de ariliminio que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos; (b) una especie blanqueadora seleccionada del grupo que consiste en cationes de oxaziridinio, iones híbridos de oxaziridinio, poliiones de oxaziridinio que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos y (c) mezclas de los mismos se proporciona en una primera realización.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un compuesto reforzador del blanqueador para el lavado de ropa catiónico o de ion híbrido.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para el lavado de un tejido que necesite ser lavado que comprende poner en contacto el tejido con una solución de lavado de ropa que tiene una composición blanqueadora según la presente invención como se describe en la presente memoria.

- Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto aditivo de lavado de ropa que comprende un compuesto reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en: (a) un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en cationes de ariliminio, iones híbridos de ariliminio, poliiones de ariliminio que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos; (b) una especie blanqueadora seleccionada del grupo que consiste en cationes de oxaziridinio, iones híbridos de oxaziridinio, poliiones de oxaziridinio que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos; y (c) mezclas de los mismos.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar: un compuesto reforzador del blanqueador que demuestre una mayor eficacia incluso en soluciones a una temperatura más baja evitando a la vez la aromatización no deseada; una composición blanqueadora que incluye un reforzador del blanqueador de tipo imina cuaternaria y/o una especie blanqueadora de tipo oxaziridinio; un método de lavado de un tejido utilizando un reforzador del blanqueador de tipo imina cuaternaria y/o una especie blanqueadora de tipo oxaziridinio; y un producto aditivo de lavado de ropa que tiene un reforzador del blanqueador de tipo imina cuaternaria y/o una especie blanqueadora de tipo oxaziridinio. Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán reconocidos por un experto en la técnica a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones incluidas.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente memoria se expresan en peso, salvo que se indique lo contrario.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe compuestos reforzadores del blanqueador ("reforzadores del blanqueador", "especies blanqueadoras" y mezclas de los mismos) novedosos, muy útiles y composiciones y métodos que utilizan estos novedosos compuestos reforzadores del blanqueador. Los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención proporcionan una mayor eficacia blanqueadora incluso en aplicaciones de temperatura más baja impidiendo a la vez la descomposición no deseada por aromatización, con lo cual se mejora el rendimiento. Los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención actúan conjuntamente con o sin, preferiblemente con, fuentes de blanqueador peroxigenado para proporcionar la mayor eficacia blanqueadora anteriormente mencionada y evitar la aromatización.

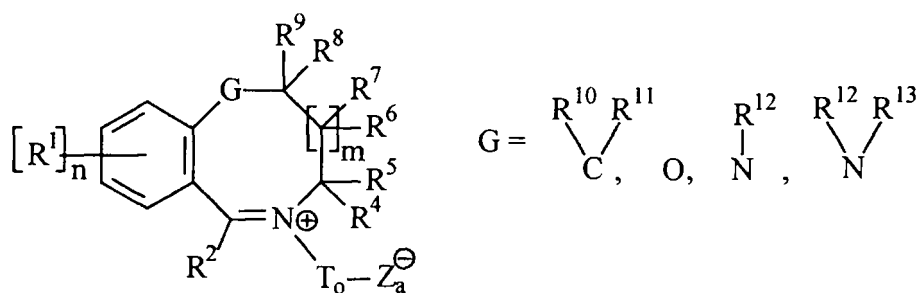
Definiciones

La expresión "fuente de peroxígeno" en la presente memoria significa materiales que generan compuestos peroxigenados y pueden incluir los propios compuestos peroxigenados. Los ejemplos incluyen, aunque no de forma limitativa, activadores del blanqueador, perácidos, percarbonatos, perboratos, peróxido de hidrógeno, compuestos reforzadores del blanqueador y/o especies blanqueadoras (es decir, oxaziridinos).

La expresión "compuestos peroxigenados" en la presente memoria incluye perácidos y peróxidos (es decir, peróxido de hidrógeno, alquilhidroperóxidos, etc.).

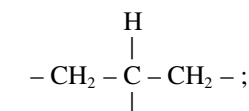
La expresión "perácido" en la presente memoria significa un peroxiácido tal como el ácido peroxycarboxílico y/o el ácido peroximonosulfúrico (nombre comercial OXONE) y sus sales.

Reforzadores del blanqueador: los reforzadores del blanqueador, preferiblemente los reforzadores del blanqueador de tipo imina cuaternaria, de la presente invención tienen las fórmulas [II]:

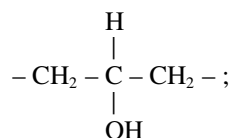


[II]

en donde: m es 0 ó 1 y n es un número entero de 0 a 4; cada R¹ se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi y dos sustituyentes R¹ adyacentes cualquiera que puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R² puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; Z⁻ seleccionados del grupo que consiste en -CO₂⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -SO₂⁻ y -OSO₂⁻ y a es 1 ó 2; T₀ se selecciona del grupo que consiste en: (1) -(CH(R¹⁴))- o -(C(R¹⁴)₂)- en donde R¹⁴ se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C₁-C₈; (2) -CH₂(C₆H₄)-;



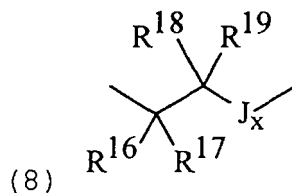
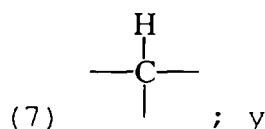
(3)



(4)

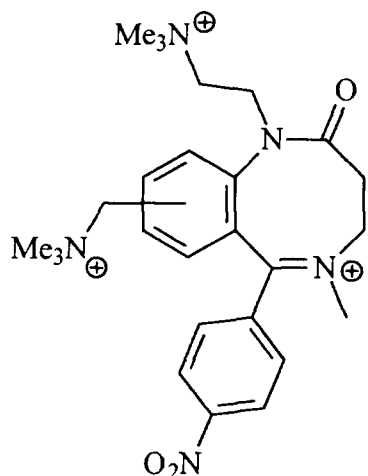
(5) -(CH₂)_d(E)(CH₂)_f- en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es -C(O)O-;

(6) -C(O)NR¹⁵- en donde R¹⁵ es H o alquilo C₁-C₄;

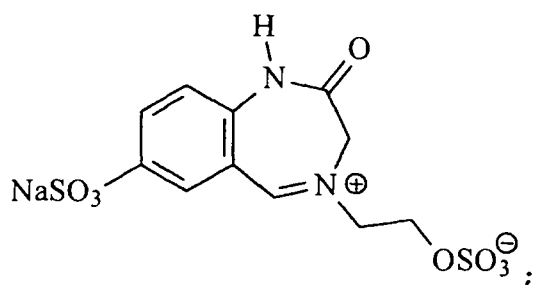


(8)

en donde x es de 0 a 3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en -CR²⁰R²¹-, -CR²⁰R²¹CR²²R²³- y -CR²⁰R²¹CR²²R²³CR²⁴R²⁵-; R¹⁶-R²⁵ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilo y grupos amida C₁-C₁₈; R⁴-R¹¹ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilo, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilo, aralquilo, cicloalquilo y anillos heterocíclicos C₁-C₁₂ lineales o ramificados y R¹² y R¹³ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilo, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilo, aralquilo, cicloalquilo y anillos heterocíclicos C₁-C₁₂ lineales o ramificados; siempre que cualquier R¹-R¹³ pueda unirse con cualquier otro R¹-R¹³ para formar parte de un anillo común; cualquier R⁴-R¹¹ geminal pueda combinarse para formar un carbonilo como en los siguientes ejemplos, en los cuales R⁸-R⁹ se combinan para formar un carbonilo:



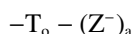
y



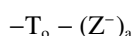
ES 2 265 966 T3

cualquier R^4-R^{13} adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes R^4-R^7 , R^6-R^9 o R^8-R^{13} pueda combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido.

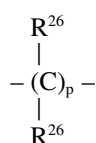
- Los reforzadores del blanqueador preferidos incluyen, aunque no de forma limitativa: (1) cationes de ariliminio de fórmula [I] en donde R^2 es H o metilo y R^3 es H o alquilo C_1-C_{14} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; (2) iones híbridos de ariliminio de fórmula [II] en donde R^2 es H o metilo y R^3 tiene la fórmula:



- en donde Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ o $-OSO_3^-$ y a es 1; (3) cationes de ariliminio de fórmula [I] en donde R^3 se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C_1-C_{14} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o iones híbridos de ariliminio de fórmula [II] en donde R^3 es un radical representado por la fórmula:



en donde Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ o $-OSO_3^-$, a es 1 y T_o se selecciona del grupo que consiste en:



- en donde p es un número entero de 2 a 4, y R^{26} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; y (4) poliiones de ariliminio que tienen una carga negativa en donde R^2 es H, Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ o $-OSO_3^-$ y a es 2.

- Los reforzadores del blanqueador con anillos de 7 u 8 miembros, al contrario de los reforzadores del blanqueador con anillos de 6 miembros, no requieren una sustitución geminal para inhibir o prevenir la descomposición por aromatización. La reacción de aromatización (descomposición) de los reforzadores con anillos de 6 miembros es bien conocida en la técnica, como se ilustra, sin pretender imponer ninguna teoría, en Hanquet y col., *Tetrahedron* **1993**, 49, págs. 423-438. Los reforzadores del blanqueador con anillos de 7 u 8 miembros no pueden sufrir la aromatización inducida por bases y, por tanto, se evita cualquier pérdida por aromatización de moléculas convertidas asociadas al ciclo catalítico del sistema reforzador del blanqueador/especie blanqueadora. Los reforzadores del blanqueador con anillos de 7 u 8 miembros, sin pretender imponer ninguna teoría, pueden inhibir o evitar también la descomposición de los cationes, iones híbridos y poliiones a través de otras rutas de descomposición. Otros medios de descomposición incluyen, aunque no de forma limitativa, el ataque del compuesto reforzador del blanqueador y/o de la especie blanqueadora por nucleófilos, que incluye pero no de forma limitativa, el ataque por anión hidróxido, anión perhidróxido, anión carboxilato, anión percarboxilato y otros nucleófilos presentes en las condiciones de lavado.

- Los reforzadores del blanqueador de tipo imina cuaternaria de la presente invención actúan conjuntamente con la fuente de peroxígeno para proporcionar un sistema blanqueador más eficaz. Las fuentes de peroxígeno son bien conocidas en la técnica y la fuente de peroxígeno utilizada en la presente invención puede comprender cualquiera de estas fuentes bien conocidas, incluidos compuestos peroxigenados así como compuestos que en condiciones de uso por parte del consumidor proporcionan una cantidad eficaz de peroxígeno *in situ*. La fuente de peroxígeno puede incluir una fuente de peróxido de hidrógeno con o sin un activador del blanqueador, la formación *in situ* de un anión perácido mediante la reacción de una fuente de peróxido de hidrógeno y un activador del blanqueador, compuestos perácido preformado o mezclas de fuentes de peroxígeno adecuadas. Lógicamente, un experto en la técnica reconocerá que pueden utilizarse otras fuentes de peroxígeno sin por ello abandonar el ámbito de la invención.

- La fuente de peróxido de hidrógeno puede ser cualquier fuente de peróxido de hidrógeno adecuada y estar presente a unos niveles tales como los descritos en detalle en la patente US-5.576.282. Por ejemplo, la fuente de peróxido de hidrógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos.

- El activador del blanqueador puede seleccionarse del grupo que consiste en tetraacetililen-diamina, octanoiloxibenceno sulfonato sódico, nonanoiloxibenceno sulfonato sódico, decanoiloxibenceno sulfonato sódico, lauroiloxibenceno sulfonato sódico, (6-octanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido-caproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos.

- Los activadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en tetraacetililen-diamina (TAED), benzoil caprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, benzoiloxibencenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), benzoato de fenilo (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato (C_{10} -OBS), benzoil-valerolactama (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C_8 -OBS), ésteres perhidrolizables, 4-[N-(nonaoil) amino hexanoiloxi]-bencenosulfonato (NACA-OBS), sal sódica, un ejemplo del cual se describe en la patente US-5.523.434,

ES 2 265 966 T3

lauroiloxibencenosulfonato o dodecanoiloxibencenosulfonato (LOBS o C₁₂-OBS), 10-undecenoiloxibencenosulfonato (UDOBS o C₁₁-OBS con insaturación en la posición 10) y ácido decanoiloxibenzoico (DOBA) y mezclas de los mismos, con máxima preferencia benzoil caprolactama y benzoil valerolactama. Los activadores del blanqueador en el intervalo de pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 9,5 especialmente preferidos son aquellos seleccionados por tener un grupo saliente OBS o VL.

Otros activadores del blanqueador preferidos son los descritos en las patentes US-5.698.504, concedida a Christie y col. el 16 de diciembre de 1997; US-5.695.679, concedida a Christie y col. el 9 de diciembre de 1997; US-5.686.401, concedida a Willey y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.686.014, concedida a Hartshorn y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.405.412, concedida a Willey y col. el 11 de abril de 1995; US-5.405.413, concedida a Willey y col. el 11 de abril de 1995; US-5.130.045, concedida a Mitchel y col. el 14 de julio de 1992 y US-4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983 y las solicitudes de patente codependientes US-08/709.072 y US-08/064.564.

También pueden incluirse activadores del blanqueador cuaternarios sustituidos. Las composiciones detergentes presentes comprenden preferiblemente un activador del blanqueador cuaternario sustituido (QSBA) o un perácido cuaternario sustituido (QSP), más preferiblemente, el primero. Las estructuras QSBA preferidas también se describen en US-5.686.015, concedida a Willey y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.654.421, concedida a Taylor y col. el 5 de agosto de 1997; US-5.460.747, concedida a Gosselink y col. el 24 de octubre de 1995; US-5.584.888, concedida a Miracle y col. el 17 de diciembre de 1996; y US-5.578.136, concedida a Taylor y col. el 26 de noviembre de 1996.

Los activadores del blanqueador muy preferidos útiles en la presente invención son amida-sustituidos como se describe en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679 y US-5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria. Los ejemplos preferidos de estos activadores del blanqueador incluyen: (6-octanamidocaproil) oxibencenosulfonato, (6-nonanamidocaproil) oxibencenosulfonato, (6-decanamidocaproil) oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos.

Otros activadores útiles, descritos en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679, US-5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria, y US-4.966.723, concedida a Hodge y col. el 30 de octubre de 1990, incluyen activadores de tipo benzoxazina, tales como un anillo C₆H₄ con el que se encuentra condensado en las posiciones 1,2 un resto -C(O)OC(R¹)=N-.

Dependiendo del activador y de la aplicación en cuestión, pueden obtenerse buenos resultados de blanqueado con sistemas de blanqueado con un pH en uso de aproximadamente 6 a aproximadamente 13, preferiblemente de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 10,5. De forma típica se utilizan, por ejemplo, activadores con restos captadores de electrones para intervalos de pH casi neutros o subneutros. Para garantizar dicho pH se pueden usar álcalis y agentes tamponadores.

Los activadores de tipo acil lactama, como se describen en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679 y US-5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria, son muy útiles en la presente invención, especialmente las acil caprolactamas (ver, por ejemplo, WO 94-28102 A) y las acil valerolactamas (ver US-5.503.639, concedida a Willey y col. el 2 de abril de 1996).

El compuesto de perácido formado previamente en la presente invención es cualquier compuesto adecuado que sea estable y que en las condiciones de uso del consumidor proporcione una cantidad eficaz de anión perácido. Lógicamente los reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden usarse conjuntamente con un compuesto de perácido formado previamente seleccionado del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos y mezclas de los mismos, ejemplos de los cuales se describen en la patente US-5.576.282 concedida a Miracle y col.

Una clase de ácidos peroxicarboxílicos orgánicos adecuados tienen la fórmula general:



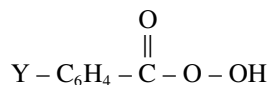
en donde R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono o un grupo fenilo o fenilo sustituido, e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, -C(O)OH o -C(O)OOH.

Los peroxiácidos orgánicos adecuados para su uso en la presente invención pueden contener uno o dos grupos peroxi y pueden ser alifáticos o aromáticos. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es alifático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



ES 2 265 966 T3

donde Y puede ser, por ejemplo, H, CH₃, CH₂Cl, C(O)OH o C(O)OOH; y n es un número entero de 0 a 20. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es aromático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



donde Y puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo, alquilhalógeno, halógeno, C(O)OH o C(O)OOH.

Los monoperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen alquil y aril peroxiácidos como:

- (i) ácido peroxibenzoico y ácido peroxibenzoico sustituido con anillo, es decir, ácido peroxi-a-naftoico, ácido monoperoxiftálico (sal de magnesio hexahidratada) y ácido *o*-carboxibenzamidoperoxihexanoico (sal sódica);
- (ii) ácidos alifático, alifático sustituido y arilalquil monoperoxiácidos, p. ej., ácido peroxiláurico, ácido peroxi-esteárico, ácido N-nonanoil amino peroxi caproico (NAPCA), ácido N,N-(3-octilsuccinoil)amino peroxi caproico (SAPA) y ácido N,N-ftaloil amino peroxi caproico (PAP);
- (iii) amidoperoxiácidos, p. ej., monononilamida de ácido peroxi succínico (NAPSA) o de ácido peroxi adípico (NAPAA).

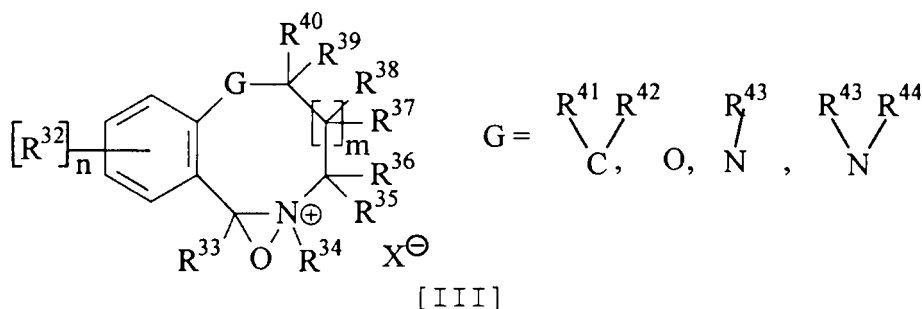
Los diperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen diperoxiácidos y aril diperoxiácidos como:

- (iv) ácido 1,12-diperoxi-dodecanodioico;
- (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;
- (vi) ácido diperoxi-brasílico, ácido diperoxi-sebácico y ácido diperoxi-softálico;
- (vii) ácido 2-decil diperoxi butano-1,4-dioico;
- (viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

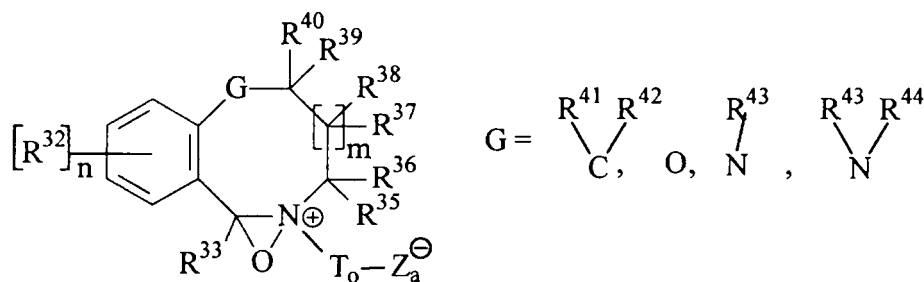
Dichos agentes blanqueadores se describen en las patentes US-4.483.781, concedida a Hartman el 20 de noviembre de 1984; US-4.634.551, concedida a Burns y col.; la solicitud EP-0.133.354, de Banks y col. publicada el 20 de febrero de 1985 y la patente US-4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983. Las fuentes también incluyen el ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico como se describe en detalle en la patente US-4.634.551, concedida el 6 de enero de 1987 a Burns y col. También se pueden utilizar compuestos de tipo persulfato como, por ejemplo, OXONE, fabricado comercialmente por E.I. DuPont de Nemours of Wilmington, DE, como una fuente adecuada de ácido peroxi monosulfúrico.

Un activador del blanqueador en la presente invención es cualquier compuesto que cuando se utiliza junto con una fuente de peróxido de hidrógeno produce *in situ* el perácido correspondiente al activador del blanqueador. Diferentes ejemplos no limitativos de activadores se describen en detalle en las patentes US-5.576.282, US-4.915.854 y US-4.412.934 (ver también US-4.634.551 para otros blanqueadores y activadores típicos útiles en la presente invención).

El reforzador del blanqueador de tipo imina cuaternaria de la presente invención actúa conjuntamente con una fuente de peróxígeno para aumentar la eficacia blanqueadora. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el reforzador del blanqueador reacciona con la fuente de peróxígeno para formar una especie blanqueadora más activa, un compuesto de oxaziridinio cuaternario. Los compuestos de oxaziridinio tienen una mayor actividad a temperaturas más bajas que el compuesto peroxigenado. El compuesto de oxaziridinio está representado por las fórmulas [III] y [IV]:

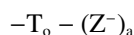


y

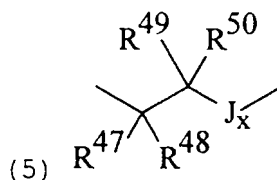


[IV]

en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^{32} se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi y los dos sustituyentes R^{32} adyacentes puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^{33} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; R^{34} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico y un radical representado por la fórmula:



donde Z^- está covalentemente unido a T_o , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_o se selecciona del grupo que consiste en: (1) $-(\text{CH}(R^{45}))_n-$ o $-(\text{C}(R^{45})_2)_n-$ en donde R^{45} se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C_1-C_8 ; (2) $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_d-$; (3) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; (4) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{46}-$ en donde R^{46} es H o alquilo C_1-C_4 ; y

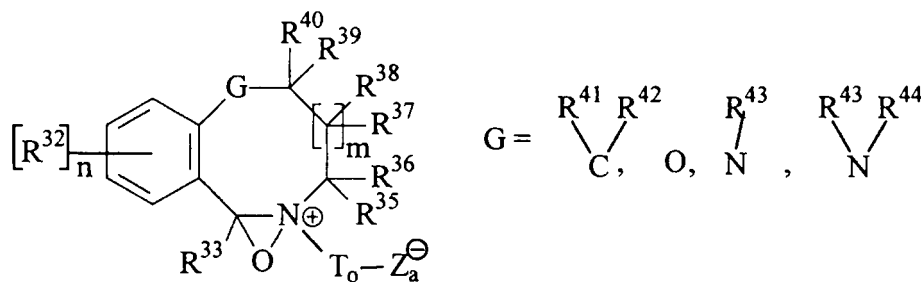


en donde x es de 0 a 3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}-$, $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}-$ y $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}\text{CR}^{55}\text{R}^{56}-$; $R^{47}-R^{56}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; $R^{32}-R^{42}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados y R^{43} y R^{44} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, siempre que además cualquier $R^{32}-R^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $R^{32}-R^{44}$ para formar parte de un anillo común; cualquier $R^{35}-R^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $R^{35}-R^{38}$, $R^{37}-R^{40}$, $R^{39}-R^{42}$ o R^{43} y R^{44} , cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido.

Además, $R^{32}-R^{56}$ de la especie blanqueadora de las fórmulas [III] y [IV] puede ser el mismo que R^1-R^{25} del reforzador del blanqueador de las fórmulas [I] y [II], respectivamente. Dichos compuestos de oxaziridinio pueden producirse a partir de la imina cuaternaria de la presente invención mediante las reacciones:

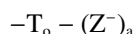

$$[R^{32}]_n \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} G \text{---} [R^{39}, R^{40}]_m \text{---} [R^{37}, R^{38}]_m \text{---} [R^{35}, R^{36}]_m \text{---} N^+(R^{33})(R^{34})O^- X^\ominus$$

[III]

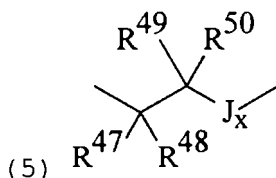


[IV]

en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^{32} se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi y los dos sustituyentes R^{32} adyacentes puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^{33} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, ciclalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; R^{34} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, ciclalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico y un radical representado por la fórmula:

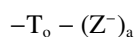


donde Z^- está covalentemente unido a T_o , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_o se selecciona del grupo que consiste en: (1) $-(\text{CH}(R^{45}))_-$ o $-(\text{C}(R^{45})_2)_-$ en donde R^{45} se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C_1-C_8 ; (2) $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_-$; (3) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; (4) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{46}-$ en donde R^{46} es H o alquilo C_1-C_4 ; y



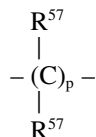
en donde x es de 0 a 3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}$, $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}$ y $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}\text{CR}^{55}\text{R}^{56}$; $\text{R}^{47}-\text{R}^{56}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; $\text{R}^{35}-\text{R}^{42}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados y R^{43} y R^{44} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, siempre que además cualquier $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ para formar parte de un anillo común; cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $\text{R}^{35}-\text{R}^{38}$, $\text{R}^{37}-\text{R}^{40}$, $\text{R}^{39}-\text{R}^{42}$ o R^{43} y R^{44} , cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido.

Las especies blanqueadoras preferidas incluyen, aunque no de forma limitativa: (1) cationes de oxaziridinio o iones híbridos de oxaziridinio en donde R^{34} se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{14} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o iones híbridos de oxaziridinio en donde R^{34} es un radical representado por la fórmula:

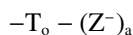


ES 2 265 966 T3

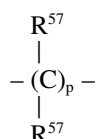
en donde Z^- es $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{OSO}_3^-$, a es 1 y T_0 se selecciona del grupo que consiste en:



en donde p es un número entero de 2 a 4, y R^{57} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; (2) poliiones de oxaziridinio que tienen una carga negativa en donde R^{33} es H y R^{34} se selecciona del grupo que consiste en un radical representado por la fórmula:

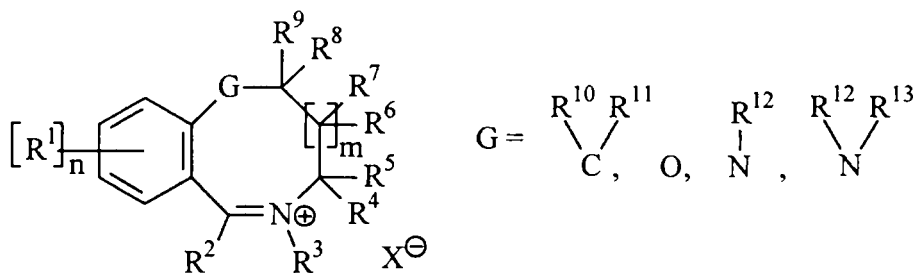


en donde Z^- es $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{OSO}_3^-$, a es 1 y T_0 se selecciona del grupo que consiste en:

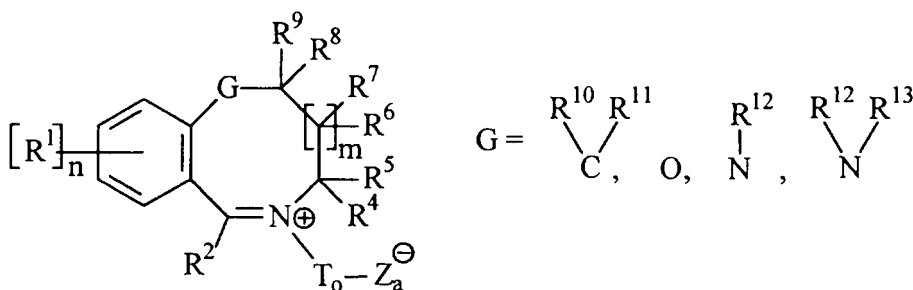


en donde p es un número entero de 2 a 4, y R^{57} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; y (3) poliiones de oxaziridinio que tienen una carga negativa en donde R^{33} es H, Z es $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{OSO}_3^-$ y a es 2.

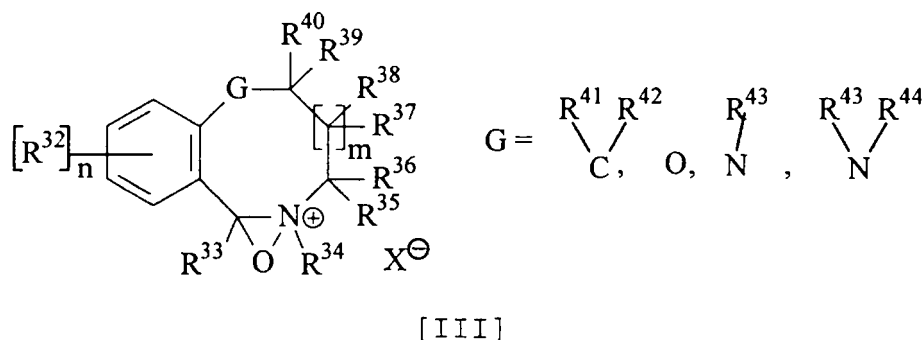
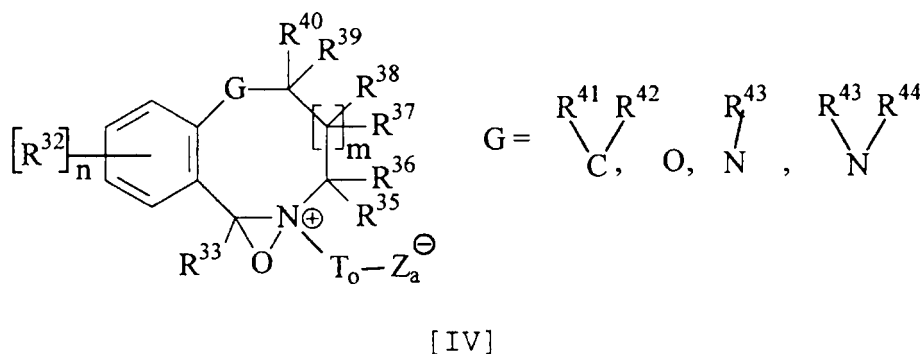
Según otro aspecto de la presente invención, se proporcionan reforzadores del blanqueador de lavado de ropa catiónicos o de ion híbrido. Dichos compuestos reforzadores del blanqueador se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en:



[I]

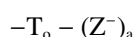


[II]

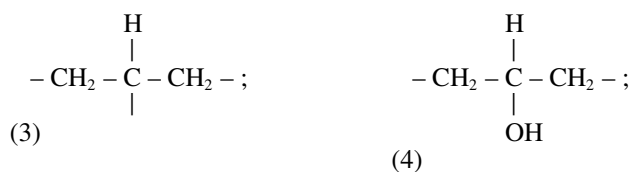
15 y 

30

y mezclas de los mismos, en donde R^{32} - R^{44} son los mismos que R^1 - R^{13} , respectivamente, en donde: m es 0 ó 1 y n es un número entero de 0 a 4; R^1 se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^1 adyacentes cualquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^2 puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, ciclalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; R^3 puede ser un radical sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, ciclalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico y un radical representado por la fórmula:



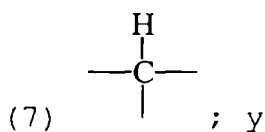
45 donde Z⁻ está covalentemente unido a T₀, y Z⁻ se selecciona del grupo que consiste en -CO₂⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -SO₂⁻ y -OSO₂⁻ y a es 1 ó 2; T₀ se selecciona del grupo que consiste en: (1) -(CH(R¹⁴))- o -(C(R¹⁴)₂)- en donde R¹⁴ se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C₁-C₈; (2) -CH₂(C₆H₄)-;



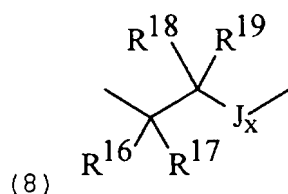
55

(5) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$;

(6) $-C(O)NR^{15}$ - en donde R^{15} es H o alquilo C_1 - C_4 ;



65



en donde x es de 0 a 3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}-$, $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}-$ y $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}\text{CR}^{24}\text{R}^{25}-$; $\text{R}^{16}-\text{R}^{25}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; R^4-R^{11} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados y R^{12} y R^{13} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados;

siempre que en el caso de la fórmula [I], cualquier R^1-R^{13} pueda unirse con cualquier otro R^1-R^{13} para formar parte de un anillo común; cualquier R^4-R^{11} geminal pueda combinarse para formar un carbonilo; cualquier R^4-R^{13} adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes R^4-R^7 , R^6-R^9 o R^8-R^{13} puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido; siempre que cuando $\text{G} = \text{NR}^{12}$ o $\text{G} = \text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, entonces R^1 o R^2 no es un radical arilo, y cuando $\text{G} = \text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ o $\text{G} = \text{O}$, entonces la carga neta de R^3 no es 0; y

siempre que, en el caso de la fórmula [II], cualquier $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ para formar parte de un anillo común; cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ geminal pueda combinarse para formar un carbonilo, cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $\text{R}^{35}-\text{R}^{38}$, $\text{R}^{37}-\text{R}^{40}$, $\text{R}^{39}-\text{R}^{44}$, cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido.

En otra realización de la presente invención se proporciona un método para lavar un tejido que requiere ser lavado. El método preferido comprende poner en contacto el tejido con una solución de lavado de ropa. El tejido puede comprender cualquier tejido capaz de ser lavado en condiciones normales de uso por parte del consumidor. La solución de lavado de ropa comprende una composición blanqueadora, como se describe en detalle en la presente memoria. Las temperaturas de agua preferiblemente son de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C o superiores. La relación agua:tejido es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1.

La solución de lavado de ropa puede incluir además al menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos deteritivos, agentes quelantes, enzimas deteritivas y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la solución de lavado de ropa tiene un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5, en una solución al 1% de la composición blanqueadora.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto aditivo de lavado de ropa. El producto aditivo de lavado de ropa comprende un compuesto reforzador del blanqueador, como se ha descrito en detalle anteriormente. Este producto aditivo de lavado de ropa sería de forma ideal adecuado para su inclusión en un proceso de lavado cuando se desea una eficacia blanqueadora adicional. Dichos casos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, una aplicación de lavado de ropa con solución a temperatura baja.

Es deseable que el producto aditivo de lavado de ropa incluya también una fuente de peroxígeno, como se ha descrito en detalle anteriormente. El producto aditivo de lavado de ropa también puede incluir composiciones líquidas o en polvo que contienen una fuente de peróxido de hidrógeno o una fuente de peroxígeno como se ha definido en detalle anteriormente.

Además, si el producto aditivo de lavado de ropa incluye una fuente de peróxido de hidrógeno, es deseable que el producto aditivo de lavado de ropa incluya también un activador del blanqueador, como se ha descrito en detalle anteriormente.

Preferiblemente, el producto aditivo de lavado de ropa está envasado en dosis unitarias para su adición a un proceso de lavado de ropa en el que se utiliza una fuente de peroxígeno y se desea una mayor eficacia blanqueadora. Esta forma de dosis unitaria puede comprender una píldora, pastilla, cápsula de gelatina u otra dosis unitaria tal como polvos o líquidos premedidos. Si se desea, puede incluirse un material de carga o vehículo para aumentar el volumen de la composición. Los materiales de carga o los vehículos adecuados pueden seleccionarse, aunque no de forma limitativa, de diferentes sales de sulfato, carbonato y silicato así como talco, arcilla y similares. Los materiales de carga o los vehículos para composiciones líquidas pueden ser agua o alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, incluidos polioles y dioles. Los ejemplos incluyen metanol, etanol, propanol e isopropanol. También pueden utilizarse

ES 2 265 966 T3

alcoholes monohídricos. Las composiciones pueden contener de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% de estos materiales. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH.

5 Cuando los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención son distintos a un ion híbrido de ariliminio o a un ion híbrido de oxaziridinio, también está presente un contraíón compensador de la carga, compatible con el blanqueador adecuado.

Composiciones blanqueadoras que comprenden compuestos reforzadores del blanqueador

10 Además del uso de los compuestos reforzadores del blanqueador descritos más arriba, los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden utilizarse conjuntamente con o sin, preferiblemente con, una fuente de peroxígeno en otras composiciones blanqueadoras, independientemente de su forma. Por ejemplo, los compuestos reforzadores del blanqueador pueden utilizarse en un producto aditivo de lavado de ropa.

15 En las composiciones blanqueadoras de la presente invención, la fuente de peroxígeno puede estar presente en niveles de aproximadamente 0,1% (1 ppm) a aproximadamente 60% (600 ppm), en peso de la composición, y preferiblemente de aproximadamente 1% (10 ppm) a aproximadamente 40% (400 ppm), en peso de la composición, y el compuesto reforzador del blanqueador y/o especie blanqueadora pueden estar presentes de aproximadamente 0,00001% (0,0001 ppm) a aproximadamente 10% (100 ppm), en peso de la composición, y preferiblemente de aproximadamente 0,0001% (0,001 ppm) a aproximadamente 2% (20 ppm), en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 0,005% (0,05 ppm) a aproximadamente 0,5% (5 ppm), incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,01% (0,1 ppm) a aproximadamente 0,2% (2 ppm). Con máxima preferencia de aproximadamente 0,02% (0,2 ppm) a aproximadamente 0,1% (1 ppm).

25 Preferiblemente, las composiciones blanqueadoras de la composición blanqueadora de la presente invención comprenden una cantidad de compuesto reforzador del blanqueador y/o especie blanqueadora de modo que la concentración resultante del compuesto reforzador del blanqueador en una solución de lavado sea de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 5 ppm.

30 Además, preferiblemente las composiciones blanqueadoras de la presente invención comprenden una cantidad de compuesto peroxigenado, cuando está presente, y una cantidad de compuesto reforzador del blanqueador y/o especie blanqueadora tales que la relación molar entre dicho compuesto peroxigenado y el compuesto reforzador del blanqueador y/o especie blanqueadora en una solución de lavado resultante es preferiblemente mayor que 1:1, más preferiblemente mayor que 10:1, aún más preferiblemente mayor que 50:1. Los intervalos de relación molar preferidos entre compuesto peroxigenado y compuesto reforzador del blanqueador oscilan de aproximadamente 30.000:1 a aproximadamente 10:1, incluso más preferiblemente de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 50:1, aún incluso más preferiblemente de aproximadamente 5.000:1 a aproximadamente 100:1, aún incluso más preferiblemente de aproximadamente 3.500:1 a aproximadamente 150:1.

40 Los valores de conversión (en ppm) se presentan a título ilustrativo basados en una concentración de producto durante su uso de 1.000 ppm. Una solución de lavado de 1000 ppm de un producto que contiene 0,2% de reforzador en peso corresponde a una concentración de reforzador de 2 ppm. De modo similar, una solución de lavado de 3500 ppm de un producto que contiene 0,2% de reforzador en peso corresponde a una concentración de reforzador de 6,5 ppm.

45 El método para proporcionar compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención y el método para proporcionar composiciones (productos) blanqueadoras que contienen dichos compuestos reforzadores del blanqueador que son especialmente útiles en los métodos de la presente invención son los compuestos reforzadores del blanqueador y las composiciones que contienen los mismos y satisfacen el método preferido para el blanqueado de un sustrato manchado en un medio acuoso con una fuente de peroxígeno y con un compuesto reforzador del blanqueador cuyas estructuras se definen en la presente memoria y en donde dicho medio contiene oxígeno activo procedente del compuesto peroxigenado de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 250 ppm por litro de medio y dicho compuesto reforzador del blanqueador de 0,001 ppm a aproximadamente 5 ppm, preferiblemente de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 3 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 2 ppm, y con máxima preferencia de aproximadamente 0,2 ppm a aproximadamente 1 ppm.

Dicho método preferido para blanquear un sustrato manchado en un medio acuoso con una fuente de peroxígeno y con un compuesto reforzador del blanqueador es especialmente valioso para aquellas aplicaciones en las cuales la seguridad del color del sustrato manchado que requiere ser limpiado constituye un problema. En estas aplicaciones la 60 realización preferida (es decir, 0,01 ppm a aproximadamente 3 ppm) es de particular importancia para conseguir una seguridad aceptable para los colores del tejido. En otras aplicaciones en las que la seguridad para el color del sustrato manchado que se desea limpiar es una prioridad menor, pueden preferirse mayores concentraciones de uso.

65 Las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden utilizarse de forma ventajosa en aplicaciones de lavado de ropa incluyendo, aunque no de forma limitativa, blanqueado de manchas, inhibición de la transferencia de colorantes y blanqueado, limpieza de superficies duras, aplicaciones para lavavajillas, así como aplicaciones cosméticas, tales como dentaduras postizas, dientes, pelo y piel. Sin embargo, debido a las extraordinarias ventajas de una mayor eficacia en soluciones a temperaturas más bajas y de una eficacia blanqueadora superior, los reforzadores del

blanqueador de la presente invención son especialmente idóneos para aplicaciones de lavado de ropa como el blanqueado de tejidos mediante el uso de detergentes que contienen blanqueador o aditivos del blanqueador para lavado de ropa. Asimismo, los compuestos reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden utilizarse tanto en composiciones granuladas como líquidas.

Los compuestos reforzadores del blanqueador y la composición blanqueadora que comprende compuestos reforzadores del blanqueador pueden utilizarse como agentes antimicrobianos y desinfectantes.

Por tanto, las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden incluir diferentes ingredientes adicionales deseables en las aplicaciones de lavado de ropa. Estos ingredientes incluyen tensioactivos deteritivos, catalizadores del blanqueador, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, enzimas, agentes poliméricos para liberar la suciedad, abrillantadores y otros ingredientes. Las composiciones que incluyen cualquiera de los diferentes ingredientes adicionales preferiblemente tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5, en una solución al 1% de la composición blanqueadora.

Las composiciones blanqueadoras preferiblemente incluyen al menos un tensioactivo deteritivo, al menos un agente quelante, al menos una enzima deteritiva y preferiblemente tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5, en una solución al 1% de la composición blanqueadora. También preferiblemente, al menos un tensioactivo deteritivo contenido en la composición blanqueadora es un tensioactivo aniónico.

En otra realización de la presente invención se proporciona un método para lavar un tejido que requiere ser lavado. El método preferido comprende poner en contacto el tejido con una solución de lavado de ropa. El tejido puede comprender cualquier tejido capaz de ser lavado en condiciones normales de uso por parte del consumidor. La solución de lavado de ropa comprende una composición blanqueadora, como se describe en detalle en la presente memoria. Las temperaturas de agua preferiblemente son de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C o superiores. La relación agua:tejido es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1.

La solución de lavado de ropa puede incluir además al menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos deteritivos, agentes quelantes, enzimas deteritivas y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la solución de lavado de ropa tiene un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5, en una solución al 1% de la composición blanqueadora.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto aditivo de lavado de ropa. El producto aditivo de lavado de ropa comprende un compuesto reforzador del blanqueador, como se ha descrito en detalle anteriormente. Este producto aditivo de lavado de ropa sería de forma ideal adecuado para su inclusión en un proceso de lavado cuando se desea una eficacia blanqueadora adicional. Estos casos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, aplicaciones de lavado de ropa con solución a temperatura baja y a temperatura intermedia.

Es deseable que el producto aditivo de lavado de ropa incluya también una fuente de peróxígeno, como se ha descrito en detalle anteriormente. El producto aditivo de lavado de ropa también puede incluir composiciones líquidas o en polvo que contienen una fuente de peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxígeno como se ha definido en detalle anteriormente.

Además, si el producto aditivo de lavado de ropa incluye una fuente de peróxido de hidrógeno, es deseable que el producto aditivo de lavado de ropa incluya también un activador del blanqueador, como se ha descrito en detalle anteriormente.

Preferiblemente, el producto aditivo de lavado de ropa está envasado en dosis unitarias para su adición a un proceso de lavado de ropa en el que se utiliza una fuente de peróxígeno y se desea una mayor eficacia blanqueadora. Esta forma de dosis unitaria puede comprender una píldora, pastilla, cápsula de gelatina u otra dosis unitaria tal como polvos o líquidos premedidos. Si se desea, puede incluirse un material de carga o vehículo para aumentar el volumen de la composición. Los materiales de carga o los vehículos adecuados pueden seleccionarse, aunque no de forma limitativa, de diferentes sales de sulfato, carbonato y silicato así como talco, arcilla y similares. Los materiales de carga o los vehículos para composiciones líquidas pueden ser agua o alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, incluidos polioles y dioles. Los ejemplos incluyen metanol, etanol, propanol e isopropanol. También pueden utilizarse alcoholes monohídricos. Las composiciones pueden contener de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% de estos materiales. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH.

Una composición blanqueadora preferida es una composición blanqueadora que comprende:

- (a) una fuente de peróxígeno; y
- (b) compuestos reforzadores del blanqueador;

en donde los compuestos reforzadores del blanqueador se activan en una solución de lavado que contiene dicha composición blanqueadora un tiempo después de que dicha fuente de peróxígeno se haya activado. La fuente de peróxígeno, como se ha discutido anteriormente, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en:

(i) compuestos de perácido formados previamente seleccionados del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos, y mezclas de los mismos, y

(ii) fuentes de peróxido de hidrógeno seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos, y un activador del blanqueador.

Sistema de blanqueado: además del reforzador del blanqueador de la presente invención, las composiciones blanqueadoras de la presente invención preferiblemente comprenden un sistema de blanqueado. Los sistemas de blanqueado de forma típica comprenden una fuente de peroxígeno. Las fuentes de peroxígeno son bien conocidas en la técnica y la fuente de peroxígeno utilizada en la presente invención puede comprender cualquiera de estas fuentes bien conocidas, incluidos compuestos peroxigenados así como compuestos que en condiciones de uso por parte del consumidor proporcionan una cantidad eficaz de peroxígeno *in situ*. La fuente de peroxígeno puede incluir una fuente de peróxido de hidrógeno, la formación *in situ* de un anión perácido por la reacción de una fuente de peróxido de hidrógeno con un activador del blanqueador, compuestos de perácido formados previamente o mezclas de fuentes de peroxígeno adecuadas. Lógicamente, un experto en la técnica reconocerá que pueden utilizarse otras fuentes de peroxígeno sin por ello abandonar el ámbito de la invención. Preferiblemente, la fuente de peroxígeno se selecciona del grupo que consiste en:

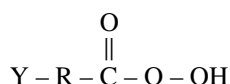
(i) compuestos de perácido formados previamente seleccionados del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos, y mezclas de los mismos, y

(ii) fuentes de peróxido de hidrógeno seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos, y un activador del blanqueador.

Si están presentes, las fuentes de peroxígeno (fuentes de perácidos y/o de peróxido de hidrógeno) estarán de forma típica a niveles de aproximadamente 1%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, preferiblemente a aproximadamente 20%, en peso de la composición. Si está presente, el activador del blanqueador estará de forma típica en una cantidad de aproximadamente 0,1%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 60%, preferiblemente a aproximadamente 40%, en peso de la composición blanqueadora que comprende el agente blanqueador más el activador del blanqueador.

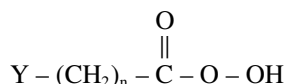
a. *Perácidos formados previamente:* los compuestos de perácido formados previamente en la presente invención son cualquier compuesto adecuado que es estable y que en condiciones de uso por parte del consumidor proporciona una cantidad eficaz de anión perácido. Los reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden naturalmente utilizarse junto con un compuesto de perácido formado previamente seleccionado del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos, y mezclas de los mismos, ejemplos de los cuales se describen en la patente US-5.576.282, concedida a Miracle y col.

Una clase de ácidos peroxicarboxílicos orgánicos adecuados tienen la fórmula general:

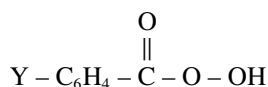


en donde R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono o un grupo fenileno o fenileno sustituido, e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, -C(O)OH o -C(O)OOH.

Peroxiácidos orgánicos adecuados para su uso en la presente invención pueden contener uno o dos grupos peroxi y pueden ser alifáticos o aromáticos. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es alifático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



donde Y puede ser, por ejemplo, H, CH₃, CH₂Cl, C(O)OH o C(O)OOH; y n es un número entero de 0 a 20. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es aromático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



donde Y puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo, alquilhalógeno, halógeno, C(O)OH o C(O)OOH.

Monoperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen alquil y aril peroxiácidos como:

- (i) ácido peroxibenzoico y ácido peroxibenzoico sustituido con anillo, es decir, ácido peroxi-a-naftoico, ácido monoperoxiftálico (sal de magnesio hexahidratada) y ácido *o*-carboxibenzamidoperoxihexanoico (sal sódica);
- (ii) ácidos alifático, alifático sustituido y arilalquil monoperoxiácidos, p. ej., ácido peroxiláurico, ácido peroxi-esteárico, ácido N-nonanoil amino peroxi caproico (NAPCA), ácido N,N-(3-octilsuccinil)amino peroxi caproico (SAPA) y ácido N,N-ftaloil amino peroxi caproico (PAP);
- (iii) amidoperoxiácidos, p. ej., monononilamida de ácido peroxi succínico (NAPSA) o de ácido peroxi adípico (NAPAA).

Diperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen alquil diperoxiácidos y aril diperoxiácidos como:

- (iv) ácido 1,12-diperoxi-dodecanodioico;
- (v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;
- (vi) ácido diperoxi-brasílico, ácido diperoxi-sebácico y ácido diperoxi-softálico;
- (vii) ácido 2-decil diperoxi butano-1,4-dioico;
- (viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

Dichos agentes blanqueadores se describen en las patentes US-4.483.781, concedida a Hartman el 20 de noviembre de 1984; US-4.634.551, concedida a Burns y col.; la solicitud EP-0.133.354, de Banks y col. publicada el 20 de febrero de 1985, y la patente US-4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983. Las fuentes también incluyen el ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico como se describe en detalle en la patente US-4.634.551, concedida el 6 de enero de 1987 a Burns y col. También se pueden utilizar compuestos de tipo persulfato como, por ejemplo, OXONE, fabricado comercialmente por E.I. DuPont de Nemours of Wilmington, DE, como una fuente adecuada de ácido peroxi monosulfúrico.

b. Fuentes de peróxido de hidrógeno: la fuente de peróxido de hidrógeno puede ser cualquier fuente de peróxido de hidrógeno adecuada y presente a los niveles descritos en detalle en la patente US-5.576.282. Por ejemplo, la fuente de peróxido de hidrógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos.

Las fuentes de peróxido de hidrógeno se describen en detalle en "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk Othmer, 4ª ed. (1992, John Wiley & Sons), vol. 4, págs. 271-300, "Bleaching Agents (Survey)" e incluyen diferentes formas de perborato sódico y percarbonato sódico, incluidas diferentes formas recubiertas y modificadas.

La fuente de peróxido de hidrógeno preferida de uso en la presente invención puede ser cualquier fuente adecuada, incluido el propio peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en la presente invención puede utilizarse perborato, p. ej., perborato sódico (cualquier hidrato pero preferiblemente los monohidratos o tetrahidratos), carbonato sódico peroxihidratado o sales de percarbonato equivalentes, pirofosfato sódico peroxihidratado, urea peroxihidratada o peróxido sódico. También resultan útiles las fuentes de oxígeno disponibles tales como el blanqueador de tipo persulfato (p. ej., OXONE, fabricado por DuPont). El perborato sódico monohidratado y el percarbonato sódico son especialmente preferidos. También pueden utilizarse mezclas de cualquier fuente adecuada de peróxido de hidrógeno.

Un blanqueador de tipo percarbonato preferido comprende partículas secas con un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 500 micrómetros a aproximadamente 1.000 micrómetros, en donde no más de aproximadamente el 10%, en peso de dichas partículas son menores de aproximadamente 200 micrómetros y no más de aproximadamente el 10%, en peso de dichas partículas son mayores de 1.250 micrómetros. Opcionalmente, el percarbonato puede estar recubierto con silicato, borato o tensioactivos hidrosolubles. El percarbonato es comercializado por diversas empresas tales como FMC, Solvay o Tokai Denka.

Las composiciones de la presente invención también pueden comprender como agente blanqueador un material blanqueador clorado. Estos agentes son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, el dicloroisocianurato sódico ("NaDCC"). Sin embargo, los blanqueadores clorados son menos preferidos para las composiciones que comprenden enzimas.

c. Activadores del blanqueador: preferiblemente, la fuente de peroxígeno en la composición se formula con un activador (precursor de perácido). El activador está presente a niveles de aproximadamente 0,01%, preferiblemente de aproximadamente 0,5%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, preferiblemente a aproximadamente 10%, más preferiblemente a aproximadamente 8%, en peso de la composición. Un activador del blanqueador en la presente invención es cualquier compuesto que cuando se utiliza junto con una fuente de peróxido de

hidrógeno produce *in situ* el perácido correspondiente al activador del blanqueador. Diferentes ejemplos no limitativos de activadores se describen en detalle en las patentes US-5.576.282, US-4.915.854 y US-4.412.934 (ver también US-4.634.551 para otros blanqueadores y activadores típicos útiles en la presente invención).

5 Los activadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en tetraacetil etilendiamina (TAED), benzoil caprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, benzoiloxibencenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato (C₁₀-OBS), benzoilvalerolactama (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C₈-OBS), ésteres perhidrolizables y mezclas de los mismos, y con
10 máxima preferencia benzoil caprolactama y benzoil valerolactama. Los activadores del blanqueador en el intervalo de pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 9,5 especialmente preferidos son aquellos seleccionados por tener un grupo saliente OBS o VL.

Los activadores del blanqueador hidrófobos preferidos incluyen, aunque no de forma limitativa, nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), sal sódica del 4-[N-(nonanoil) amino hexanoiloxi]-bencenosulfonato (NACA-OBS) un ejemplo
15 del cual se describe en la patente US-5.523.434, lauroiloxibencenosulfonato (LOBS o C₁₂-OBS), 10-undecenoiloxibencenosulfonato (UDOBS o C₁₁-OBS con insaturación en la posición 10) y ácido decanoiloxibenzoico (DOBA).

Los activadores del blanqueador preferidos son aquellos descritos en las patentes US-5.698.504, concedida a Christie y col. el 16 de diciembre de 1997; US-5.695.679, concedida a Christie y col. el 9 de diciembre de 1997; US-
20 5.686.401, concedida a Willey y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.686.014, concedida a Hartshorn y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.405.412, concedida a Willey y col. el 11 de abril de 1995; US-5.405.413, concedida a Willey y col. el 11 de abril de 1995; US-5.130.045, concedida a Mitchel y col. el 14 de julio de 1992, y US-4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983, y las solicitudes de patente codependientes US-08/709.072 y US-08/064.564.

25 La relación molar entre el compuesto blanqueador peroxigenado (como AvO) y el activador del blanqueador en la presente invención generalmente es de al menos 1:1, preferiblemente de aproximadamente 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente a aproximadamente 3:1.

30 También pueden incluirse activadores del blanqueador cuaternarios sustituidos. Las presentes composiciones blanqueadoras preferiblemente comprenden un activador del blanqueador cuaternario sustituido (QSBA) o un perácido cuaternario sustituido (QSP); más preferiblemente, el primero. Las estructuras QSBA preferidas también se describen en US-5.686.015, concedida a Willey y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.654.421, concedida a Taylor y col. el 5 de agosto de 1997; US-5.460.747, concedida a Gosselink y col. el 24 de octubre de 1995; US-5.584.888, concedida
35 a Miracle y col. el 17 de diciembre de 1996 y US-5.578.136, concedida a Taylor y col. el 26 de noviembre de 1996.

Los activadores del blanqueador muy preferidos útiles en la presente invención son amida-sustituidos como se describe en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679 y US-5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria. Los ejemplos preferidos de estos activadores del blanqueador incluyen: (6-octanamidocaproil) oxibencenosulfonato, (6-nonanamidocaproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido caproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los
40 mismos.

Otros activadores útiles, descritos en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679, US-5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria, y US-4.966.723, concedida a Hodge y col. el 30 de octubre de 1990, incluyen
45 activadores de tipo benzoxazina, tales como un anillo C₆H₄ con el que se encuentra condensado en las posiciones 1,2 un resto -C(O)OC(R¹)=N-.

Dependiendo del activador y de la aplicación en cuestión, pueden obtenerse buenos resultados de blanqueado con sistemas de blanqueado con un pH en uso de aproximadamente 6 a aproximadamente 13, preferiblemente de aproxima-
50 damente 9,0 a aproximadamente 10,5. De forma típica se utilizan, por ejemplo, activadores con restos captadores de electrones para intervalos de pH casi neutros o subneutros. Para garantizar dicho pH se pueden usar álcalis y agentes tamponadores.

Los activadores de tipo acil lactama, como se describen en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679 y US-
55 5.686.014, citadas todas ellas anteriormente en la presente memoria, son muy útiles en la presente invención, especialmente las acil caprolactamas (ver, por ejemplo, WO 94-28102 A) y las acil valerolactamas (ver US-5.503.639, concedida a Willey y col. el 2 de abril de 1996).

d. *Peróxidos orgánicos, especialmente los peróxidos de diacilo*: además de los agentes blanqueadores descritos
60 anteriormente, las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden incluir opcionalmente peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos se ilustran ampliamente en la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, vol. 17, John Wiley and Sons, 1982, págs. 27-90, y especialmente págs. 63-72, incorporado como referencia en la presente memoria. Si se utiliza un peróxido de diacilo, este preferiblemente será uno que ejerza un impacto negativo mínimo sobre la formación de manchas/formación de películas.

65 e. *Catalizadores del blanqueador que contienen metal*: las composiciones blanqueadoras también pueden incluir opcionalmente catalizadores del blanqueador que contienen metal, preferiblemente catalizadores del blanqueador que contienen manganeso y cobalto.

Un tipo de catalizador de blanqueado que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición con una actividad catalítica de blanqueado definida, tales como los cationes cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión auxiliar de metal que tenga poca o ninguna actividad catalítica de blanqueado, tales como los cationes de cinc o aluminio, y un quelante que tenga constantes de estabilidad definidas para los cationes catalíticos y de metales auxiliares, especialmente el ácido etilendiamino-tetraacético, el etilendiaminotetra (ácido metileno-fosfónico) y sales hidrosolubles de los mismos. Estos catalizadores se describen en US-4.430.243, concedida a Bragg el 2 de febrero de 1982.

i. *Complejos metálicos de manganeso*: si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Estos compuestos y niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en US-5.576.282, concedida a Miracle y col. el 19 de noviembre de 1996; US-5.246.621, concedida a Favre y col. el 21 de septiembre de 1993; US-5.244.594, concedida a Favre y col. el 14 de septiembre de 1993; US-5.194.416, concedida a Jureller y col. el 16 de marzo de 1993; US-5.114.606, concedida a van Vliet y col. el 19 de mayo de 1992; y las patentes europeas EP-549.271 A1, EP-549.272 A1, EP-544.440 A2 y EP-544.490 A1. Los ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazaciclononano})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})-(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$, y mezclas de los mismos. Otros catalizadores del blanqueador basados en metal incluyen los descritos en US-4.430.243, incluidos como referencia en la presente memoria, y en US-5.114.611, concedida a van Kralingen el 19 de mayo de 1992. El uso de manganeso con diferentes ligandos de complejo para mejorar el blanqueado también se menciona en las siguientes patentes: US-4.728.455, concedida a Rerek el 1 de marzo de 1988; US-5.284.944, concedida a Madison el 8 de febrero de 1994; US-5.246.612, concedida a van Dijk y col. el 21 de septiembre de 1993; US-5.256.779, concedida a Kerschner y col. el 26 de octubre de 1993; US-5.280.117, concedida a Kerschner y col. el 18 de enero de 1994; US-5.274.147, concedida a Kerschner y col. el 28 de diciembre de 1993; US-5.153.161, concedida a Kerschner y col. el 6 de octubre de 1992; y US-5.227.084, concedida a Martens y col. el 13 de julio de 1993.

ii. *Complejos metálicos de cobalto*: los catalizadores del blanqueador de cobalto útiles en la presente invención son conocidos y se describen, por ejemplo, en US-5.597.936, concedida a Perkins y col. el 28 de enero de 1997; US-5.595.967, concedida a Miracle y col. el 21 de enero de 1997; US-5.703.030, concedida a Perkins y col. el 30 de diciembre de 1997; y M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, páginas 1-94. El catalizador de cobalto más preferido útil en la presente invención son las sales acetato de pentaamina de cobalto que tienen la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{ T}_y$, en donde "OAc" representa un resto acetato y "T_y" es un anión, y especialmente cloruro acetato de pentaamina de cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$; así como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (en la presente memoria "PAC").

Estos catalizadores de cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como se describe, por ejemplo, en US-5.597.936, US-5.595.967, US-5.703.030, citadas anteriormente en la presente memoria, el artículo de Tobe y las referencias citadas en la presente memoria, y en la patente US-4.810.410, concedida a Diakun y col. el 7 de marzo de 1989, *J. Chem. Ed.* (1989), 66 (12), 1043-45; *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), págs. 461-3; *Inorg. Chem.*, 18, 1497-1502 (1979); *Inorg. Chem.*, 21, 2881-2885 (1982); *Inorg. Chem.*, 18, 2023-2025 (1979); *Inorg. Synthesis*, 173-176 (1960); y *Journal of Physical Chemistry*, 56, 22-25 (1952).

iii. *Complejos de metal de transición de ligandos rígidos macropolicíclicos*: las composiciones de la presente invención también pueden adecuadamente incluir como catalizador de blanqueado un complejo de metal de transición de un ligando rígido macropolicíclico. La expresión "ligando rígido macropolicíclico" a veces se abrevia como "MRL" en la discusión a continuación. La cantidad utilizada es una cantidad catalíticamente eficaz, adecuadamente de aproximadamente 1 ppb o más, por ejemplo de hasta aproximadamente 99,9%, de forma más típica de aproximadamente 0,001 ppm o más, preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 500 ppm (en donde "ppb" significa partes por mil millones en peso y "ppm" significa partes por millón en peso).

Los metales de transición adecuados, p. ej., Mn, se ilustran a continuación. La expresión "macropolicíclico" significa que un MRL es un macrociclo y también policíclico. El término "policíclico" significa al menos bicíclico. La expresión "rígido" en la presente memoria incluye "que tiene una superestructura" y "con puente cruzado". El término "rígido" se ha definido como lo contrario de flexible: ver D.H. Busch., *Chemical Reviews.*, (1993), 93, 847-860, incorporado en la presente memoria como referencia. Más especialmente, "rígido" en la presente memoria significa que el MRL debe ser determinablemente más rígido que un macrociclo ("macrociclo precursor") que, por lo demás, es idéntico (con el mismo tamaño de anillo y tipo y número de átomos en el anillo principal) pero sin la superestructura (restos de unión especiales o, preferiblemente restos de puente cruzado) que se encuentra en los MRL. Para comparar la rigidez de los macrociclos con y sin superestructuras, el técnico utilizará la forma libre (no la forma unida a metal) de los macrociclos. La rigidez es bien conocida por ser un parámetro útil para comparar macrociclos; las herramientas adecuadas para determinar, medir o comparar la rigidez incluyen métodos informáticos (ver, por ejemplo, Zimmer, *Chemical Reviews*, (1995), 95(38), 2629-2648 o Hancock y col., *Inorganica Chimica Acta*, (1989), 164, 73-84.

Los MRL preferidos en la presente invención son un tipo especial de ligandos ultra-rígidos con puente cruzado. Un "puente cruzado" se ilustra de forma no limitativa en 1.11 más adelante en la presente memoria. En 1.11, el puente

cruzado es un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ que une mediante un puente N^1 con N^8 en la estructura del ejemplo. Comparando, un puente del “mismo-lado”, por ejemplo si hubiera que introducir uno a través de N^1 y N^{12} en 1.11, no sería suficiente para constituir un “puente cruzado” y, por tanto, no sería preferido.

Los metales adecuados en los complejos con ligandos rígidos incluyen Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III), y Ru(IV). Los metales de transición preferidos en los catalizadores del blanqueador de metal de transición de la presente invención incluyen manganeso, hierro y cromo.

Más generalmente, los MRL (y los correspondientes catalizadores de metal de transición) de la presente invención adecuadamente comprenden:

- (a) al menos un anillo principal macrocíclico que comprende cuatro o más heteroátomos; y
- (b) una superestructura no metálica unida mediante enlace covalente capaz de aumentar la rigidez del macrociclo, preferiblemente seleccionada de
 - (i) una superestructura unida con puente, tal como un resto de unión;
 - (ii) una superestructura con puente cruzado, tal como un resto de unión con puente cruzado; y
 - (iii) combinaciones de las mismas.

La expresión “superestructura” se utiliza en la presente memoria según la definición en la bibliografía de Busch y col. (ver, por ejemplo, los artículos de Busch en “Chemical Reviews”).

Las superestructuras preferidas en la presente invención no solo refuerzan la rigidez del macrociclo precursor, sino que también favorecen el plegamiento del macrociclo de modo que éste se coordina con un metal en una brecha. Las superestructuras adecuadas pueden ser considerablemente simples, por ejemplo, puede utilizarse un resto de unión como cualquiera de los ilustrados en las Fig. 1 y Fig. 2 siguientes.

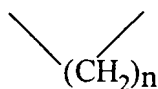


Fig. 1

en donde n es un número entero, por ejemplo de 2 a 8, preferiblemente menos de 6, de forma típica de 2 a 4, o

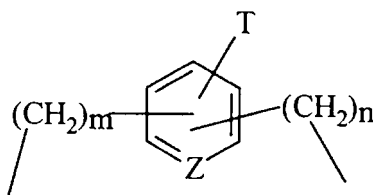


Fig. 2

en donde m y n son números enteros de aproximadamente 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 3; Z es N o CH; y T es un sustituyente compatible, por ejemplo H, alquilo, trialquilamonio, halógeno, nitro, sulfonato, o similares. El anillo aromático de 1.10 puede ser sustituido por un anillo saturado en donde el átomo en Z que se une al anillo puede contener N, O, S o C.

MRL adecuados se ilustran en más detalle de forma no limitativa mediante el siguiente compuesto:

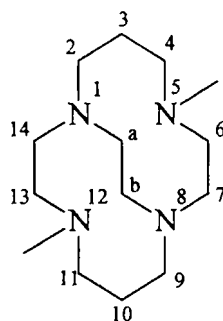


Fig. 3

Esto es un MRL de acuerdo con la invención que es un derivado de cyclam, con puente cruzado, metil-sustituido (todos los átomos de nitrógeno son terciarios) muy preferido. Desde el punto de vista formal, este ligando se denomina 5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano según el sistema ampliado de Baeyer. Ver "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: Recommendations 1993", R. Panico, W.H. Powell y J-C Richer (Eds.), Blackwell Scientific Publications, Boston, 1993; ver especialmente la sección R-2.4.2.1.

Los catalizadores del blanqueador de metal de transición de los ligandos rígidos macrocíclicos que son adecuados para su uso en las composiciones de la invención pueden, en general, incluir compuestos conocidos de acuerdo con la definición en la presente memoria, así como, más preferiblemente, cualquiera de un gran número de nuevos compuestos expresamente diseñados para los usos de lavado de ropa o limpieza de la presente invención e ilustrados de forma no limitativa por cualquiera de los siguientes:

Dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano Manganeso(II)

Diaquo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II) hexafluorofosfato

Aquo-hidroxi-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(III) hexafluorofosfato

Diaquo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II) tetrafluoroborato

Dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(III) hexafluorofosfato

Dicloro-5,12-di-n-butyl-1,5,8,12-tetraaza bicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)

Dicloro-5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano Manganeso(II)

Dicloro-5-n-butyl-12-metil-1,5,8,12-tetraaza- bicyclo[6.6.2]hexadecano Manganeso(II)

Dicloro-5-n-octil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)

Dicloro-5-n-butyl-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II).

(f) *Otros catalizadores del blanqueador*: las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más catalizadores del blanqueador adicionales. Los catalizadores del blanqueador preferidos son catalizadores del blanqueador de ion híbrido, los cuales se describen en la patente US-5.576.282 (especialmente el 3-(3,4-dihidroisoquinolinio) propano sulfonato. Otros catalizadores del blanqueador incluyen catalizadores del blanqueador catiónicos como los descritos en las patentes US-US-5.360.569, US-5.442.066, US-5.478.357, US-5.370.826, US-5.482.515, US-5.550.256 y en WO 95/13351, WO 95/13352 y WO 95/13353.

A nivel práctico, y no como limitación, las composiciones y los procesos de limpieza de la presente invención pueden ajustarse para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones del catalizador activo de blanqueado en el medio de lavado acuoso y preferiblemente proporcionarán de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 25 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm y con máxima preferencia de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm, del catalizador de blanqueado en la solución de lavado. Con el fin de obtener estos niveles en la solución de lavado de un procedimiento de lavado automático, las composiciones típicas de la presente invención comprenderán de aproximadamente 0,0005% a aproximadamente 0,2%, más preferiblemente de aproximadamente 0,004% a aproximadamente 0,08%, del catalizador de blanqueado, especialmente catalizadores de manganeso o cobalto, en peso de la composición limpiadora.

Preferiblemente, la fuente de peroxígeno se selecciona de fuentes de peróxido de hidrógeno seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos, y un activador del blanqueador.

Preferiblemente, el activador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en activadores del blanqueador hidrófobos como se describe en la presente memoria.

La finalidad de una composición blanqueadora de este tipo es reducir la descomposición no deseada del reforzador del blanqueador y permitir que el perácido alcance una capacidad de blanqueado en un tejido que requiere ser limpiado, como un tejido manchado, en una solución de lavado antes de que el reforzador del blanqueador esté disponible.

El período de tiempo que transcurre entre la activación del perácido en una solución de lavado y la activación de los compuestos reforzadores del blanqueador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 24 horas. De forma alternativa, dado que los compuestos reforzadores del blanqueador son relativamente estables en la solución de lavado, el perácido puede activarse en la solución de lavado una vez que el compuesto reforzador del blanqueador se haya activado o esté disponible.

El objetivo de la adición retrasada de una composición blanqueadora (que puede o no usarse junto con esta invención) es permitir que el perácido alcance la máxima capacidad de blanqueado en un tejido que requiere ser limpiado, tal como un tejido manchado, en una solución de lavado antes de la introducción del compuesto reforzador del blanqueador. En otras palabras, una composición blanqueadora comprende un compuesto reforzador del blanqueador que se activa en una solución de lavado después de añadir un tejido que requiere ser lavado a la solución de lavado. Los métodos para la adición retardada (controlada) de compuestos reforzadores del blanqueador se describen más en detalle en la solicitud de patente provisional codependiente y de coautoría titulada "Controlled Availability of Formulation Components, Compositions and Laundry Methods Employing Same" presentada el 27 de agosto de 1999 (P&G número de expediente del apoderado 7749P).

De forma alternativa, puesto que los compuestos reforzadores del blanqueador pueden tener una mayor estabilidad, se puede utilizar una composición blanqueadora que comprende un compuesto reforzador del blanqueador que se activa en una solución de lavado antes de que se haya añadido un tejido que requiere ser lavado.

Las composiciones blanqueadoras de la presente invención también comprenden además de uno o más reforzadores del blanqueador, descritos anteriormente en la presente memoria, uno o más materiales adyuvantes, preferiblemente compatibles con uno o más reforzadores del blanqueador y/o cualquier enzima presente en la composición blanqueadora. La expresión "compatible", en la presente memoria, significa que los materiales de la composición blanqueadora no reducen la actividad blanqueadora del reforzador del blanqueador y/o cualquier actividad enzimática de cualquier enzima presente en la composición blanqueadora hasta tal punto que el reforzador del blanqueador y/o enzima no es eficaz como se desea durante las situaciones normales de uso. La expresión "materiales adyuvantes limpiadores", en la presente memoria, significa cualquier material líquido, sólido o gaseoso seleccionado para el tipo particular de composición blanqueadora deseada y la forma del producto (es decir, líquido, gránulo, polvo; pastilla, pasta, pulverizado, comprimido, gel, composición espumosa), siendo estos materiales también preferiblemente compatibles con la(s) enzima(s) proteasa y el (los) agente(s) blanqueador(es) utilizado(s) en la composición. Las composiciones granuladas también pueden estar en forma "compacta" y las composiciones líquidas también pueden estar en forma "concentrada".

La selección específica de los materiales adyuvantes limpiadores se realiza fácilmente considerando la superficie, el artículo o el tejido que se desea limpiar y la forma deseada de la composición en las condiciones de limpieza durante el uso (es decir, uso para añadir el detergente durante el lavado). Ejemplos de materiales adyuvantes limpiadores adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, blanqueadores, activadores del blanqueador, catalizadores del blanqueador, otras enzimas, sistemas estabilizadores de enzimas, quelantes, abrillantadores ópticos, polímeros para la liberación de la suciedad, agentes de transferencia de colorantes, dispersantes, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, colorantes, sales de carga, hidrótrofos, fotoactivadores, agentes fluorescentes, acondicionadores de tejidos, tensioactivos hidrolizables, conservantes, antioxidantes, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, germicidas, fungicidas, motas de color, agentes para el cuidado de la plata, antideslustre y/o anticorrosión, fuentes de alcalinidad, agentes solubilizantes, vehículos, mejoradores del proceso, pigmentos y reguladores del pH según se describen en las patentes US-5.705.464, US-5.710.115, US-5.698.504, US-5.695.679, US-5.686.014 y US-5.646.101. Algunos materiales específicos de composición blanqueadora se ilustran en detalle a continuación.

Si los materiales adyuvantes limpiadores no son compatibles con la(s) variante(s) proteasa en las composiciones blanqueadoras, entonces pueden utilizarse métodos adecuados para mantener separados los materiales adyuvantes limpiadores y la(s) variante(s) proteasa (de forma que no estén en contacto entre sí) hasta que se considere apropiado combinar los dos componentes. Los métodos adecuados pueden ser cualquier método conocido en la técnica, tales como cápsulas de gelatina, encapsulación, pastillas, separación física, etc.

Estas composiciones blanqueadoras incluyen composiciones detergentes para limpiar superficies duras en una gama ilimitada de formas (es decir, líquido, granulado, pasta, espuma, pulverizado, etc.); composiciones detergentes para limpiar tejidos, en una gama ilimitada de formas (es decir, formulaciones para granulado, líquido, pastilla, etc.); composiciones para lavado de vajillas (en una gama ilimitada de formas e incluyendo composiciones para lavavajillas granuladas y líquidas); composiciones blanqueadoras orales, en una gama ilimitada de formas (es decir, formulaciones para dentífrico, pasta de dientes y colutorio); y composiciones blanqueadoras para dentaduras postizas, en una gama ilimitada de formas (es decir, líquido, pastilla).

ES 2 265 966 T3

Las composiciones blanqueadoras para tejidos de la presente invención están principalmente previstas para ser utilizadas en el ciclo de lavado de una lavadora de ropa; sin embargo, pueden contemplarse otros usos tales como productos de pretratamiento para tejidos muy manchados o productos para remojo; el uso no se limita necesariamente al contexto de la lavadora de ropa y las composiciones de la presente invención pueden utilizarse solas o junto con composiciones compatibles para lavado a mano.

Las composiciones blanqueadoras pueden incluir de aproximadamente 1% a aproximadamente 99,9% en peso de la composición de los materiales adyuvantes limpiadores.

En la presente memoria, la expresión “composiciones blanqueadoras para no tejidos” incluye composiciones blanqueadoras para superficies duras, composiciones para lavado de vajillas, composiciones blanqueadoras orales, composiciones blanqueadoras para dentaduras postizas y composiciones limpiadoras de aseo personal.

Cuando las composiciones blanqueadoras de la presente invención están formuladas como composiciones adecuadas para su uso en un método para lavado a máquina de ropa, las composiciones de la presente invención preferiblemente contienen un tensioactivo y un compuesto aditivo reforzante de la detergencia y además uno o más materiales adyuvantes limpiadores preferiblemente seleccionados de compuestos poliméricos orgánicos, agentes blanqueadores, enzimas adicionales, supresores de las jabonaduras, dispersantes, dispersantes de jabón calcáreo, agentes suspensores de la suciedad, agentes antirredeposición e inhibidores de la corrosión. Las composiciones para el lavado de ropa también pueden contener suavizantes como materiales adyuvantes limpiadores adicionales.

Las composiciones de la presente invención también pueden utilizarse como productos aditivos detergentes en forma sólida o líquida. Estos aditivos están previstos para complementar o mejorar el rendimiento de las composiciones detergentes convencionales y pueden ser añadidos en cualquier etapa del proceso de limpieza.

Cuando se formulan como composiciones para su uso en métodos de lavado manual de vajillas, las composiciones de la invención preferiblemente contienen un tensioactivo y preferiblemente otros materiales adyuvantes limpiadores seleccionados de compuestos poliméricos orgánicos, reforzadores de las jabonaduras, iones de metales del grupo II, disolventes, hidrótrofos y enzimas adicionales.

En caso necesario la densidad de las composiciones detergentes para lavado de ropa de la presente invención es de 400 a 1.200 g/litro, preferiblemente de 500 a 950 g/litro, de la composición medida a 20°C.

La forma “compacta” de las composiciones blanqueadoras de la presente invención se refleja de forma óptima en la densidad y, en términos de composición, en la cantidad de sales de carga inorgánicas; las sales de carga inorgánicas son ingredientes convencionales de las composiciones detergentes en forma de polvo; en las composiciones detergentes convencionales las sales de carga están presentes en cantidades importantes, de forma típica de 17-35%, en peso de la composición total. En las composiciones compactas, la sal de carga está presente en cantidades que no superan el 15% de la composición total, preferiblemente que no superan el 10% y con máxima preferencia que no superan el 5% en peso de la composición. Las sales de carga inorgánicas, como las de las composiciones de la presente invención, se seleccionan de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de sulfatos y cloruros. Una sal de carga preferida es el sulfato sódico.

Las composiciones líquidas blanqueadoras según la presente invención también pueden estar en “forma concentrada”, en cuyo caso las composiciones líquidas blanqueadoras según la presente invención contendrán una cantidad menor de agua que los detergentes líquidos convencionales. De forma típica el contenido de agua de la composición blanqueadora líquida concentrada es preferiblemente inferior al 40%, más preferiblemente inferior al 30% y con máxima preferencia inferior al 20%, en peso de la composición blanqueadora.

Materiales adyuvantes limpiadores

Aunque no es esencial para los objetivos de la presente invención, varios adyuvantes ilustrados a continuación son adecuados para su uso en las composiciones blanqueadoras presentes y pueden ser deseablemente incorporados en realizaciones preferidas de la invención, por ejemplo para facilitar o potenciar la capacidad limpiadora, para tratar el sustrato a limpiar o para modificar la estética de la composición blanqueadora como en el caso de los perfumes, colorantes, tintes o similares. La naturaleza concreta de estos componentes adicionales y de las cantidades en las que se incorporan dependerá del estado físico de la composición y del tipo de operación de limpieza para la cual se va a usar. Salvo que se indique lo contrario, las composiciones blanqueadoras de la invención pueden, por ejemplo, formularse como agentes de lavado granulados o en forma de polvo de tipo universal o “de limpieza intensiva”, especialmente los detergentes para lavado de ropa; agentes de lavado líquidos, en forma de gel o pasta universal, especialmente los denominados tipos líquidos de limpieza intensiva; detergentes líquidos para tejidos delicados; agentes para el lavado manual de vajillas o agentes para el lavado de vajillas de limpieza suave, especialmente los de tipo muy espumante; agentes para lavado de vajillas automático, incluidos los diferentes tipos en pastilla, granulado, líquido y coadyuvante de aclarado para uso doméstico y para uso institucional; agentes líquidos limpiadores y desinfectantes incluidos los tipos para lavado a mano antibacterianos, pastillas para lavado de ropa, colutorios, limpiadores de dentaduras postizas, champús para coches o alfombras, limpiadores de baño; champús para cabello y productos para el aclarado del cabello; geles de ducha, baños de espuma y limpiadores de metales; así como sustancias limpiadoras auxiliares tales como aditivos de blanqueado y tipos “barra quitamanchas” o de pretratamiento.

Tensioactivos: las composiciones de la presente invención preferiblemente contienen un tensioactivo deteritivo. El tensioactivo deteritivo se selecciona de forma típica del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros, de ion híbrido, y mezclas de los mismos. Mediante la selección del tipo y la cantidad de tensioactivo detergente, junto con otros ingredientes adyuvantes descritos en esta memoria, se pueden formular las presentes composiciones detergentes para ser utilizadas en el contexto de aplicaciones de limpieza de lavado de ropa o en otras aplicaciones de limpieza diferentes, incluido en particular el lavado de vajillas. Por tanto, los tensioactivos particulares utilizados pueden variar ampliamente en función del uso final previsto. Los tensioactivos adecuados se describen posteriormente. Ejemplos de tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros y de ion híbrido se describen en "Surface Active Agents and Detergents" (vol. I y II, de Schwartz, Perry y Berch). Algunos de dichos tensioactivos también están descritos de manera general en la patente US-3.929.678, concedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin y col., desde la columna 23, línea 58, hasta la columna 29, línea 23.

El tensioactivo está presente de forma típica a un nivel de aproximadamente 0,1%, preferiblemente aproximadamente 1%, más preferiblemente de aproximadamente 5% en peso de las composiciones blanqueadoras a aproximadamente 99,9%, preferiblemente de aproximadamente 80%, más preferiblemente de aproximadamente 35%, con máxima preferencia de 30% aproximadamente, en peso de las composiciones blanqueadoras.

Tensioactivos aniónicos: los tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en, alquilbenceno sulfonato lineal, alfa olefin sulfonato, sulfonatos de parafina, éster alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquil alcoxi sulfatos, alquil sulfonatos, alquil alcoxi carboxilatos, alquil sulfatos, sarcosinatos, taurinatos alcoxilados, y mezclas de los mismos. En la presente invención puede utilizarse una cantidad eficaz, de forma típica de aproximadamente un 0,5% a aproximadamente un 90%, preferiblemente de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 60%, más preferiblemente de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 30%, en peso de tensioactivo aniónico deteritivo.

Los tensioactivos de tipo alquilsulfato son otro tipo de tensioactivos aniónicos de importancia para su uso en esta invención. Además de proporcionar un excelente rendimiento general de limpieza cuando se utilizan junto con polihidroxiamidas de ácido graso (véase más adelante), incluida una buena limpieza de manchas de grasa/aceite en un amplio intervalo de temperaturas, concentraciones y tiempos de lavado, también proporcionan la disolución de alquilsulfatos así como una mejor formulabilidad de las formulaciones detergentes líquidas con sales o ácidos hidrosolubles de la fórmula ROSO_3M , en donde R preferiblemente es un hidrocarbilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo con un componente alquil $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, más preferiblemente un alquilo o hidroxialquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, y M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (grupo IA) (p. ej., sodio, potasio, litio), cationes de amonio sustituido o no sustituido, tales como metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio, cationes de amonio cuaternario, p. ej., tetrametilamonio y dimetil piperidinio, cationes derivados de alcanolaminas tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y mezclas de los mismos y similares. De forma típica se prefieren las cadenas alquílicas $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ para temperaturas de lavado más bajas (por ejemplo, inferiores a aproximadamente 50°C) y las cadenas alquílicas $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ para temperaturas de lavado más altas (por ejemplo, superiores a aproximadamente 50°C).

Los tensioactivos de tipo alquilsulfato alcoxilado son otra categoría de tensioactivos aniónicos útiles. Estos tensioactivos son sales o ácidos hidrosolubles de forma típica de la fórmula $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, en donde R es un grupo alquil o hidroxialquil $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ no sustituido que tiene un componente alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, preferiblemente un alquil o hidroxialquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$, más preferiblemente un alquil o hidroxialquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, A es una unidad etoxi o propoxi, m es mayor que cero, de forma típica de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3, y M es H o un catión que puede ser, por ejemplo, un catión de metal (p. ej., sodio, potasio, litio, etc.), un catión amonio o un catión amonio sustituido. En la presente invención se contemplan tanto alquilsulfatos etoxilados como alquilsulfatos propoxilados. Ejemplos específicos de cationes de amonio sustituido incluyen cationes de metil-amonio, dimetil-amonio, trimetil-amonio, cationes de amonio cuaternario tales como tetrametil-amonio, dimetil-piperidinio, cationes derivados de alcanolaminas, por ejemplo monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y sus mezclas. Ejemplos de tensioactivos son alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ sulfato polietoxilado (1,0), alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ sulfato polietoxilado (2,25), alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ sulfato polietoxilado (3,0) y alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ sulfato polietoxilado (4,0), en donde M se selecciona convenientemente de sodio y potasio. Los tensioactivos para su uso en esta invención pueden prepararse a partir de fuentes de alcoholes naturales o sintéticos. Las longitudes de cadena representan distribuciones medias de hidrocarburos, incluidas las ramificaciones.

Adicionalmente y preferiblemente, el tensioactivo puede ser un alquilsulfato ramificado a mitad de cadena, alquilalcoxilato ramificado a mitad de cadena o alquilalcoxilato sulfato ramificado a mitad de cadena. Estos tensioactivos se describen además en el n° 60/061.971, n° de expediente del apoderado 6881P, 14 de octubre de 1997, n° 60/061.975, n° de expediente del apoderado 6882P 14 de octubre de 1997, n° 60/062.086, n° de expediente del apoderado 6883P 14 de octubre de 1997, n° 60/061.916, n° de expediente del apoderado 6884P, 14 de octubre de 1997, n° 60/061.970, n° de expediente del apoderado 6885P, 14 de octubre de 1997, n° 60/062.407, n° de expediente del apoderado 6886P, 14 de octubre de 1997. Otros tensioactivos ramificados a mitad de cadena adecuados pueden encontrarse en las solicitudes de patente US-60/032.035 (expediente n° 6401P), 60/031.845 (expediente n° 6402P), 60/031.916 (expediente n° 6403P), 60/031.917 (expediente n° 6404P), 60/031.761 (expediente n° 6405P), 60/031.762 (expediente n° 6406P) y 60/031.844 (expediente n° 6409P). Las mezclas de estos tensioactivos ramificados con tensioactivos lineales convencionales son también adecuadas para el uso en las presentes composiciones.

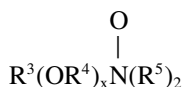
Otros tensioactivos aniónicos preferidos son los denominados tensioactivos de tipo alquilbenceno sulfonato modificado o MLAS. Algunos tensioactivos MLAS adecuados, métodos para prepararlos y composiciones ilustrativas se describen asimismo en las patentes codependientes US-60/053.319 (expediente n° 6766P), US-60/053.318 (expediente n° 6767P), US-60/053.321 (expediente n° 6768P), US-60/053.209 (expediente n° 6769P), US-60/053.328 (expediente n° 6770P), US-60/053.186 (expediente n° 6771P), US-60/055.437 (expediente n° 6796P), US-60/105.017 (expediente n° 7303P) y US-60/104.962 (expediente n° 7304P).

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados se incluyen en "Surface Active Agents and Detergents" (vol. I y II, de Schwartz, Perry y Berch).

Tensioactivos detergentes no iónicos: tensioactivos detergentes no iónicos adecuados se describen generalmente en la patente US-3.929.678, Laughlin *et al.*, concedida el 30 de diciembre de 1975 en la columna 13, línea 14 hasta la columna 16, línea 6, incorporada en esta memoria como referencia. Clases a título ilustrativas, no limitantes de tensioactivos no iónicos útiles incluyen: óxidos de amina, alquil etoxilato, alcanoil glucosamida, alquil betaínas, sulfobetaína y mezclas de los mismos.

Los óxidos de amina son tensioactivos no iónicos semipolares e incluyen óxidos de amina hidrosolubles que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo e hidroxialquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono; óxidos de fosfina hidrosolubles que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo e hidroxialquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono y sulfóxidos hidrosolubles que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquilo e hidroxialquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono.

Los tensioactivos detergentes no iónicos semi-polares incluyen los tensioactivos de tipo óxido de amina de fórmula:



en donde R^3 es un grupo alquilo, hidroxialquilo o alquil-fenilo o mezclas de los mismos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^4 es un grupo alquilenos o hidroxialquilenos que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono o mezclas del mismo; x es de 0 a aproximadamente 3; y cada R^5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos óxido de etileno. Los grupos R^5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen, en particular, óxidos de alquilo C_{10} - C_{18} dimetilamina y óxidos de alcoxi C_8 - C_{12} -etil-hidroxi-etil-amina. Preferiblemente el óxido de amina está presente en la composición en una cantidad eficaz, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15% y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, en peso.

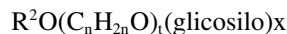
Los condensados de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de butileno) de alquilfenoles. En general, se prefieren los condensados de poli(óxido de etileno). Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquil-fenoles con un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o en una configuración de cadena ramificada con el óxido de alquilenos. En una realización preferida, el óxido de etileno está presente en una cantidad igual a de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 moles de óxido de etileno por mol de alquil-fenol. Los tensioactivos no iónicos comerciales de este tipo incluyen Igepal® CO-630, comercializado por GAF Corporation; y Triton® X-45, X-114, X-100 y X-102, todos ellos comercializados por Rohm & Haas Company. A estos compuestos se alude comúnmente como alquilfenol alcóxilatos (por ejemplo alquilfenol etoxilatos).

Los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 moles de óxido de etileno. La cadena de alquilo del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y, generalmente, contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes con un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono con de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Ejemplos de tensioactivos no iónicos comerciales de este tipo incluyen Tergitol® 15-S-9 (el producto de condensación de un alcohol C_{11} - C_{15} secundario lineal con 9 moles de óxido de etileno), Tergitol® 24-L-6 NPM (el producto de condensación del alcohol C_{12} - C_{14} primario con 6 moles de óxido de etileno y una distribución estrecha de peso molecular), ambos comercializados por Union Carbide Corporation; Neodol® 45-9 (el producto de condensación del alcohol C_{14} - C_{15} lineal con 9 moles de óxido de etileno), Neodol® 23-6.5 (el producto de condensación del alcohol C_{12} - C_{13} lineal con 6,5 moles de óxido de etileno), Neodol® 45-7 (el producto de condensación del alcohol C_{14} - C_{15} lineal con 7 moles de óxido de etileno), Neodol® 45-4 (el producto de condensación del alcohol C_{14} - C_{15} lineal con 4

ES 2 265 966 T3

moles de óxido de etileno), comercializados por Shell Chemical Company, y Kyro® EOB (el producto de condensación del alcohol C₁₃-C₁₅ con 9 moles de óxido de etileno), comercializado por The Procter & Gamble Company. Otros tensioactivos no iónicos comerciales incluyen Dobanol 91-8®, comercializado por Shell Chemical Co. y Genapol UD-080®, comercializado por Hoechst. Esta categoría de tensioactivos no iónicos se menciona generalmente como “alquil etoxilatos”.

Los alquilpoliglicósidos preferidos tienen la fórmula



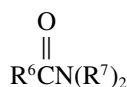
10

en donde R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquil-fenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo y mezclas de los mismos, en las que los grupos alquilo contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 18, de preferencia de aproximadamente 12 a aproximadamente 14 átomos de carbono; n es 2 ó 3, de preferencia 2; t es de 0 a aproximadamente 10, de preferencia 0; y x es de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 10, de preferencia de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 3, con máxima preferencia de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,7. El glicosilo se deriva preferiblemente de glucosa. Para preparar estos compuestos, se forma primero el alcohol o el alquilpolietoxialcohol y luego se hace reaccionar con glucosa o una fuente de glucosa para formar el glucósido (unión en la posición 1). Las unidades glicosilo adicionales pueden entonces unirse entre su posición 1 y las posiciones 2, 3, 4 y/o 6 de las unidades glicosilo precedentes, preferiblemente de forma predominante en la posición 2.

20

Tensioactivos de amidas de ácidos grasos que tienen la fórmula:

25



30

en donde R⁶ es un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21 (de preferencia de aproximadamente 9 a aproximadamente 17) átomos de carbono y cada R⁷ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄ y -(C₂H₄O)_xH, en donde x varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.

Las amidas preferidas son amidas de amoníaco C₈-C₂₀, monoetanolamidas, dietanolamidas e isopropanolamidas.

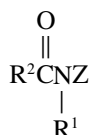
Preferiblemente el tensioactivo no iónico, cuando está presente en la composición, está presente en una cantidad eficaz, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15%, incluso aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, en peso.

Tensioactivo de tipo polihidroxiamida de ácido graso: las composiciones detergentes de esta invención también pueden contener una cantidad eficaz de un tensioactivo de tipo polihidroxiamida de ácido graso. La expresión “cantidad eficaz” significa que el formulador de la composición puede seleccionar una cantidad de polihidroxiamida de ácido graso para su incorporación en las composiciones que mejorará la capacidad limpiadora de la composición detergente. En general, para niveles convencionales, la incorporación de aproximadamente 1%, en peso, de amida de ácido polihidroxi-graso reforzará el comportamiento frente a la limpieza.

45

Las composiciones detergentes de la presente invención de forma típica comprenderán aproximadamente 1%, en peso, de tensioactivo de tipo polihidroxiamida de ácido graso, preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 30% de la polihidroxiamida de ácido graso. El componente tensioactivo de tipo polihidroxiamida de ácido graso comprende compuestos de la fórmula estructural:

50



55

en donde: R¹ es H, hidrocarbilo C₁-C₄, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi propilo o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquil C₁-C₄, más preferiblemente alquil C₁ o C₂, con máxima preferencia alquil C₁ (es decir metilo); y R² es un hidrocarbilo C₅-C₃₁, preferiblemente alquilo o alqueno C₇-C₁₉ de cadena lineal, más preferiblemente alquilo o alqueno C₉-C₁₇ de cadena lineal, con máxima preferencia alquilo o alqueno C₁₁-C₁₅ de cadena lineal, o sus mezclas; y Z es un polihidroxihidrocarbilo con una cadena de hidrocarbilo lineal con al menos 3 hidroxilos directamente unidos a la cadena, o un derivado alcoxlado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) del mismo. Z se derivará preferiblemente de un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora; más preferiblemente, Z será un glicidilo. Los azúcares reductores adecuados incluyen glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa y xilosa. Como materias primas se pueden utilizar jarabe de maíz con alto contenido en dextrosa, jarabe de maíz con alto contenido en fructosa y jarabe de maíz con alto contenido en maltosa, así como los azúcares individuales listados anteriormente. Estos jarabes de maíz pueden proporcionar una mezcla de componentes azucarados para Z. Debería entenderse que, de ningún mo-

ES 2 265 966 T3

do, se pretende excluir otras materias primas adecuadas. Z se seleccionará preferiblemente del grupo que consiste en $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ y derivados alcoxilados de los mismos, en donde n es un número entero de 3 a 5, inclusive, y R' es H o un monosacárido cíclico o alifático. Los más preferidos son glicitilos, en donde n es 4, especialmente $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

R' puede ser, por ejemplo, N-metilo, N-etilo, N-propilo, N-isopropilo, N-butilo, N-2-hidroxietilo o N-2-hidroxipropilo.

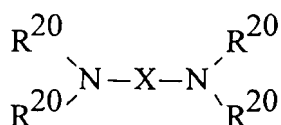
$\text{R}^2-\text{CO}-\text{N}<$ puede ser, por ejemplo, cocamida, estearamida, oleamida, lauramida, miristamida, capricamida, palmitamida, seboamida, etc.

Z puede ser 1-desoxiglucitilo, 2-desoxifructitilo, 1-desoximaltito, 1-desoxilactitilo, 1-desoxigalactitilo, 1-desoximanitilo, 1-desoximaltotritilo, etc.

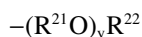
Los métodos para preparar polihidroxiamidas de ácido graso son conocidos en la técnica. En general, se pueden preparar haciendo reaccionar una alquilamina con un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora para formar la correspondiente N-alquil-polihidroxiamina y a continuación haciendo reaccionar la N-alquil-polihidroxiamina con un éster o triglicérido alifático graso en una etapa de condensación/amidación para obtener el producto N-alquil-N-polihidroxiamida de ácido graso. Procedimientos para preparar composiciones que contienen polihidroxiamidas de ácido graso se describen, por ejemplo, en GB-809.060, concedida el 18 de febrero de 1959 a Thomas Hedley & Co., Ltd., US-2.965.576, concedida el 20 de diciembre de 1960 a E. R. Wilson, US-2.703.798, concedida a Anthony M. Schwartz el 8 de marzo de 1955, y US-1.985.424, concedida el 25 de diciembre de 1934 a Piggott.

Diaminas: las composiciones detergentes líquidas preferidas, como las composiciones LDL líquidas de acción suave, útiles en los métodos de la presente invención pueden comprender además una o más diaminas, preferiblemente una cantidad de diamina tal que la relación entre el tensioactivo aniónico presente y la diamina sea de aproximadamente 40:1 a aproximadamente 2:1. Dichas diaminas proporcionan una mayor eliminación de la grasa y del material graso a la vez que mantienen niveles adecuados de las jabonaduras.

Las diaminas adecuadas para su uso en las composiciones de la presente invención tienen la fórmula:

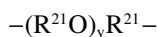


en donde cada R^{20} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo o alquilenoxi C_1-C_4 lineal o ramificado que tiene la fórmula:



en donde R^{21} es alquilenoxi C_2-C_4 lineal o ramificado y mezclas del mismo; R^{22} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y mezclas de los mismos; y es de 1 a aproximadamente 10; X es una unidad seleccionada de:

- i) alquilenoxi C_3-C_{10} lineal, alquilenoxi C_3-C_{10} ramificado, alquilenoxi C_3-C_{10} cíclico, alquilenoxi C_3-C_{10} ramificado cíclico, en donde un alquilenoxialquilenoxi tiene la fórmula:



en donde R^{21} e y son según se ha definido anteriormente en la presente memoria;

- ii) alquilenoxi C_3-C_{10} lineal, alquilenoxi C_3-C_{10} ramificado lineal, alquilenoxi C_3-C_{10} cíclico, alquilenoxi C_3-C_{10} ramificado cíclico, alquilenoxi C_6-C_{10} , en donde dicha unidad comprende uno o más restos dadores o captadores de electrones que proporcionan a dicha diamina un pK_a mayor de aproximadamente 8; y

- iii) mezclas de (i) y (ii)

siempre que dicha diamina tenga un pK_a de al menos aproximadamente 8.

Las diaminas preferidas de la presente invención tienen un pK_1 y un pK_2 que están ambos en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 11,5, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 8,4 a aproximadamente 11, más preferiblemente de aproximadamente 8,6 a aproximadamente 10,75. Para los fines de la presente invención la expresión " pK_a " equivale a las expresiones " pK_1 " y " pK_2 " juntas o separadas. La expresión pK_a se utiliza en la presente memoria descriptiva de forma análoga a como lo hace el experto en la técnica. Los valores pK_a pueden bus-

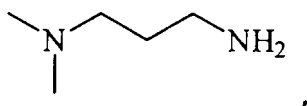
carse fácilmente en las fuentes bibliográficas convencionales como, por ejemplo, "Critical Stability Constants: vol. 2, Amines" de Smith y Martel, Plenum Press, N.Y. y Londres, (1975).

Como definición aplicada en la presente memoria, los valores pK_a de las diaminas se especifican como medidas en una solución acuosa a 25°C que tiene una fuerza iónica de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 M. En la presente memoria, el pK_a es una constante de equilibrio que depende de la temperatura y de la fuerza iónica, por lo que el valor que aparece en las referencias bibliográficas, si no está medido en la forma descrita anteriormente, puede no coincidir totalmente con los valores e intervalos comprendidos en la presente invención. Para eliminar esta ambigüedad, las condiciones y/o referencias relevantes utilizadas para los pK_a de esta invención son según se define en la presente memoria o en "Critical Stability Constants: vol. 2, Amines". Un método de medición típico es la valoración potenciométrica del ácido con hidróxido de sodio y la determinación del pK_a mediante métodos adecuados según se describen y referencian en "The Chemist's Ready Reference Handbook" de Shugar y Dean, McGraw Hill, NY, 1990.

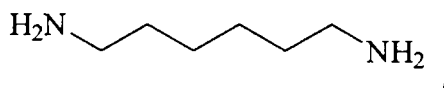
Las diaminas preferidas en cuanto a rendimiento y suministro son 1,3-bis(metilamino)ciclohexano, 1,3-diaminopropano ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,8$), 1,6-diaminohexano ($pK_1=11$; $pK_2=10$), 1,3-diaminopentano (Dytek EP) ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,9$), 2-metil 1,5-diaminopentano (Dytek A) ($pK_1=11,2$; $pK_2=10,0$). Otros materiales preferidos son las diaminas primaria/primarias que tienen separadores alquilenos C_4-C_8 . En general, las diaminas primarias son más preferidas que las diaminas secundarias y terciarias.

Los siguientes son ejemplos no limitativos de diaminas adecuadas para su uso en la presente invención:

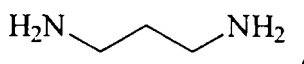
1-N,N-dimetilamino-3-aminopropano de fórmula:



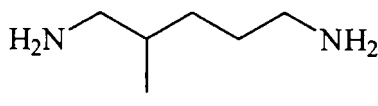
1,6-diaminohexano de fórmula:



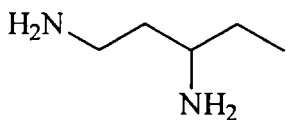
1,3-diaminopropano de fórmula:



2-metil-1,5-diaminopentano de fórmula:

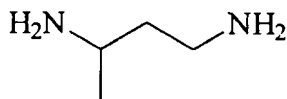


1,3-diaminopentano, comercializado con el nombre comercial Dytek EP, de fórmula:

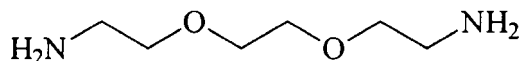


ES 2 265 966 T3

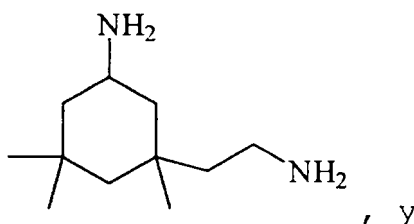
1,3-diaminobutano de fórmula:



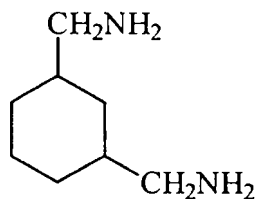
Jeffamine EDR 148, una diamina con una cadena principal alquilenoxi, que tiene la fórmula:



3-metil-3-aminoetil-5-dimetil-1-aminociclohexano (isoforondiamina) de fórmula:



1,3-bis(metilamino)ciclohexano de fórmula:



Componentes detergentes adicionales

Los siguientes son ejemplos no limitativos de componentes detergentes adicionales (ingredientes adyuvantes) útiles en las composiciones blanqueadoras, especialmente composiciones detergentes para el lavado de ropa, de la presente invención, incluyendo dichos ingredientes adyuvantes aditivos reforzantes de la detergencia, abrillantadores ópticos, polímeros para la liberación de la suciedad, agentes de transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, colorantes, sales de carga, hidrótrofos, fotoactivadores, fluorescentes, acondicionadores de tejidos, tensioactivos hidrolizables, conservantes, antioxidantes, quelantes, estabilizantes, agentes antien-cogimiento, agentes antiarrugas, germicidas, fungicidas, agentes anticorrosión y mezclas de los mismos.

Aditivos reforzantes de la detergencia: las composiciones blanqueadoras de la presente invención preferiblemente comprenden uno o más aditivos reforzantes de la detergencia o sistemas aditivos reforzantes de la detergencia. Cuando están presentes, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente 1% de aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente de aproximadamente 5%, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, preferiblemente a aproximadamente 50%, más preferiblemente a aproximadamente 30% en peso, de aditivo reforzante de la detergencia.

La concentración de aditivo reforzante de la detergencia puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación a que está destinada la composición y de la forma física que se desee que tenga la composición. Cuando está presente, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente un 1% de aditivo reforzante de la detergencia. Las formulaciones comprenderán de forma típica de aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, más de forma típica de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, en peso, de aditivo reforzante de la detergencia. Las formulaciones granuladas comprenden de forma típica de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, de forma más típica de aproximadamente 15% a aproximadamente 50%, en peso, del aditivo reforzante de la detergencia. Sin embargo, esto no significa que se excluyan niveles menores o mayores de aditivo reforzante de la detergencia.

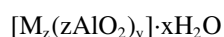
Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos o que contienen P incluyen, aunque no de forma limitativa, las sales de metal alcalino, amonio y alcanolamónio de polifosfatos (ilustrados por tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos vítreos), fosfonatos, ácido fítico, silicatos, carbonatos (incluidos bicarbonatos y sesquicar-

bonatos), sulfatos y aluminosilicatos. Sin embargo, en ciertos casos se requieren aditivos reforzantes de la detergencia sin fosfato. Cabe destacar que las presentes composiciones actúan sorprendentemente bien incluso en presencia de los llamados aditivos reforzantes de la detergencia “débiles” (en comparación con los fosfatos), tales como el citrato, o en la llamada situación “de infraestructura” que puede presentarse cuando se utilizan aditivos reforzantes de la detergencia de zeolita o de silicato laminar.

Ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo silicato son los silicatos de metal alcalino, especialmente aquellos que tienen una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 1,6:1 a 3,2:1 y silicatos laminares, como los silicatos de sodio descritos en la patente US-4.664.839, concedida a Rieck el 12 de mayo de 1987. NaSKS-6 es la marca registrada de un silicato laminar cristalino comercializado por Hoechst (comúnmente abreviado en la presente memoria como “SKS-6”). A diferencia de los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita, el aditivo reforzante de la detergencia de tipo silicato Na SKS-6 no contiene aluminio. El NaSKS-6 presenta la morfología delta- Na_2SiO_5 de silicato laminar. Puede prepararse mediante métodos como los descritos en las patentes DE-A-3.417.649 y DE-A-3.742.043. El SKS-6 es un silicato laminar muy preferido para su uso en la presente invención, aunque también pueden utilizarse otros silicatos laminares de este tipo tales como los silicatos laminares de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4, preferiblemente 2, e y es un número de 0 a 20, preferiblemente 0. Otros silicatos laminares de Hoechst incluyen NaSKS-5, NaSKS-7 y NaSKS-11 en sus formas alfa, beta y gamma. Como se indicó anteriormente, la forma delta- Na_2SiO_5 (NaSKS-6) es la más preferida para su uso en la presente invención. Otros silicatos pueden ser también útiles como, por ejemplo, el silicato magnésico, que puede servir como agente potenciador de la friabilidad en las formulaciones granuladas, como agente estabilizador para blanqueadores liberadores de oxígeno y como componente de los sistemas reguladores de las jabonaduras.

Ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo carbonato son los carbonatos de metales alcalinotérreos y alcalinos descritos en la solicitud de patente alemana 2.321.001, publicada el 15 de noviembre de 1973.

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato son útiles en la presente invención. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato son de gran importancia en la mayoría de las composiciones detergentes granuladas de limpieza intensiva actualmente comercializadas y pueden ser también un aditivo reforzante de la detergencia significativo para las formulaciones detergentes líquidas. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato incluyen los que tienen la fórmula empírica:



en donde z e y son números enteros de al menos 6, la relación molar de z a y está en el intervalo de 1,0 a aproximadamente 0,5, y x es un número entero de aproximadamente 15 a aproximadamente 264.

Los materiales de intercambio iónico de aluminosilicato útiles están comercializados. Estos aluminosilicatos pueden tener una estructura cristalina o amorfa y pueden ser aluminosilicatos naturales o sintéticos. Un método para la producción de materiales de intercambio iónico de aluminosilicato se describe en la patente US-3.985.669, concedida a Krummel y col. el 12 de octubre de 1976. Materiales de intercambio iónico de aluminosilicato cristalinos útiles en la presente invención están comercializados con las marcas Zeolita A, Zeolita P (B), Zeolita MAP y Zeolita X. En una realización especialmente preferida, el material de intercambio iónico de aluminosilicato cristalino tiene la fórmula:



en donde x es de aproximadamente 20 a aproximadamente 30, especialmente aproximadamente 27. Este material es conocido como Zeolita A. En la presente invención pueden utilizarse también zeolitas deshidratadas (x = 0 - 10). Preferiblemente, el aluminosilicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 a 10 micrómetros de diámetro.

Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados para los fines de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, una gran variedad de compuestos de policarboxilato. En la presente memoria el término “policarboxilato” se refiere a compuestos que tienen una pluralidad de grupos carboxilato, preferiblemente al menos 3 carboxilatos. El aditivo reforzante de la detergencia de tipo policarboxilato puede añadirse generalmente a la composición en forma ácida, aunque también puede añadirse en forma de sal neutra. Cuando se utiliza en forma de sal se prefieren sales de metales alcalinos como sodio, potasio y litio, o de alcanolamonio.

Entre los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato se encuentran diferentes categorías de material útiles. Una categoría importante de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato abarca los éter policarboxilatos, incluido oxidisuccinato, como los descritos en las patentes US-3.128.287, concedida a Berg el 7 de abril de 1964, US-3.635.830, concedida a Lamberti y col. el 18 de enero de 1972, y la patente US-3.936.448, concedida a Lamberti el 3 de febrero de 1976. Véanse también los aditivos reforzantes de la detergencia “TMS/TDS” de la patente US-4.663.071, concedida a Bush y col. el 5 de mayo de 1987. Los éter policarboxilatos adecuados también incluyen compuestos cíclicos, especialmente compuestos alicíclicos, como los descritos en las patentes US-3.923.679, concedida a Rapko el 2 de diciembre de 1975; US-4.158.635, concedida a Crutchfield y col. el 19 de junio de 1979; US-4.120.874, concedida a Crutchfield y col. el 17 de octubre de 1978 y US-4.102.903, concedida a Crutchfield y col. el 25 de julio de 1978.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia útiles son los éter-hidroxipolicarboxilatos, copolímeros del anhídrido maleico con etileno o vinil-metil-éter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como el ácido etilendiaminotetraacético y el ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido fenil-3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo citrato, por ejemplo, el ácido cítrico y las sales solubles del mismo (especialmente la sal sódica), son aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato de particular importancia para las formulaciones detergentes líquidas de limpieza intensiva por su disponibilidad a partir de recursos renovables y de su biodegradabilidad. Pueden usarse también citratos en las composiciones granuladas, especialmente junto con aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita y/o silicato laminar. Los oxidisuccinatos son también especialmente útiles en este tipo de composiciones y combinaciones.

También son adecuados en las composiciones blanqueadoras de la presente invención los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos y los compuestos relacionados descritos en la patente US-4.566.984, concedida a Bush el 28 de enero de 1986. Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo ácido succínico útiles incluyen los ácidos alquil y alquénil C₅-C₂₀ succínicos y sales de los mismos. Un compuesto especialmente preferido de este tipo es el ácido dodecenilsuccínico. Ejemplos específicos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo succinato incluyen: laurilsuccinato, miristilsuccinato, palmitilsuccinato, 2-dodecenilsuccinato (preferido), 2-pentadecenilsuccinato y similares. Los laurilsuccinatos son los aditivos reforzantes de la detergencia preferidos de este grupo y se describen en la patente EP-6200690,5/0.200.263, publicada el 5 de noviembre de 1986.

Otros policarboxilatos adecuados se describen en la patente US-4.144.226, concedida a Crutchfield y col. el 13 de marzo de 1979, y en la patente US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967. Véase también la patente US-3.723.322, concedida a Diehl.

También pueden incorporarse a las composiciones ácidos grasos, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos C₁₂-C₁₈, solos o junto con los susodichos aditivos reforzantes de la detergencia, especialmente aditivos reforzantes de la detergencia de tipo citrato y/o succinato, para obtener una acción reforzante de la detergencia adicional. Dicho uso de ácidos grasos producirá generalmente una disminución de las jabonaduras, lo que deberá tener en cuenta el formulador.

En las situaciones en que pueden usarse aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fósforo, y especialmente en la formulación de pastillas para lavado a mano de ropa, pueden usarse los diversos fosfatos de metales alcalinos, tales como los conocidos tripolifosfatos de sodio, pirofosfato de sodio y ortofosfato de sodio. Pueden usarse también aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfonato, tales como el etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos (véanse, por ejemplo, las patentes US-3.159.581, US-3.213.030, US-3.422.021, US-3.400.148 y US-3.422.137).

Agentes quelantes: las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden contener también opcionalmente uno o más agentes quelantes de hierro y/o manganeso. Agentes quelantes de este tipo se pueden seleccionar del grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y sus mezclas, todos ellos tal como se definen a continuación. Sin pretender imponer ninguna teoría, se piensa que la ventaja de estos materiales se debe, en parte, a su excepcional capacidad de separar iones hierro y manganeso de soluciones de lavado mediante la formación de quelatos solubles.

Ejemplos de agentes quelantes adecuados y sus niveles de uso se describen en las patentes US-5.576.282 y US-5.728.671.

Un quelante biodegradable preferido para uso en esta invención es disuccinato de etilendiamina ("EDDS"), especialmente el isómero [S,S] según se describe en la patente US-4.704.233, concedida el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins.

Las composiciones de la presente invención también pueden contener sales (o la forma ácida) hidrosolubles del ácido metil glicin di-acético (MGDA) como quelante o co-aditivo reforzante de la detergencia útil con, por ejemplo, aditivos reforzantes de la detergencia insolubles como las zeolitas, los silicatos laminares y similares.

Si se utilizan, estos agentes quelantes comprenderán generalmente de aproximadamente 0,1% en peso de las composiciones blanqueadoras de la presente invención a aproximadamente 15%, más preferiblemente 3,0%, en peso de las composiciones blanqueadoras de la presente invención.

Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes: las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden incluir también uno o más compuestos, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, para la inhibición de la transferencia de colorantes de un tejido a otro de colorantes disueltos y suspendidos encontrados durante el lavado del tejido y operaciones de acondicionamiento con tejidos coloreados.

ES 2 265 966 T3

Los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, poliviniloxazolidonas y polivinilimidazoles o mezclas de los mismos. Ejemplos de dichos agentes inhibidores de la transferencia de colorantes se describen en las patentes US-5.707.950 y US-5.707.951.

Otros agentes inhibidores de la transferencia de colorantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, los polímeros reticulados. Los polímeros reticulados son polímeros cuyas cadenas principales están interconectadas hasta un determinado grado; estas uniones pueden ser de naturaleza química o física, con posibles grupos activos en la cadena principal o en las ramificaciones. Los polímeros reticulados se han descrito en el Journal of Polymer Science, vol. 22, páginas 1035-1039.

En una realización, los polímeros reticulados están de manera que forman una estructura tridimensional rígida que puede atrapar colorantes en los poros de su estructura tridimensional.

En otra realización, los polímeros reticulados atrapan tintes por hinchamiento.

Polímeros reticulados adecuados se describen en la solicitud de patente europea codependiente 94870213.9/0719856.

La adición de dichos polímeros también refuerza la actividad de las enzimas en las composiciones blanqueadoras de la presente invención.

Los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes tienen la capacidad de formar complejos o adsorber colorantes fugitivos lavados de los tejidos secos antes de que los tintes puedan unirse a otros artículos en el lavado.

Cuando están presente en las composiciones blanqueadoras de la presente invención, los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes están presentes a niveles de aproximadamente 0,0001%, más preferiblemente de aproximadamente 0,01%, con máxima preferencia de aproximadamente 0,05%, en peso de las composiciones blanqueadoras a aproximadamente 10%, más preferiblemente a aproximadamente 2%, con máxima preferencia a aproximadamente 1%, en peso de las composiciones blanqueadoras.

Dispersantes: las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden contener también dispersantes. Las sales orgánicas hidrosolubles adecuadas son los ácidos homopoliméricos o copoliméricos o sus sales en los que el ácido policarboxílico consta por lo menos de dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono.

En la patente GB-A-1.596.756 se describen polímeros de este tipo. Ejemplos de estas sales son los poliacrilatos con peso molecular de 2.000-5.000 y sus copolímeros con anhídrido maleico, teniendo estos copolímeros un peso molecular de 1.000 a 100.000.

En especial, en las composiciones detergentes de la presente invención puede añadirse un copolímero de acrilato y metilacrilato como, p. ej., el 480N que tiene un peso molecular de 4000 a un nivel del 0,5% al 20% en peso de la composición.

Las composiciones de la invención pueden contener un compuesto peptizador de jabón calcáreo, el cual tiene una capacidad dispersante del jabón calcáreo (LSDP), como se define a continuación de no más de 8, preferiblemente no más de 7, con máxima preferencia no más de 6. El compuesto peptizador de jabón calcáreo está preferiblemente presente a un nivel de 0% a 20% en peso.

Una cuantificación de la eficacia de un peptizador de jabón calcáreo se obtiene mediante la capacidad dispersante del jabón calcáreo (LSDP) que se determina mediante ensayo de dispersante de jabón calcáreo según un artículo de H.C. Borghetty y C.A. Bergman, J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 27, págs. 88-90, (1950). Este método de ensayo de dispersión del jabón calcáreo es ampliamente utilizado por técnicos en este campo de la técnica y se referencia, por ejemplo, en los siguientes artículos; W.N. Linfield, Surfactant science Series, vol. 7, p. 3; W.N. Linfield, Tenside surf. det., vol. 27, págs. 159-163, (1990); y M.K. Nagarajan, W.F. Masler, Cosmetics and Toiletries, vol. 104, págs. 71-73, (1989). La LSDP es la relación de % en peso entre agente dispersante y oleato sódico requerida para dispersar los depósitos de jabón calcáreo formados por 0,025 g de oleato sódico en 30 ml de agua de 333 ppm de dureza equivalente de CaCO_3 ($\text{Ca:Mg}=3:2$).

Los tensioactivos con una buena acción peptizadora de jabón calcáreo incluirán ciertos óxidos de amina, betaínas, sulfobetaínas, alquil etoxisulfatos y alcoholes etoxilados.

Entre los tensioactivos ilustrativos que tienen una LSDP de no más de 8 para su uso en la presente invención se incluyen el dimetil óxido de amina $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$, los alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ etoxisulfatos con un grado medio de etoxilación de 1-5, en especial el tensioactivo alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ etoxisulfato con un grado de etoxilación de 3 (LSDP=4) y los alcoholes etoxilados $\text{C}_{14}\text{-C}_{15}$ con un grado medio de etoxilación de 12 (LSDP=6) o de 30, comercializados con los nombres comerciales Lutensol A012 y Lutensol A030, respectivamente, por BASF GmbH.

Los peptizadores de jabón calcáreo poliméricos adecuados de uso en la presente invención se encuentran descritos en el artículo de M.K. Nagarajan, W.F. Masler, que se encuentra en *Cosmetics and Toiletries*, vol. 104, págs. 71-73, (1989).

5 También pueden utilizarse como peptizadores de jabón calcáreo los blanqueadores hidrófobos tales como 4-[N-octanoil-6-aminohexanoil]benceno sulfonato, 4-[N-nonanoil-6-aminohexanoil]benceno sulfonato, 4-[N-decanoil-6-aminohexanoil]benceno sulfonato y mezclas de los mismos; y el nonanoiloxi benceno sulfonato junto con formulaciones blanqueadoras hidrófilas/hidrófobas.

10 *Enzimas*: las composiciones blanqueadoras pueden comprender, además de la amilasa de la presente invención, una o más enzimas detergentes que proporcionan ventajas de capacidad limpiadora y/o de cuidado de tejidos. Dichas enzimas pueden incluir proteasas, amilasas, celulasas y lipasas. Estas pueden incorporarse en las composiciones blanqueadoras líquidas no acuosas de la presente invención en la forma de suspensiones, "gránulos" o "pellets". Otro tipo
15 p. ej., las enzimas comercializadas por Novo Nordisk con el nombre comercial "SL" o las enzimas microencapsuladas comercializadas por Novo Nordisk con el nombre comercial "LDP". Enzimas y niveles adecuados de uso se describen en las patentes US-5.576.282.

20 Enzimas añadidas a las composiciones de la presente memoria en la forma de pellets de enzimas convencionales son especialmente preferidas de uso en la presente invención. Dichos pellets oscilarán generalmente en tamaño de aproximadamente 100 a 1.000 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 800 micrómetros y se suspenderán por toda la fase líquida no acuosa de la composición. Se ha descubierto que pellets en las composiciones de la presente invención, en comparación con otras formas enzimáticas, presentan estabilidad enzimática especialmente deseada en términos de retención de actividad enzimática con el tiempo. Por tanto, las composiciones que utilizan
25 pellets no necesitan contener un estabilizante convencional de enzimas, como los utilizados más frecuentemente cuando las enzimas se incorporan en detergentes líquidos acuosos.

Ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pullulasas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasas, condroitinasas, lacasa, amilasas conocidas, mananasas, xiloglucanasas y mezclas de las mismas. Una combinación preferida es una composición blanqueadora que tiene una mezcla de enzimas aplicables convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con la amilasa de la presente invención.

35 Ejemplos de dichas enzimas adecuadas se describen en las patentes US-5.576.282, US-5.728.671 y US-5.707.950

Proteasas adecuadas son las subtilisinas que se obtienen de cepas específicas de *B. subtilis* y *B. licheniformis* (subtilisina BPN y BPN'). Una proteasa adecuada se obtiene de una cepa de *Bacillus* que presenta una actividad máxima en el intervalo de pH de 8-12, y es desarrollada y comercializada como ESPERASE® por Novo Industries A/S de Dinamarca, en adelante "Novo". La preparación de esta enzima y de enzimas análogas se describe en la patente GB-1.243.784 de Novo. Otras proteasas adecuadas incluyen ALCALASE®, DURAZYM® y SAVINASE® de Novo y MAXATASE®, MAXACAL®, PROPERASE® y MAXAPEM® (proteína obtenida por ingeniería genética de Maxacal) de Gist-Brocades. Las enzimas proteolíticas engloban asimismo serina-proteasas bacterianas modificadas como las descritas en la solicitud EP-87 303761.8, presentada el 28 de abril de 1987 (en particular las páginas 17, 24 y 98),
45 y denominada "Proteasa B" en la presente memoria, y en la solicitud EP-199.404, Venegas, publicada el 29 de octubre de 1986, referida a una enzima proteolítica bacteriana modificada de serina denominada en la presente invención "Proteasa A". Más preferida es la denominada en la presente memoria "Proteasa C", la cual es una variante de una serina proteasa alcalina de *Bacillus* en la cual la lisina está sustituida por arginina en la posición 27, la tirosina está sustituida por valina en la posición 104, la serina está sustituida por asparagina en la posición 123 y la alanina está sustituida
50 por treonina en la posición 274. La Proteasa C se describe en la solicitud EP 90915958:4, que corresponde a WO 91/06637, publicado el 16 de mayo de 1991. Las variantes genéticamente modificadas, especialmente de la Proteasa C, también están incluidas en la presente invención. Véase asimismo una proteasa de pH alto de *Bacillus* sp. NCIMB 40338 descrita en WO 93/18140 A concedida a Novo. En WO 92/03529 A, concedida a Novo, se describen detergentes enzimáticos que comprenden proteasa, una o más enzimas adicionales y un inhibidor de proteasa reversible.
55 Si se desea, existe una proteasa con adsorción reducida e hidrólisis aumentada según se describen en WO 95/07791 concedida a Procter & Gamble. En WO 94/25583, concedida a Novo, se describe una proteasa recombinante similar a la tripsina para detergentes adecuados según la presente invención.

Más en detalle, la proteasa que recibe el nombre de "Proteasa D" es una variante de la carbonil hidrolasa que tiene
60 una secuencia de aminoácidos que no existe en la naturaleza, la cual se deriva de una carbonil hidrolasa precursora por sustitución de un aminoácido diferente en una pluralidad de residuos de aminoácidos en una posición de dicha carbonil hidrolasa equivalente a la posición +76, preferiblemente también junto con una o más posiciones de residuos de aminoácidos equivalentes a las seleccionadas del grupo que consiste en +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 y/o +274
65 según la numeración de la subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens*, como se describe en WO 95/10615, publicado el 20 de abril de 1995 por Genencor International. También son adecuadas para la presente invención las proteasas descritas en las solicitudes de patente EP 251 446 y WO91/06637 y la proteasa BLAP® descrita en WO91/02792. Las enzimas proteolíticas están incorporadas en las composiciones blanqueadoras de la presente invención a un nivel de

ES 2 265 966 T3

0,0001% a 2%, preferiblemente de 0,001% a 0,2%, más preferiblemente de 0,005% a 0,1%, de enzima pura en peso de la composición.

Proteasas útiles se describen también en las publicaciones PCT: WO 95/30010, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & Gamble Company; WO 95/30011, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & Gamble Company; WO 95/29979, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & Gamble Company.

Otras proteasas especialmente útiles son variantes de proteasa con sustitución múltiple que comprenden una sustitución de un residuo de aminoácido por otro residuo de aminoácido natural en una posición del residuo de aminoácido que corresponde a la posición 103 de la subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens* junto con una sustitución de un residuo de aminoácido por otro residuo de aminoácido natural en una o más posiciones del residuo de aminoácido que corresponden a las posiciones 1, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 27, 33, 37, 38, 42, 43, 48, 55, 57, 58, 61, 62, 68, 72, 75, 76, 77, 78, 79, 86, 87, 89, 97, 98, 99, 101, 102, 104, 106, 107, 109, 111, 114, 116, 117, 119, 121, 123, 126, 128, 130, 131, 133, 134, 137, 140, 141, 142, 146, 147, 158, 159, 160, 166, 167, 170, 173, 174, 177, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 192, 194, 198, 203, 204, 205, 206, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 222, 224, 227, 228, 230, 232, 236, 237, 238, 240, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 265, 268, 269, 270, 271, 272, 274 y 275 de la subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens*; en donde cuando dicha variante de proteasa incluye una sustitución del residuo de aminoácido en las posiciones que corresponden a las posiciones 103 y 76, existe también una sustitución de un residuo de aminoácido en una o más posiciones del residuo de aminoácido diferentes a las posiciones del residuo de aminoácido que corresponde a las posiciones 27, 99, 101, 104, 107, 109, 123, 128, 166, 204, 206, 210, 216, 217, 218, 222, 260, 265 o 274 de la subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens* y/o variantes de la proteasa con sustitución múltiple que comprende una sustitución de un residuo de aminoácido por otro residuo de aminoácido natural en una o más posiciones del residuo de aminoácido que corresponde a las posiciones 62, 212, 230, 232, 252 y 257 de la subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens* como se describe en las solicitudes PCT WO 99/20727, WO 99/20726 y WO 99/20723, todas ellas de The Procter & Gamble Company.

Más preferiblemente la variante de proteasa incluye un conjunto de sustitución seleccionado del grupo que consiste en:

12/76/103/104/130/222/245/261;

62/103/104/159/232/236/245/248/252;

62/103/104/159/213/232/236/245/248/252;

62/101/103/104/159/212/213/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/232/236/245;

68/103/104/159/230/232/236/245;

68/103/104/159/209/232/236/245;

68/103/104/159/232/236/245/257;

68/76/103/104/159/213/232/236/245/260;

68/103/104/159/213/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/183/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/185/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/185/210/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/210/232/236/245/248/252;

68/103/104/159/213/232/236/245;

98/103/104/159/232/236/245/248/252;

98/102/103/104/159/212/232/236/245/248/252;

101/103/104/159/232/236/245/248/252;

102/103/104/159/232/236/245/248/252;

ES 2 265 966 T3

103/104/159/230/236/245;

103/104/159/232/236/245/248/252;

5 103/104/159/217/232/236/245/248/252;

103/104/130/159/232/236/245/248/252;

10 103/104/131/159/232/236/245/248/252;

103/104/159/213/232/236/245/248/252; y

103/104/159/232/236/245.

15 Incluso aún más preferiblemente la variante de la proteasa incluye un conjunto de sustitución seleccionado del grupo que consiste en:

12R/76D/103A/104T/130T/222S/245R/261D;

20 62D/103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

62D/103A/104I/159D/213R/232V/236H/245R/248D/252K;

25 68A/103A/104I/159D/209W/232V/236H/245R;

68A/76D/103A/104I/159D/213R/232V/236H/245R/260A;

68A/103A/104I/159D/213E/232V/236H/245R/248D/252K;

30 68A/103A/104I/159D/183D/232V/236H/245R/248D/252K;

68A/103A/104I/159D/232V/236H/245R;

35 68A/103A/104I/159D/230V/232V/236H/245R;

68A/103A/104I/159D/232V/236H/245R/257V;

68A/103A/104I/159D/213G/232V/236H/245R/248D/252K;

40 68A/103A/104I/159D/185D/232V/236H/245R/248D/252K;

68A/103A/104I/159D/185D/210L/232V/236H/245R/248D/252K;

45 68A/103A/104I/159D/210L/232V/236H/245R/248D/252K;

68A/103A/104I/159D/213G/232V/236H/245R;

98L/103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

50 98L/102A/103A/104I/159D/212G/232V/236H/245R/248D/252K;

101G/103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

55 102A/103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

103A/104I/159D/230V/236H/245R;

103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

60 103A/104I/159D/217E/232V/236H/245R/248D/252K;

103A/104I/130G/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

103A/104I/131V/159D/232V/236H/245R/248D/252K;

65 103A/104I/159D/213R/232V/236H/245R/248D/252K; y

103A/104I/159D/232V/236H/245R.

ES 2 265 966 T3

Con máxima preferencia la variante de la proteasa incluye el conjunto de sustitución 101/103/104/159/232/236/245/248/252, preferiblemente 101G/103A/104I/159D/232V/236H/245R/248D/252K.

Las celulasas utilizables en la presente invención incluyen celulasa bacteria o fúngica. Preferiblemente, tendrán un pH óptimo de entre 5 y 9,5. Celulasas adecuadas se proponen en la patente US-4.435.307, Barbesgoard y col., que describe una celulasa fúngica producida a partir de *Humicola insolens*. Celulasas adecuadas se describen también en los documentos GB-A-2.075.028; GB-A-2.095.275 y DE-OS-2.247.832.

Ejemplos de estas celulasas son las celulasas obtenidas de una cepa de *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), en particular la cepa de *Humicola* DSM 1800.

Otras celulasas adecuadas son celulasas procedentes de *Humicola insolens* que tienen un peso molecular de aproximadamente 0,08 ag (50 KDa), un punto isoelectrico de 5,5 y que contienen 415 aminoácidos; y una endoglucanasa de ~43 kD derivada de *Humicola insolens*, DSM 1800, que presenta actividad celulasa; un componente de endoglucanasa preferido tiene la secuencia de aminoácidos descrita en la solicitud PCT WO 91/17243. También son celulasas adecuadas las celulasas EGIII de *Trichoderma longibrachiatum* descritas en WO94/21801, Genencor, publicado el 29 de septiembre de 1994. Celulasas especialmente adecuadas son las celulasas que tienen ventajas de cuidado del color. Ejemplos de celulasas de este tipo son las celulasas descritas en la solicitud de patente europea n° 91202879.2 presentada el 6 de noviembre de 1991 (Novo). Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S) son especialmente útiles. Véase también WO91/17243.

Las enzimas peroxidasa son conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, peroxidasa de rábano, ligninasa y haloperoxidasa como la cloro-peroxidasa y la bromo-peroxidasa. Las composiciones blanqueadoras que contienen peroxidasa están descritas, por ejemplo, en las patentes US-5.576.282, US-5.728.671 y US-5.707.950, solicitudes PCT WO 89/099813, WO89/09813 y en la solicitud EP 91202882.6, presentada el 6 de noviembre de 1991, y EP-96870013.8, presentada el 20 de febrero de 1996. También es adecuada la enzima lacasa.

Los mejoradores preferidos son fentiazina y fenoxasina sustituidas, ácido 10-fenotiazin propiónico (PPT), ácido 10-etilfenotiazin-4-carboxílico (EPC), ácido 10-fenoxazin propiónico (POP) y 10-metilfenoxazina (descritos en WO 94/12621) y siringatos sustituidos (alquil C3-C5 siringatos sustituidos) y fenoles. El percarbonato sódico o el perborato son fuentes de peróxido de hidrógeno preferidas.

Dichas peroxidases normalmente están incorporadas en la composición blanqueadora a niveles de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición blanqueadora.

Otras enzimas preferidas que se pueden incluir en las composiciones blanqueadoras de la presente invención incluyen las lipasas. Enzimas lipasa adecuadas para el uso en detergentes incluyen las producidas por microorganismos del grupo de las *Pseudomonas*, como por ejemplo *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, según se describe en la patente GB-1.372.034. Las lipasas adecuadas incluyen las que exhiben una reacción cruzada inmunológica positiva con el anticuerpo de la lipasa, producidas por el microorganismo *Pseudomonas fluorescent* IAM 1057. Esta lipasa es comercializada por Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón, con el nombre comercial Lipase P "Amano", en lo sucesivo denominada "Amano-P". Otras lipasas comerciales adecuadas incluyen Amano-CES, lipasas ex *Chromobacter viscosum*, por ejemplo *Chromobacter viscosum* var. lipolítica NRRLB 3673 de Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; lipasas de *Chromobacter viscosum* de U.S. Biochemical Corp., EE.UU. y Disoynt Co., Holanda, y lipasas ex *Pseudomonas gladioli*. Las lipasas especialmente adecuadas son lipasas tales como M1 LIPASE® y LIPOMAX® (Gist-Brocades) y LIPOLASE® y LIPOLASE ULTRA® (Novo) las cuales se ha descubierto que son muy eficaces cuando se utilizan junto con las composiciones de la presente invención.

También son adecuadas cutinasas [EC 3.1.1.50] que pueden ser consideradas como un tipo especial de lipasa, a saber lipasas que no requieren una activación interfacial. La adición de cutinasas a las composiciones blanqueadoras se ha descrito, p. ej., en WO 88/09367 (Genencor).

Las lipasas y/o cutinasas están normalmente incorporadas en la composición blanqueadora a niveles de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición blanqueadora.

Se pueden incluir amilasas conocidas (α y/o β) para eliminar las manchas a base de carbohidratos. El documento WO 94/02597, Novo Nordisk A/S publicado el 3 de febrero de 1994, describe composiciones limpiadoras que incorporan amilasas mutantes. Véase también WO94/18314, Genencor, publicado el 18 de agosto de 1994, y WO95/10603, Novo Nordisk A/S, publicado el 20 de abril de 1995. Otras amilasas conocidas para su uso en las composiciones blanqueadoras incluyen tanto las α -amilasas como las β -amilasas. Las α -amilasas se conocen en la técnica e incluyen aquellas descritas en las patentes US-5.003.257; EP 252.666; WO 91/00353; FR 2.676.456; EP 285.123; EP 525.610; EP 368.341; y GB-1.296.839 (Novo). Otras amilasas adecuadas son las amilasas de mayor estabilidad que incluyen PURAFAC OX AM® descrita en WO 94/18314, publicado el 18 de agosto de 1994 y WO96/05295, Genencor, publicado el 22 de febrero de 1996, y variantes de la amilasa de Novo Nordisk A/S, descritas en WO 95/10603, publicado en abril de 95.

Ejemplos de productos de α -amilasas comerciales son TERMAMYL®, BAN®, FUNGAMYL® y DURAMYL®, todas comercializadas por Novo Nordisk A/S Dinamarca. En WO95/26397 se describen otras amilasas adecuadas:

las α -amilasas caracterizadas por tener una actividad específica al menos 25% superior a la actividad específica de TERMAMYL® en un intervalo de temperatura de 25°C a 55°C y a un valor de pH en el intervalo de 8 a 10, medido mediante el ensayo de actividad de la α -amilasa Phadebas®. Otras enzimas amilolíticas con mejores propiedades de nivel de actividad y con una combinación de termoestabilidad y un mayor nivel de actividad se encuentran descritas en WO95/35382.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender también una enzima mananasa. Preferiblemente, la mananasa se selecciona del grupo que consiste en: tres enzimas de degradación de mananos: EC 3.2.1.25: β -manosidasa, EC 3.2.1.78: Endo-1,4- β -manosidasa, denominada en lo sucesivo "mananasa", y EC 3.2.1.100: 1,4- β -manobiosidasa y mezclas de las mismas. (IUPAC Classification- Enzyme nomenclature, 1992 ISBN 0-12-227165-3 Academic Press).

Más preferiblemente, las composiciones de tratamiento de la presente invención, cuando está presente una mananasa, comprenden una β -1,4-Manosidasa (E.C. 3.2.1.78) conocida como Mananasa. El término "mananasa" o "galactomananasa" significa una enzima mananasa definida de acuerdo con la técnica cuya denominación oficial es manano-endo-1,4-beta-manosidasa, que tiene los nombres alternativos de beta-mananasa y endo-1,4-mananasa y que cataliza la reacción: hidrólisis aleatoria de uniones 1,4-beta-D-manosídicas en mananos, galactomananos, glucomananos y galactoglucomananos.

En particular, las mananasas (EC 3.2.1.78) constituyen un grupo de polisacaridasas que degradan mananos y son enzimas capaces de escindir las cadenas de poliosa que contienen unidades de manosa, es decir, que son capaces de escindir enlaces glicosídicos en mananos, glucomananos, galactomananos y galactoglucomananos. Los mananos son polisacáridos que tienen una cadena principal compuesta de β -manosa con enlaces en 1,4; los glucomananos son polisacáridos que tienen una cadena principal β -manosa y glucosa alternando más o menos regularmente con enlaces en 1,4; los galactomananos y los galactoglucomananos son mananos y glucomananos con ramificaciones laterales de α -galactosa con enlaces en 1,6. Estos compuestos pueden ser acetilados.

La degradación de los galactomananos y los galactoglucomananos se ve facilitada por una eliminación total o parcial de las ramificaciones laterales de la galactosa. También la degradación de los mananos, glucomananos, galactomananos y galactogluco-mananos acetilados se ve facilitada por la desacetilación total o parcial. Los grupos acetilo pueden ser eliminados por álcalis o por manano acetilesterasas. Los oligómeros que se liberan de las mananasas o por una combinación de mananasas y α -galactosidasa y/o manan acetil esterazas pueden degradarse adicionalmente para que la β -manosidasa y/o β -glucosidasa liberen maltosa libre.

Se han identificado mananasas en diferentes microorganismos *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., Appl. Environ. Microbiol., vol. 56, núm. 11, págs. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus* en forma de dímero que tiene un peso molecular de 0,27 ag (162 kDa) y un pH óptimo de 5,5-7,5. Mendoza y col., World J. Microbiol. Biotech., vol. 10, núm. 5, págs. 551-555 (1994) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus subtilis* que tiene un peso molecular de 0,06 ag (38 kDa), una actividad óptima a pH 5,0 y 55°C y un pI de 4,8. La patente JP-03047076 describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus* sp. que tiene un peso molecular de 0,62 ag (373 kDa) medido mediante filtración en gel, un pH óptimo de 8-10 y un pI de 5,3-5,4. La patente JP-63056289 describe la producción de una beta-mananasa termoestable alcalina que hidroliza los enlaces beta-1,4-D-manopiranosido de p.ej., mananos y produce manooligosacáridos. La patente JP-63036774 se refiere al microorganismo *Bacillus* FERM P-8856 que produce beta-mananasa y beta-manosidasa a un pH alcalino. En la patente JP-08051975 se describen beta-manasas alcalinas del *Bacillus* sp. AM-001. Una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* útil para el blanqueado de pasta y papel y un método de preparación de la misma se describe en WO 97/11164. En WO 91/18974 se describe una hemicelulasa como glucanasa, xilanasa o mananasa activas a un pH y temperatura extremos. En WO 94/25576 se describe una enzima de *Aspergillus aculeatus*, CBS 101.43, que presenta actividad mananasa y puede ser útil para la degradación o modificación de la pared celular de plantas o algas. En WO 93/24622 se describe una mananasa aislada de *Trichoderma reesei* útil para el blanqueado de pastas lignocelulósicas. Una hemicelulasa capaz de degradar una hemicelulosa que contiene manano se describe en WO91/18974 y una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* se describe en WO97/11164.

Preferiblemente, la enzima mananasa será una mananasa alcalina como se define más adelante, más preferiblemente, una mananasa de origen bacteriano. Especialmente, la composición detergente para lavado de ropa de la presente invención comprenderá una mananasa alcalina seleccionada de la mananasa de la cepa *Bacillus agaradhaerens* NICMB 40482; la mananasa de *Bacillus subtilis* cepa 168, gen yght; la mananasa de *Bacillus* sp. I633 y/o la mananasa de *Bacillus* sp. AAI12. La mananasa más preferida para su inclusión en las composiciones detergentes de la presente invención es la enzima mananasa procedente de *Bacillus* sp. I633, como se describe en la patente danesa codependiente PA 1998 01340.

La expresión "enzima mananasa alcalina" abarca una enzima que tiene una actividad enzimática de al menos 10%, preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 40%, de su actividad máxima, a un pH dado que oscila de 7 a 12, preferiblemente de 7,5 a 10,5.

La mananasa alcalina de *Bacillus agaradhaerens* NICMB 40482 se describe en la patente codependiente US-09/111.256. Más específicamente esta mananasa es:

ES 2 265 966 T3

- i) un polipéptido producido por *Bacillus agaradhaerens*, NCIMB 40482; o
- ii) un polipéptido que comprende una secuencia de aminoácidos mostrada en las posiciones 32-343 de la SEC. 2 mostrada en la patente US-09/111.256; o
- iii) un análogo del polipéptido definido en i) o ii) que es homólogo al menos en un 70% a dicho polipéptido, o se deriva de dicho polipéptido por sustitución, delección o adición de uno o varios aminoácidos, o es inmunológicamente reactivo con un anticuerpo policlonal dirigido contra dicho polipéptido en forma purificada.

También abarca el correspondiente polipéptido aislado que tiene una actividad mananasa seleccionada del grupo que consiste en:

- (a) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa y que comprenden una secuencia de nucleótidos como se muestra en la SEC. 1 del nucleótido 97 al nucleótido 1029, como se describe en la patente US-09/111.256;
- (b) especies homólogas de (a);
- (c) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa que es idéntico al menos en un 70% a la secuencia de aminoácidos de SEC. 2 del residuo de aminoácido 32 al residuo de aminoácido 343, como se muestra en la patente US-09/111.256;
- (d) moléculas complementarias a (a), (b) o (c); y
- (e) secuencias degeneradas de los nucleótidos de (a), (b), (c) o (d).

El plásmido pSJ1678 que comprende la molécula de polinucleótido (la secuencia de ADN) que codifica dicha mananasa ha sido transformado en una cepa de la *Escherichia coli* depositada por los inventores según el Tratado de Budapest sobre el Reconocimiento Internacional del Depósito de Microorganismos a los fines del Procedimiento en materia de Patentes en la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, Alemania, el 18 de mayo de 1998 con el número de depósito DSM 12180.

Una segunda enzima más preferida es la mananasa de la cepa de *Bacillus subtilis* 168, la cual se describe en la patente codependiente US-09/095.163. Más específicamente esta mananasa es:

- i) la codificada por la parte codificante de la secuencia de ADN mostrada en la SEC. 5 de la patente US-09/095.163 o un análogo de dicha secuencia; y/o
- ii) un polipéptido que comprende una secuencia de aminoácidos como se muestra en la SEC. 6 mostrada en la patente US-09/095.163; o
- iii) un análogo del polipéptido definido en ii) que es homólogo al menos en un 70% a dicho polipéptido, se deriva de dicho polipéptido por sustitución, delección o adición de uno o varios aminoácidos, o es inmunológicamente reactivo con un anticuerpo policlonal dirigido contra dicho polipéptido en forma purificada.

También abarcan el correspondiente polipéptido aislado con actividad mananasa seleccionado del grupo que consiste en:

- (a) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa y que comprenden una secuencia de nucleótidos como se muestra en la SEC. 5 como se muestra en la patente US-09/095,163
- (b) especies homólogas de (a);
- (c) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa que es idéntico al menos en un 70% a la secuencia de aminoácidos de SEC. 6 como se muestra en la patente US-09/095,163;
- (d) moléculas complementarias a (a), (b) o (c); y
- (e) secuencias degeneradas de los nucleótidos de (a), (b), (c) o (d).

Una tercera mananasa más preferida se describe en la patente danesa codependiente PA 1998 01340. Más específicamente, esta mananasa es:

- i) un polipéptido producido por *Bacillus* sp. I633;
- ii) un polipéptido que comprende una secuencia de aminoácido como se muestra en las posiciones 33-340 de la SEC. 2 de la patente danesa PA 1998 01340; o

- iii) un análogo del polipéptido definido en i) o ii) que es homólogo al menos en un 65% a dicho polipéptido, se deriva de dicho polipéptido por sustitución, delección o adición de uno o varios aminoácidos, o es inmunológicamente reactivo con un anticuerpo policlonal dirigido contra dicho polipéptido en forma purificada.

También abarca la correspondiente molécula de polinucleótido aislada seleccionada del grupo que consiste en:

- (a) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa y que comprenden una secuencia de nucleótidos como se muestra en la SEC. 1 del nucleótido 317 al nucleótido 1243, en la patente danesa PA 1998 01340;
- (b) especies homólogas de (a);
- (c) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa que es idéntico al menos en un 65% a la secuencia de aminoácidos de SEC. 2 del residuo de aminoácido 33 al residuo de aminoácido 340 de la patente danesa PA 1998 01340;
- (d) moléculas complementarias a (a), (b) o (c); y
- (e) secuencias degeneradas de los nucleótidos de (a), (b), (c) o (d).

El plásmido pBXM3 que comprende la molécula de polinucleótido (la secuencia de ADN) que codifica dicha mananasa ha sido transformado en una cepa de la *Escherichia coli* que ha sido depositada por los inventores según el Tratado de Budapest sobre el Reconocimiento Internacional del Depósito de Microorganismos a los fines del Procedimiento en materia de Patentes en la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, Alemania, el 29 de mayo de 1998 con el número de depósito DSM 12197.

Una cuarta mananasa más preferida se describe en la patente danesa codependiente PA 1998 01341. Más específicamente, esta mananasa es:

- i) un polipéptido producido por *Bacillus* sp. AAI 12;
- ii) un polipéptido que comprende una secuencia de aminoácidos como se muestra en las posiciones 25-362 de la SEC. 2 de la patente danesa PA 1998 01341; o
- iii) un análogo del polipéptido definido en i) o ii) el cual es homólogo al menos en 65% a dicho polipéptido, derivado de dicho polipéptido por sustitución, delección o adición de uno o varios aminoácidos, o es inmunológicamente reactivo con un anticuerpo policlonal dirigido contra dicho polipéptido en forma purificada.

También abarca la correspondiente molécula de polinucleótido aislada seleccionada del grupo que consiste en

- (a) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa y que comprenden una secuencia de nucleótidos como se muestra en la SEC. 1 del nucleótido 225 al nucleótido 1236, como se muestra en la patente danesa PA 1998 01341;
- (b) especies homólogas de (a);
- (c) moléculas de polinucleótido que codifican un polipéptido con actividad mananasa que es idéntico al menos en un 65% a la secuencia de aminoácidos de SEC. 2 del residuo de aminoácido 25 al residuo de aminoácido 362, como se muestra en la patente danesa PA 1998 01341;
- (d) moléculas complementarias a (a), (b) o (c); y
- (e) secuencias degeneradas de los nucleótidos de (a), (b), (c) o (d).

El plásmido pBXM1 que comprende la molécula de polinucleótido (la secuencia de ADN) que codifica dicha mananasa ha sido transformado en una cepa de la *Escherichia coli* que ha sido depositada por los inventores según el Tratado de Budapest sobre el Reconocimiento Internacional del Depósito de Microorganismos a los fines del Procedimiento en materia de Patentes en la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, Alemania, el 7 de octubre de 1998 con el número de depósito DSM 12433.

La mananasa, cuando está presente, está incorporada en las composiciones de tratamiento de la presente invención preferiblemente a un nivel de 0,0001% a 2%, más preferiblemente de 0,0005% a 0,1%, más preferiblemente de 0,001% a 0,02%, de enzima pura en peso de la composición.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender también una enzima xiloglucanasa. Las xiloglucanasas adecuadas para los fines de la presente invención son enzimas que presentan actividad endoglucanasa específica de xiloglucano, preferiblemente a un nivel de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1%, más preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,5%, en peso de la composición. En la presente memoria, la expre-

ES 2 265 966 T3

sión “actividad endoglucanasa” significa la capacidad de la enzima para hidrolizar las uniones 1,4- β -D-glicosídicas presentes en cualquier material celulósico, tal como celulosa, derivados de celulosa, liquenina, β -D-glucano o xiloglucano. La actividad endoglucanasa puede determinarse mediante los métodos conocidos en la técnica, ejemplos de los cuales se describen en WO 94/14953 y más adelante. Una unidad de actividad endoglucanasa (p.ej., CMCU, AVIU, XGU o BGU) se define como la producción de 1 μ mol de azúcar reductor/min de un sustrato de glucano, siendo el sustrato de glucano, p. ej., CMC (CMCU), Avicell hinchado ácido (AVIU), xiloglucano (XGU) o β -glucano de cereal (BGU). Los azúcares reductores se determinan como se describe en WO 94/14953 y a continuación. La actividad específica de una endoglucanasa frente a un sustrato se define como unidades/mg de proteína.

Son adecuadas las enzimas que presentan una actividad endoglucanasa XGU máxima (en lo sucesivo “específicas de xiloglucano”), y donde la enzima:

- i) está codificada por una secuencia de ADN que está comprendida o incluida en al menos una de las siguientes secuencias parciales

```
(a) ATTCATTTGT GGACAGTGGA C (SEC. 1)
(b) GTTGATCGCA CATTGAACCA (SEC. 2)
(c) ACCCCAGCCG ACCGATTGTC (SEC. 3)
(d) CTTCCTTACC TCACCATCAT (SEC. 4)
(e) TTAACATCTT TTCACCATGA (SEC. 5)
(f) AGCTTTCCCT TCTCTCCCTT (SEC. 6)
(g) GCCACCCTGG CTTCCGCTGC CAGCCTCC (SEC. 7)
(h) GACAGTAGCA ATCCAGCATT (SEC. 8)
(i) AGCATCAGCC GCTTTGTACA (SEC. 9)
(j) CCATGAAGTT CACCGTATTG (SEC. 10)
(k) GCACTGCTTC TCTCCCAGGT (SEC. ~11)
(l) GTGGGCGGCC CCTCAGGCAA (SEC. 12)
(m) ACGCTCCTCC AATTTTCTCT (SEC. 13)
(n) GGCTGGTAG TAATGAGTCT (SEC. 14)
(o) GGCGCAGAGT TTGGCCAGGC (SEC. 15)
(p) CAACATCCCC GGTGTTCTGG G (SEC. 16)
(q) AAAGATTCAT TTGTGGACAG TGGACGTTGA
    AACCAACCCC AGCCGACCGA
    TTGTCCTTCC TTACCTCACC ATCATTTAAC
    CATGAAGCTT TCCCTTCTCT
    CCCTTGCCAC CCTGGCTTCC GCTGCCAGCC
    CACACTTCTG CGGTCAGTGG
    GATACGCCA CCGCCGGTGA CTTACCCCTG
    TTTGGGGCGA GACGGCCGGC
```

ES 2 265 966 T3

ACCGGCTCCC AGTGCACTGG AGTCGACTCC TACAGCGGCG
 ACACCATCGC TTGTCACACC
 5 AGCAGGTCCT GGTCGGAGTA GCAGCAGCGT CAAGAGCTAT
 GCCAACG (SEC. 17) o
 10 (r) CAGCATCTCC ATTGAGTAAT CACGTTGGTG TTCGGTGGCC
 CGCCGTGTTG CGTGGCGGAG
 GCTGCCGGGA GACGGGTGGG GATGGTGGTG GGAGAGAATG
 15 TAGGGCGCCG TGTTTCAGTC
 CCTAGGCAGG ATACCGGAAA ACCGTGTGGT AGGAGGTTTA
 TAGGTTTCCA GGAGACGCTG
 20 TATAGGGGAT AAATGAGATT GAATGGTGGC CACACTCAAA
 CCAACCAGGT CCTGTACATA
 25 CAATGCATAT ACCAATTATA CCTACCAAAA AAAAAAAAAA
 AAAAAAAAAA AAAA (SEC. 18)

o una secuencia homóloga a la misma que codifica un polipéptido específico de xiloglucano con actividad endoglucanasa,

ii) es inmunológicamente reactiva con un anticuerpo dirigido frente a una endoglucanasa codificada por la secuencia de ADN definida en i) y derivada de *Aspergillus aculeatus*, CBS 101.43 y es específica de xiloglucano.

Más específicamente, en la presente memoria la expresión “específica de xiloglucano” significa que la enzima endoglucanasa presenta su actividad endoglucanasa máxima sobre un sustrato de xiloglucano y preferiblemente menos de 75% de actividad, más preferiblemente menos de 50% de actividad, con máxima preferencia menos de aproximadamente 25% de actividad, sobre otros sustratos que contienen celulosa tales como carboximetilcelulosa, celulosa u otros glucanos.

Preferiblemente, la especificidad de una endoglucanasa hacia el xiloglucano se define además como una actividad relativa determinada como la liberación de azúcares reductores en condiciones óptimas obtenidos por incubación de la enzima con xiloglucano y el otro sustrato a ensayar, respectivamente. Por ejemplo, la especificidad puede ser definida como la actividad xiloglucano/ β -glucano (XGU/BGU), la actividad xiloglucano/metilcelulosa (XGU/CMCU) o la actividad xiloglucano/Avicell ácido hinchado (XGU/AVIU), la cual es preferiblemente superior a aproximadamente 50, tal como 75, 90 ó 100.

La expresión “derivada de” en la presente memoria se refiere no sólo a una endoglucanasa producida por la cepa CBS 101.43, sino también a una endoglucanasa codificada por una secuencia de ADN aislada de la cepa CBS 101.43 y producida en un microorganismo huésped transformado con dicha secuencia de ADN. La expresión “homólogo” en la presente memoria indica un polipéptido codificado por ADN que se hibrida con la misma sonda que el ADN que codifica una enzima endoglucanasa específica de xiloglucano en determinadas condiciones específicas (como un pretratamiento en 5x SSC y prehibridación durante 1 h a -40°C en una solución de 5x SSC, 5x solución de Denhardt y 50 μ g de ADN de timo de ternera sonificado desnaturalizado, seguido de hibridación en la misma solución suplementada con una sonda marcada con 50 μ Ci 32-P-dCTP durante 18 h a -40°C y lavado tres veces en 2x SSC, SDS al 0,2% a 40°C durante 30 minutos). Más específicamente, la expresión está previsto que se refiera a una secuencia de ADN que es homóloga al menos en un 70% a cualquiera de las secuencias mostradas más arriba que codifican una endoglucanasa específica de xiloglucano, que incluye al menos 75%, al menos 80%, al menos 85%, al menos 90% o incluso al menos 95%, a cualquiera de las secuencias mostradas más arriba. La expresión está previsto que incluya modificaciones de cualquiera de las secuencias de ADN mostradas más arriba, como las sustituciones de nucleótidos que no dan lugar a otra secuencia de aminoácidos del polipéptido codificado por la secuencia pero que corresponden al uso del codón del organismo huésped en el cual se introduce la estructura de ADN que comprende cualquiera de las secuencias de ADN o sustituciones de nucleótidos que dan lugar a una secuencia de aminoácidos diferente y, por consiguiente, posiblemente una secuencia de aminoácidos diferente, posiblemente, una estructura proteica diferente que podría dar lugar a una endoglucanasa mutante con propiedades diferentes a las de la enzima nativa. Otros ejem-

plos de modificaciones posibles son la inserción de uno o más nucleótidos en la secuencia, la adición de uno o más nucleótidos en cada extremo de la secuencia o la delección de uno o más nucleótidos en cada extremo o dentro de la secuencia.

5 La endoglucanasa específica de xiloglucano útil en la presente invención preferiblemente es una que tiene una relación XGU/BGU, XGU/CMU y/o XGU/AVIU (como se ha definido anteriormente) de más de 50, como 75, 90 ó 100.

10 Además, la endoglucanasa específica de xiloglucano preferiblemente está básicamente exenta de actividad hacia el β -glucano y/o presenta como máximo 25%, como máximo 10% o aproximadamente 5%, de actividad hacia la carboximetilcelulosa y/o Avicell cuando la actividad hacia el xiloglucano es 100%. Además, la endoglucanasa específica de xiloglucano de la invención preferiblemente está básicamente exenta de actividad transferasa, una actividad que se ha observado en la mayoría de las endoglucanasas específicas de xiloglucano de origen vegetal.

15 La endoglucanasa específica de xiloglucano puede obtenerse de especies fúngicas *A. aculeatus*, como se describe en WO 94/14953. Las endoglucanasas microbianas específicas de xiloglucano se han descrito en WO 94/14953. Se han descrito endoglucanasas específicas de xiloglucano de plantas, pero estas enzimas tienen actividad transferasa y, por consiguiente, deben considerarse inferiores a las endoglucanasas microbianas específicas de xiloglucano siempre que se desee una degradación extensa del xiloglucano. Una ventaja adicional de la enzima microbiana es que, en
20 general, puede ser producida en mayores cantidades en un huésped microbiano que las enzimas de otras fuentes.

La xiloglucanasa, cuando está presente, está incorporada en las composiciones de tratamiento de la invención preferiblemente a un nivel de 0,0001% a 2%, más preferiblemente de 0,0005% a 0,1%, más preferido de 0,001% a 0,02%, de enzima pura en peso de la composición.

25 Las enzimas anteriormente mencionadas pueden tener cualquier origen adecuado como, p. ej., vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levadura. Pueden utilizarse formas purificadas o no purificadas de estas enzimas. También se incluyen por definición los mutantes de la enzima nativa. También se pueden obtener mutantes, por ejemplo, por ingeniería de proteínas y/o genética, modificaciones químicas y/o físicas de enzimas nativas. Práctica común es también la
30 expresión de la enzima a través de organismos huéspedes en los cuales se ha clonado el material genético responsable de la producción de la enzima.

Dichas enzimas están normalmente incorporadas en la composición blanqueadora a niveles de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición blanqueadora. Las enzimas se pueden añadir como ingredientes individualmente (pellets, granulados, líquidos estabilizados, etc. que contienen una enzima) o como mezclas de dos o más
35 enzimas (p. ej. cogranulados).

Otros ingredientes detergentes adecuados que se pueden añadir son los eliminadores de la oxidación de enzimas. Ejemplos de dichos eliminadores de la oxidación de enzimas son las tetraetilenpoliaminas etoxiladas.

40 Una serie de materiales enzimáticos y medios para su incorporación en composiciones blanqueadoras sintéticas se describe también en las solicitudes WO 93/07263 y WO 93/07260 de Genencor International, WO 89/08694 de Novo y la patente US-3.553.139, concedida el a McCarty y col. el 5 de enero de 1971. En US-4.101.457, Place *et al.*, 18 de Julio de 1.978, y US-4.507.219, Hughes, 26 de Marzo de 1.985, se describen adicionalmente enzimas.
45 En el documento US-4.261.868, Hora *et al.*, 14 de Abril de 1.981, se describen materiales enzimáticos útiles para formulaciones detergentes líquidas, y su incorporación a dichas formulaciones.

Estabilizantes de enzimas: las enzimas utilizadas en los detergentes pueden estabilizarse mediante diferentes técnicas. Las técnicas de estabilización de enzimas se describen e ilustran en las patentes US-3.600.319, concedida a Gedge y col. el 17 de agosto de 1971, EP-199.405 y EP-200.586, concedida a Venegas el 29 de octubre de 1986. Los sistemas de estabilización enzimática se describen también, por ejemplo, en la patente US-3.519.570. Un *Bacillus*, sp. AC13 que produce proteasas, xilanasas y celulasas se describe en WO 9401532 de Novo. Las enzimas utilizadas en la presente invención se pueden estabilizar mediante la presencia de fuentes hidrosolubles de iones de calcio y/o magnesio en las composiciones terminadas que proporcionan dichos iones a las enzimas. Estabilizantes de enzimas y
55 niveles de uso adecuados se describen en la patente US-5.576.282.

Otros ingredientes detergentes: las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden contener también opcionalmente uno o más de los siguientes: agentes dispersantes poliméricos, agentes para eliminar la suciedad arcillosa/inhibidores de redeposición, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, agentes elastificantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótropos, mejoradores del proceso y/o pigmentos. Ejemplos adecuados de estos otros ingredientes detergentes y sus niveles de uso se encuentran en la patente US-5.576.282.

Métodos de limpieza: además de los métodos para limpiar tejidos, vajillas y otras superficies duras y partes del cuerpo mediante el aseo personal, descritos en la presente memoria, la presente invención también abarca un proceso de pretratamiento para el lavado de tejidos que están manchados o sucios que comprende las etapas de poner directamente en contacto dichas manchas y/o suciedad con una forma muy concentrada de la composición blanqueadora mencionada anteriormente y después lavar este tejido con soluciones acuosas de lavado convencionales. Preferiblemente, la
65

composición blanqueadora permanece en contacto con la suciedad/mancha durante un período de aproximadamente 30 segundos a 24 horas antes de proceder al lavado del sustrato manchado o sucio pretratado de forma convencional. Más preferiblemente, los tiempos de pretratamiento serán de aproximadamente 1 a 180 minutos.

- 5 Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar las composiciones de la presente invención aunque sin necesariamente limitar o definir de otro modo el ámbito de la invención.

En los siguientes ejemplos se utilizan algunas abreviaturas conocidas para el experto en la técnica, de acuerdo con la descripción de la presente memoria.

10

Ejemplos ilustrativos

Ejemplo I

15 Preparación de 1-(4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio)-propano-3-sulfato (4)

Etapas 1

Preparación de 4,5-dihidro-3H-2-benzacepina (2)

20

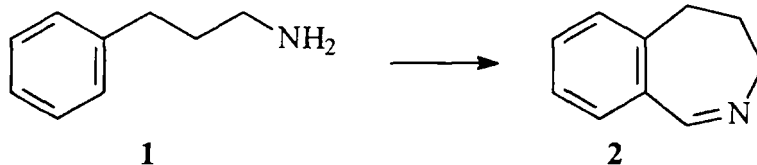
Un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con una varilla de agitación magnética y aparato de destilación se carga con 3-fenilpropilamina (1, 24,8 g, 0,18 mol) y ácido fórmico al 88% (41,4 g, 0,79 mol, 4,4 equiv.) y la reacción se destila a 150°C. Después de una hora, se añaden alícuotas adicionales de 8 ml de ácido fórmico al 88% durante un período de 2 h hasta que se ha consumido la 3-fenilpropilamina, lo cual se controla por cromatografía de gases.

25

La mezcla de reacción se destila (utilizando una trampa de Dean-Stark) a 200°C durante 3 horas, tras lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente.

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador mecánico superior, condensador de reflujo y embudo de adición se carga con pentóxido de fósforo (38,6 g) y ácido polifosfórico (168 g). La mezcla se agita y se calienta a 180°C durante aproximadamente 8 h, a continuación se enfría hasta 150°C. A esta mezcla se añade gota a gota 3-fenilpropilformamida preparada como se ha descrito más arriba. Cuando se ha completado la adición, la reacción se calienta y se agita a 170°C durante la noche. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y se diluye con agua helada (1,0 l), se lava con éter dietílico (500 ml) y se enfría en un baño de salmuera/hielo ajustando el pH a 9 con hidróxido potásico saturado. La solución acuosa se extrae con éter (2 x 250 ml) y la fase orgánica combinada se seca en sulfato de magnesio, se filtra y se concentra a presión reducida hasta obtener un aceite que se solidifica cuando se añade éter/hexano y se filtra hasta obtener 2. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:

30



40

45

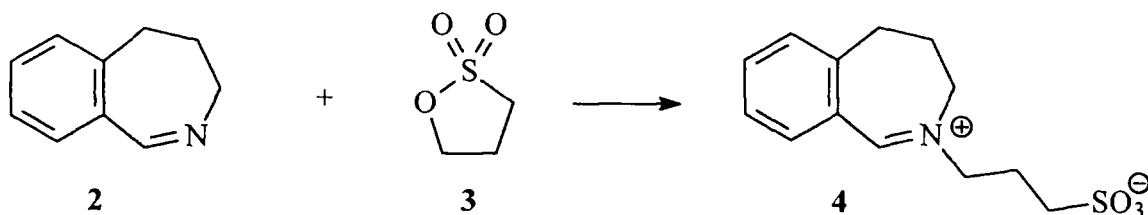
Etapas 2

1-(4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio)-propano-3-sulfato (4)

50

Un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con varilla de agitación magnética, entrada de argón, embudo de adición y condensador de reflujo se carga con 4,5-dihidro-3H-2-benzacepina (2, 1,45 g, 10,0 mmoles) y acetonitrilo (10 ml). Esta mezcla se enfría en un baño de hielo y se carga gota a gota con una solución de 1,3-propano sulfona (2, 1,34 g, 11,0 mmoles) en acetonitrilo (5 ml). Cuando se ha completado la adición, se retira el baño de hielo y la reacción se calienta a reflujo durante la noche. La mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminan a presión reducida. El producto sólido se suspende y se lava con acetona y se deja secar al aire. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:

55



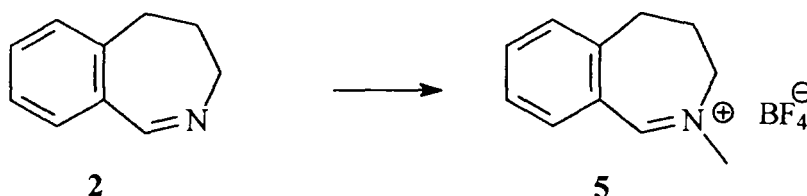
60

65

Ejemplo II

Preparación de borotetrafluoruro de N-metil-4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio (4)

Un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con varilla de agitación magnética y entrada de argón se carga con 4,5-dihidro-3H-2-benzacepina (2, 1,45 g, 10,0 mmoles) y acetonitrilo (10 ml). Esta mezcla se enfría en un baño de hielo y se carga gota a gota con una solución de tetrafluoroborato de trimetiloxonio (1,62 g, 11,0 mmoles) en acetonitrilo (5 ml). Cuando se ha completado la adición se retira el baño de hielo y la reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche. Los compuestos volátiles se eliminan a presión reducida y el producto sólido se suspende y se lava con acetona y se deja secar al aire. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:



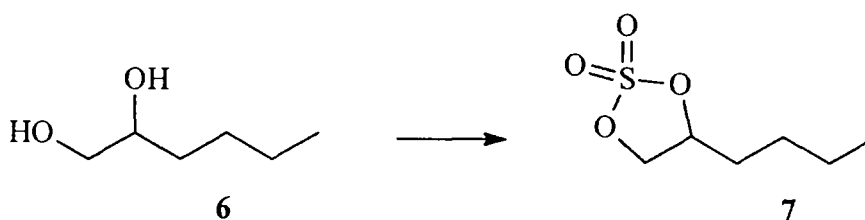
Ejemplo III

Preparación de 1-(8-cloro-3,4-dihidro-1-metil-6-fenil-1H-1,5-benzodiazocin-2-ona) hexano-2-sulfato (9)

Etapa 1

Preparación de sulfato de 1,2-hexanodiol cíclico (7)

Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con agitador mecánico, embudo de adición para igualar la presión y condensador de reflujo se carga con 1,2-hexanodiol (6, 5,91 g, 50,0 mmoles) y 50 ml de tetracloruro de carbono. Cuando se disuelve el 1,2-hexanodiol, se añade cloruro de tionilo (5,5 ml, 75 mmoles) gota a gota a temperatura ambiente y la reacción se calienta a 60°C. Después de 2 h, la reacción se enfría con un baño de hielo. Se añaden agua (50 ml) y acetonitrilo (75 ml). Se añade cloruro de rutenio hidratado (0,131 g, 0,50 mmoles) y peryodato sódico (21,4 g, 100 mmoles) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla se extrae con éter dietílico (4 x 175 ml), las capas orgánicas se lavan con agua (5 x 100 ml), bicarbonato sódico saturado (3 x 100 ml), salmuera (2 x 100 ml), se filtra a través de celita/gel de sílice y se seca en sulfato magnésico. El líquido transparente se concentra dando 7, un aceite transparente. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:



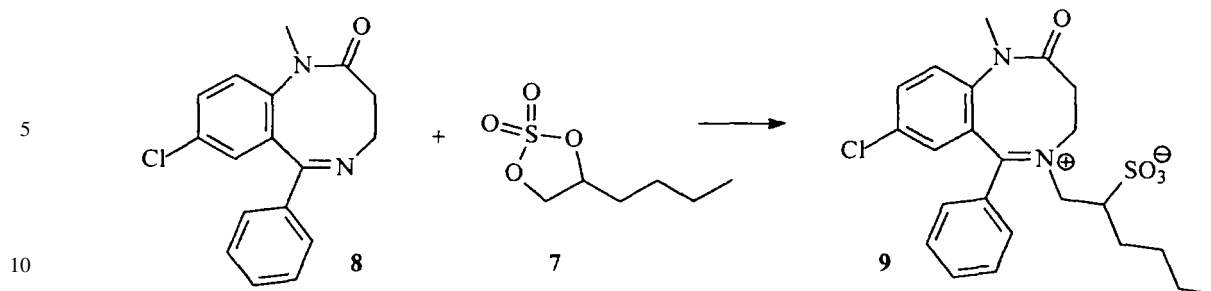
Etapa 2

Preparación de 8-cloro-3,4-dihidro-1-metil-6-fenil-1H-1,5-benzodiazocin-2-ona (8) como se ha descrito en la técnica, Derieg, M. E. y col. J. Org. Chem. 1969, 34, 179.

Etapa 3

Preparación de 1-(8-cloro-3,4-dihidro-1-metil-6-fenil-1H-1,5-benzodiazocin-2-ona) hexano-2-sulfato (9)

Un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con una varilla de agitación magnética se carga con 8-cloro-3,4-dihidro-1-metil-6-fenil-1H-1,5-benzodiazocin-2-ona (8, 1,98 g, 10,0 mmoles) y acetonitrilo (15 ml). A esta solución se añade en una sola vez sulfato de 1,2-hexanodiol cíclico (7, 1,30 g, 11,0 mmoles). La mezcla de reacción se espesa en 5 minutos y se añade una cantidad adicional (40 ml) de acetonitrilo. La reacción se agita durante la noche. Se recoge el precipitado, se lava con acetona y se deja secar al aire obteniéndose 9. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:



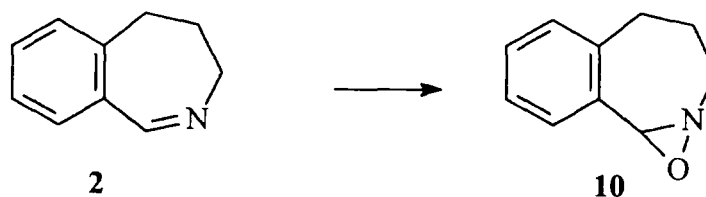
Ejemplo IV

Preparación de Tetrafluoroborato de N-metil-1,2-oxido-1,2,4,5-tetrahidro-3H-2-benzacepinio (11)

Etapa 1

Preparación de 1,2-oxido-1,2,4,5-tetrahidro-3H-2-benzacepina (10)

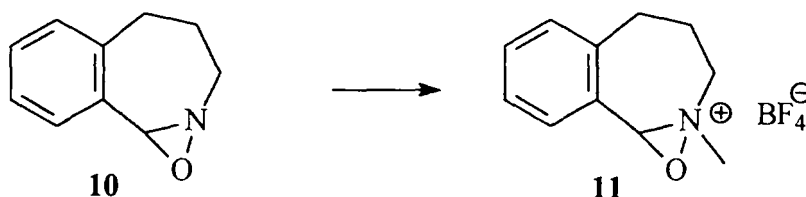
Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con varilla de agitación magnética y entrada de argón se carga con 4,5-dihidro-3H-2-benzacepina (2, 14,5 g, 0,10 mol) y metanol (200 ml). La solución se enfría en un baño de hielo y se añade ácido m-cloroperoxibenzoico (1,0 equiv, 25,9 g, 0,15 mol de 68% de actividad). Cuando se ha completado la adición se retira el baño de hielo y la solución transparente se agita a temperatura ambiente durante 1 h. La solución se diluye con 250 ml de agua y se extrae con 2 partes de 250 ml de CH_2Cl_2 . Las capas orgánicas combinadas se lavan con 3 x 200 ml de bicarbonato sódico acuoso al 10% y con 200 ml de agua. Los extractos orgánicos se secan en sulfato sódico y se concentran dando un aceite, el cual se usa para la siguiente reacción. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:



Etapa 2

Preparación de Tetrafluoroborato de N-metil-1,2-oxido-1,2,4,5-tetrahidro-3H-2-benzacepinio (11)

Un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con varilla de agitación magnética, tabique y entrada de argón se carga con tetrafluoroborato de trimetiloxonio (14,8 g, 0,10 mmoles) en CH_2Cl_2 (30 ml). A la solución heterogénea enfriada hasta -78°C (hielo seco/baño de acetona) se añade mediante una cánula una solución de 1,2-oxido-1,2,4,5-tetrahidro-3H-2-benzacepina (10, 16,1 g, 0,10 mmoles) en CH_2Cl_2 (30 ml). La mezcla de reacción se deja calentar hasta -10°C (baño de hielo/salmuera) y se agita durante 2,5 h, momento en el cual la solución es heterogénea. El sólido se recoge por filtración y se lava con 100 ml de CH_2Cl_2 frío 0°C y se seca en un desecador. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:



ES 2 265 966 T3

Ejemplos de formulación

Ejemplo V

- 5 Las composiciones detergentes blanqueadoras que tienen la forma de detergentes granulados para lavado de ropa se ilustran mediante las siguientes formulaciones:

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
10	Compuesto reforzador del blanqueador*	0,05	0,01	0,13	0,04	0,07
	Activador convencional (NOBS)	0,00	2,00	1,20	0,70	0,00
	Activador convencional (TAED)	3,00	0,00	2,00	0,00	0,00
	Activador convencional (NACA-OBS)	3,00	0,00	0,00	0,00	2,20
15	Percarbonato sódico	5,30	0,00	0,00	4,00	4,30
	Perborato sódico monohidratado	0,00	5,30	3,60	0,00	0,00
	Alquilbencenosulfonato lineal	12,00	0,00	12,00	0,00	21,00
	C45AE0.6S	0,00	15,00	0,00	15,00	0,00
20	N-óxido de dimetil C2 amina	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00
	C12 amidopropil betaína de coco	1,50	0,00	1,50	0,00	0,00
	N-metil glucamida de palma	1,70	2,00	1,70	2,00	0,00
	Cloruro de dimetilhidroxietil C12 amonio	1,50	0,00	1,50	0,00	0,00
25	AE23-6.5T	2,50	3,50	2,50	3,50	1,00
	C25E3S	4,00	0,00	4,00	0,00	0,00
	Tripolifosfato sódico	25,00	25,00	15,00	15,00	25,00
	Zeolita A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
	Ácido poliacrílico, parcialmente neutralizado	3,00	3,00	3,00	3,00	0,00
	Agente para liberar la suciedad	0,00	0,00	0,50	0,40	0,00
	Carboximetilcelulosa	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
35	Carbonato sódico	2,00	2,00	2,00	0,00	8,00
	Silicato sódico	3,00	3,00	3,00	3,00	6,00
	Bicarbonato sódico	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	Savinase (4T)	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60
40	Termamyl (60T)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
	Lipolase (100T)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
	Carezyme (5T)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Dietilentriaminpenta (ácido metilfosfónico)	1,60	1,60	1,60	1,60	0,40
	Abrillantador	0,20	0,20	0,20	0,05	0,20
45	Fotoblanqueante de tipo ftalocianina de cinc sulfonada	0,50	0,00	0,25	0,00	0,00
	MgSO ₄	2,20	2,20	2,20	2,20	0,64
	Na ₂ SO ₄	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

- 50 * 1-(4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio)-propano-3-sulfato preparado según el Ejemplo I

Se utiliza cualquiera de las composiciones anteriores para lavar tejidos a una concentración de 3.500 ppm en agua, 25°C, y con una relación agua:ropa de 15:1. El pH típico es aproximadamente 9,5 pero puede ajustarse modificando la proporción entre el ácido y la sal sódica del alquilbencenosulfonato.

Ejemplo VI

- 60 Las composiciones detergentes blanqueadoras que tienen la forma de detergentes granulados para lavado de ropa se ilustran mediante las siguientes formulaciones:

65

ES 2 265 966 T3

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
5	Compuesto reforzador del blanqueador*	0,26	0,38	0,04	0,03	0,01
	Activador convencional (NOBS)	0,00	0,00	0,00	0,50	0,00
	Activador convencional (TAED)	1,80	1,00	2,50	3,00	1,00
	Activador convencional (NACA-OBS)	3,00	0,00	0,00	2,50	0,00
	Percarbonato sódico	5,30	0,00	0,00	9,00	0,00
10	Perborato sódico monohidratado	0,00	9,00	17,60	0,00	9,00
	Alquilbencenosulfonato lineal	21,00	12,00	0,00	12,00	12,00
	C45AE0.6S	0,00	0,00	15,00	0,00	0,00
	N-óxido de dimetil C2 amina	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00
	C12 amidopropil betaína de coco	0,00	1,50	0,00	1,50	1,50
15	N-metil glucamida de palma	0,00	1,70	2,00	1,70	1,70
	Cloruro de dimetilhidroxietil C12 amonio	1,00	1,50	0,00	1,50	1,50
	AE23-6.5T	0,00	2,50	3,50	2,50	2,50
	C25E3S	0,00	4,00	0,00	4,00	4,00
	Tripolifosfato sódico	25,00	15,00	25,00	15,00	15,00
20	Zeolita A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ácido poliacrílico, parcialmente neutralizado	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00
	Agente para liberar la suciedad	0,30	0,50	0,00	0,50	0,50
	Carboximetilcelulosa	0,00	0,40	0,40	0,40	0,40
25	Carbonato sódico	0,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	Silicato sódico	6,00	3,00	3,00	3,00	3,00
	Bicarbonato sódico	2,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	Savinase (4T)	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00
	Termamyl (60T)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
30	Lipolase (100T)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
	Carezyme (5T)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Dietilentriaminpenta (ácido metilfosfónico)	0,40	0,00	1,60	0,00	0,00
	Abrillantador	0,20	0,30	0,20	0,30	0,30
	Fotoblanqueante de tipo ftalocianina de cinc sulfonada	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
35	MgSO ₄	0,64	0,00	2,20	0,00	0,00
	Na ₂ SO ₄	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

40 * 1-(4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio)-propano-3-sulfato preparado según el Ejemplo I.

Se utiliza cualquiera de las composiciones anteriores para lavar tejidos a una concentración de 3.500 ppm en agua, 25°C, y con una relación agua:ropa de 15:1. El pH típico es aproximadamente 9,5 pero puede ajustarse modificando la proporción entre el ácido y la sal sódica del alquilbencenosulfonato.

45 Ejemplo VII

Un detergente en polvo blanqueador comprende los siguiente ingredientes:

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
50 Reforzador del blanqueador*	0,07
TAED	2,0
Perborato sódico tetrahidratado	10
55 Alquil C ₁₂ bencenosulfonato lineal	8
Fosfato (como tripolifosfato sódico)	9
Carbonato sódico	20
Talco	15
60 Abrillantador, perfume	0,3
Cloruro sódico	25
Agua y componentes minoritarios*	Resto hasta 100%

65 * Tetrafluoroborato de N-Metil-4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio según el Ejemplo II.

ES 2 265 966 T3

Ejemplo VIII

Una pastilla de lavado de ropa adecuada para el lavado a mano de tejidos manchados se prepara mediante procesos de extrusión estándar y comprende lo siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Reforzador del blanqueador ¹	0,1
	TAED	1,7
10	NOBS	0,2
	Percarbonato sódico	12
	Alquil C ₁₂ bencenosulfonato lineal	30
	Fosfato (como tripolifosfato sódico)	10
15	Carbonato sódico	5
	Pirofosfato sódico	7
	Monoetanolamida de coco	2
	Zeolita A (0,1-10 micrómetros)	5
	Carboximetilcelulosa	0,2
20	Poliacrilato (Pm 1400)	0,2
	Abrillantador, perfume	0,2
	Proteasa	0,3
	CaSO ₄	1
25	MgSO ₄	1
	Agua	4
	Carga ²	Resto hasta el 100%

¹ Tetrafluoroborato de N-metil-4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio preparado según el Ejemplo II.

² Pueden seleccionarse de materiales adecuados tales como CaCO₃, talco, arcilla, silicatos, y similares. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH.

La composición se utiliza para lavar tejidos a una concentración en solución de aproximadamente 1.000 ppm a una temperatura de 20-40°C y con una relación agua:tejido de aproximadamente 20:1.

Ejemplo IX

Una composición detergente de lavado de ropa adecuada para su uso en lavadora se prepara mediante métodos estándar y comprende la siguiente composición.

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Reforzador del blanqueador*	0,20
45	NOBS	7,20
	Perborato sódico tetrahidratado	9,2
	Carbonato sódico	23,74
	Tensioactivo aniónico	14,80
50	Aluminosilicato	21,30
	Silicato	1,85
	Ácido dietilentriaminopentaacético	0,43
	Ácido poliacrílico	2,72
	Abrillantador	0,23
55	Polietilenglicol sólido	1,05
	Sulfato	8,21
	Perfume	0,25
	Agua	7,72
60	Mejorador del proceso	0,10
	Varios	0,43

* 1-(8-cloro-3,4-dihidro-1-metil-6-fenil-1H-1,5-benzodiazocin-2-on) hexano-2-sulfato preparado según el Ejemplo III.

La composición se utiliza para lavar tejidos a una concentración en solución de aproximadamente 1.000 ppm a una temperatura de 20-40°C y con una relación agua:tejido de aproximadamente 20:1.

ES 2 265 966 T3

Ejemplo X

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5	Reforzador del blanqueador*	0,07
	NOBS	6,0
	Perborato sódico tetrahidratado	8,0
	Carbonato sódico	21,0
10	Tensioactivo aniónico	12,0
	Aluminosilicato	18,0
	Ácido dietilentriaminopentaacético	0,3
	Tensioactivo no iónico	0,5
15	Ácido poliacrílico	2,0
	Abrillantador	0,3
	Sulfato	17,0
	Perfume	0,25
20	Agua	6,7
	Otros	2,95

* 1-(4,5-dihidro-3H-2-benzacepinio)-propano-3-sulfato preparado según el Ejemplo I.

25 La composición se utiliza como una sustancia auxiliar de lavado de ropa para lavar tejidos a una concentración en solución de aproximadamente 850 ppm a una temperatura de 20-40°C y con una relación agua:tejido de aproximadamente 20:1.

30 Las composiciones de la presente invención pueden prepararse adecuadamente mediante cualquier proceso elegido por el formulador, ejemplos no limitativos de los cuales se describen en las patentes US-5.691.297; US-5.574.005; US-5.569.645; US-5.565.422; US-5.516.448; US-5.489.392; y US-5.486.303.

35 Además de los ejemplos anteriores, los sistemas blanqueadores de la presente invención pueden formularse en cualquier composición detergente de lavado de ropa adecuada, ejemplos no limitativos de las cuales se describen en las patentes US-5.679.630; US-5.565.145; US-5.478.489; US-5.470.507; US-5.466.802; US-5.460.752; US-5.458.810; US-5.458.809 y US-5.288.431.

40

45

50

55

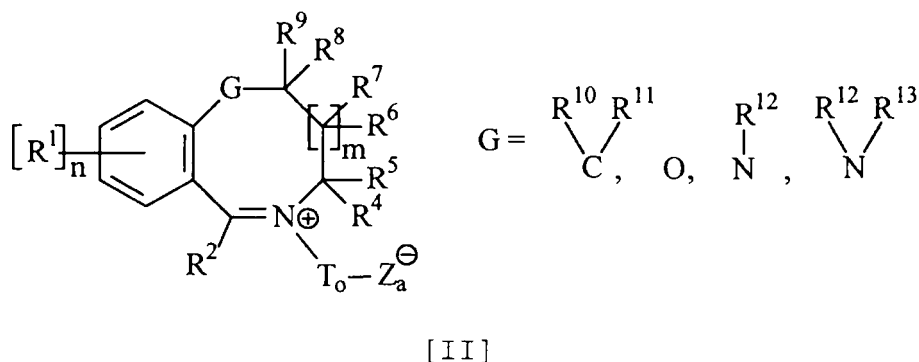
60

65

REIVINDICACIONES

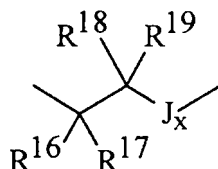
1. Una composición blanqueadora que comprende un compuesto reforzador del blanqueador junto con o sin una fuente de peroxígeno, en donde dicho compuesto reforzador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en:

- (a) un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en iones híbridos de ariliminio que tienen una carga neta de +3 a -3 y mezclas de los mismos, estando representado dicho reforzador del blanqueador por las fórmulas [II]:



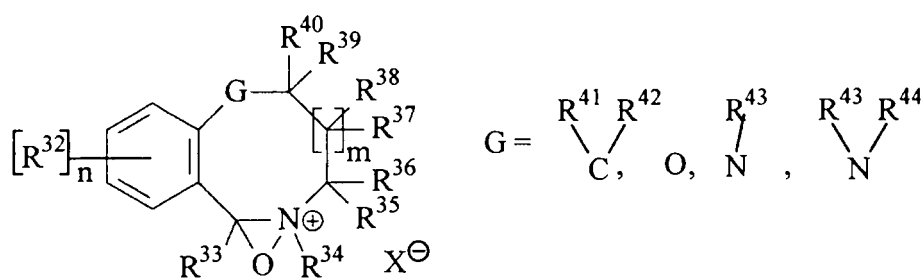
en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^1 se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^1 adyacentes cualesquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^2 es H o metilo y Z^- está covalentemente unido a T_o , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en:

$-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1; T_o es

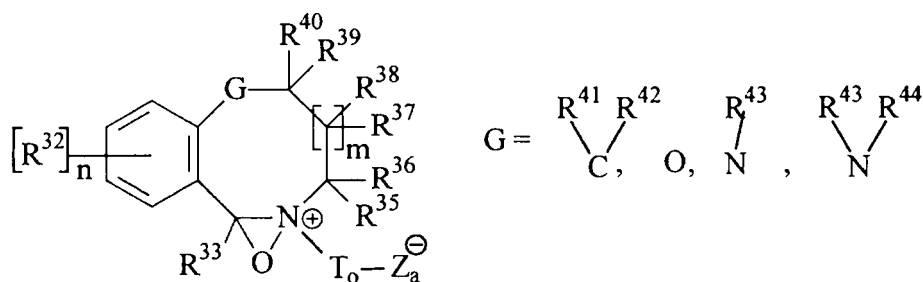


en donde x es igual a 0-2; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}-$, $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}-$ y $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}\text{CR}^{24}\text{R}^{25}-$; $R^{16}-R^{25}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos y alquilenos C_1-C_{18} ; R^4-R^{11} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados y R^{12} y R^{13} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados; siempre que cualquier R^1-R^{13} pueda unirse con cualquier otro R^1-R^{13} para formar parte de un anillo común; cualquier R^4-R^{11} geminal pueda combinarse para formar un carbonilo; cualquier R^4-R^{13} adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes R^4-R^7 , R^6-R^9 ó R^8-R^{13} puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido;

- (b) una especie blanqueadora seleccionada del grupo que consiste en cationes de oxaziridinio, iones híbridos de oxaziridinio, poliones de oxaziridinio que tienen una carga neta de +3 a -3, y mezclas de los mismos, estando representado dicho compuesto de oxaziridinio por las fórmulas [III] y [IV]:

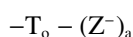


[III]



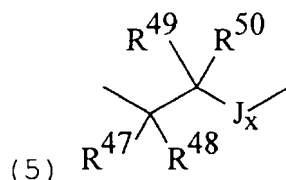
[IV]

en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^{32} se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^{32} adyacentes cualesquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^{33} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; R^{34} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico y un radical representado por la fórmula:



donde Z^- está covalentemente unido a T_o , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en

$-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_o se selecciona del grupo que consiste en: (1) $-(\text{CH}(\text{R}^{45}))_n-$ ó $-(\text{C}(\text{R}^{45}))_n-$ en donde R^{45} se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C_1-C_8 ; (2) $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)-$; (3) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; (4) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{46}-$ en donde R^{46} es H o alquilo C_1-C_4 ; y



en donde x es igual a 0-3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}-$, $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}-$ y $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}\text{CR}^{55}\text{R}^{56}-$; $\text{R}^{47}-\text{R}^{56}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; $\text{R}^{35}-\text{R}^{42}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, y R^{43} y R^{44} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, siempre que además cualquier $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ para formar

ES 2 265 966 T3

parte de un anillo común; cualquier $R^{35}-R^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $R^{35}-R^{38}$, $R^{37}-R^{40}$, $R^{39}-R^{42}$ ó R^{43} y R^{44} , cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensadosustituido o no sustituido; y

(c) mezclas de los mismos.

2. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicho compuesto reforzador del blanqueador comprende de 0,001% a 10% en peso de dicha composición y dicha fuente de peroxígeno, cuando está presente, comprende de 0,01% a 60% en peso de dicha composición.

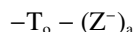
3. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha fuente de peroxígeno, cuando está presente, se selecciona del grupo que consiste en:

(a) compuestos de perácido formados previamente seleccionados del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos y mezclas de los mismos, y

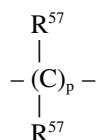
(b) fuentes de peróxido de hidrógeno seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos y con o sin un activador del blanqueador.

4. La composición blanqueadora según la reivindicación 3, en donde dicho activador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en: tetraacetililen-diamina (TAED), benzoil caprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, benzoiloxibencenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato (C_{10} -OBS), benzoilvalerolactama (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C_8 -OBS), ésteres perhidrolizables, sal sódica de 4-[N-(nonaoil) amino hexanoiloxi]-bencenosulfonato (NACA-OBS), lauroiloxibencenosulfonato (LOBS ó C_{12} -OBS), 10-undecenoiloxibencenosulfonato (UDOBS) y ácido decaoiloxibenzoico (DOBA) y mezclas de los mismos.

5. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha especie blanqueadora es un catión de oxaziridinio en donde R^{34} se selecciona del grupo que consiste en alquilos C_1 - C_{14} sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados o dicha especie blanqueadora es un ion híbrido de oxaziridinio en donde R^{34} es un radical representado por la fórmula:



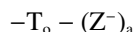
en donde Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ ó $-OSO_3^-$, a es 1 y T_o se selecciona del grupo que consiste en:



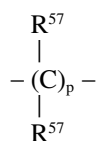
en donde p es un número entero de 2 a 4, y R^{57} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H y alquilo y cicloalquilo C_1 - C_{18} sustituido o no sustituido, lineal o ramificado.

6. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha especie blanqueadora es un poliion de oxaziridinio que tiene una carga neta negativa en donde R^{33} es H, Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ ó $-OSO_3^-$ y a es 2.

7. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha especie blanqueadora es un poliion de oxaziridinio que tiene una carga neta negativa en donde R^{33} es H y R^{34} se selecciona del grupo que consiste en un radical representado por la fórmula:



en donde Z^- es $-CO_2^-$, $-SO_3^-$ ó $-OSO_3^-$, a es 1 y T_o se selecciona del grupo que consiste en:



en donde p es un número entero de 2 a 4, y R^{57} se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H y alquilo y cicloalquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido.

ES 2 265 966 T3

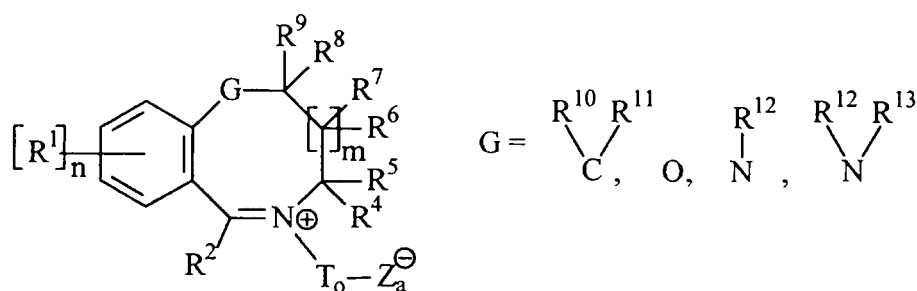
8. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha composición blanqueadora comprende además un tensioactivo.

9. La composición blanqueadora según la reivindicación 8, en donde dicho tensioactivo es un tensioactivo aniónico.

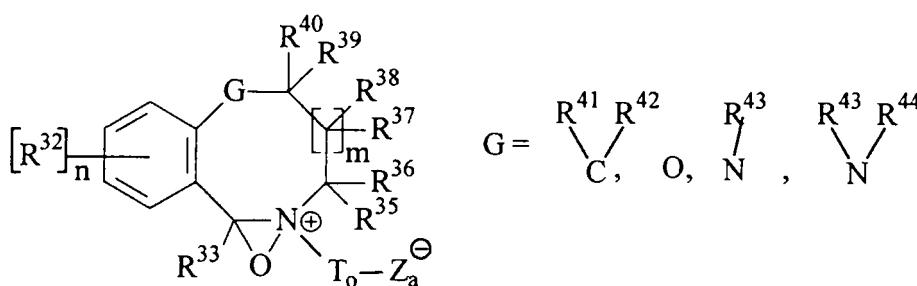
10. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha composición blanqueadora comprende además una enzima.

11. La composición blanqueadora según la reivindicación 1, en donde dicha composición blanqueadora comprende además un agente quelante.

12. Un compuesto reforzador del blanqueador de ion híbrido para el lavado de ropa seleccionado del grupo que consiste en:

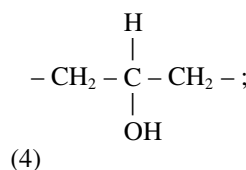
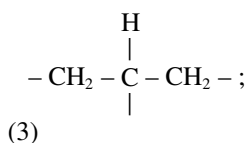


[II]



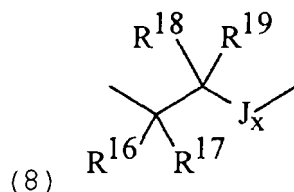
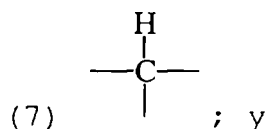
[IV]

en donde R^{32} - R^{44} son iguales que R^1 - R^{13} , respectivamente, en donde: m es 0 ó 1 y n es un número entero de 0 a 4; R^1 se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^1 adyacentes cualesquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^2 puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; Z^- se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_0 se selecciona del grupo que consiste en: (1) $-(\text{CH}(\text{R}^{14}))_a-$ ó $-(\text{C}(\text{R}^{14})_2)_a-$ en donde R^{14} se selecciona, independientemente entre sí, de H o alquilo C_1 - C_8 ; (2) $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_a-$;



(5) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$;

(6) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{15}-$ en donde R^{15} es H o alquilo C_1 - C_4 ;



en donde x es igual a 0-3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}-$, $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}-$ y $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}\text{CR}^{24}\text{R}^{25}-$; $\text{R}^{16}-\text{R}^{25}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos; alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; R^4-R^{11} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, y R^{12} y R^{13} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados;

siempre que en el caso de la fórmula [I] cualquier R^1-R^{13} pueda unirse con cualquier otro R^1-R^{13} para formar parte de un anillo común; cualquier R^4-R^{11} geminal pueda combinarse para formar un carbonilo; cualquier R^4-R^{13} adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes R^4-R^7 , R^6-R^9 ó R^8-R^{13} puedan combinarse para formar un resto insaturado condensadosustituido o no sustituido; siempre que cuando $\text{G} = \text{NR}^{12}$ ó $\text{G} = \text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, entonces R^1 ó R^2 no sea un radical arilo, y cuando $\text{G} = \text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ ó $\text{G} = \text{O}$, entonces la carga neta de R^3 no sea 0; y

siempre que, en el caso de la fórmula [III], cualquier $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ para formar parte de un anillo común; cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ geminal pueda combinarse para formar un carbonilo; cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $\text{R}^{35}-\text{R}^{38}$, $\text{R}^{37}-\text{R}^{40}$, $\text{R}^{39}-\text{R}^{44}$, cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensadosustituido o no sustituido.

13. Un método para el lavado de un tejido que requiere ser lavado, comprendiendo dicho método poner en contacto dicho tejido con una solución de lavado de ropa que tiene una composición blanqueadora según la reivindicación 1.

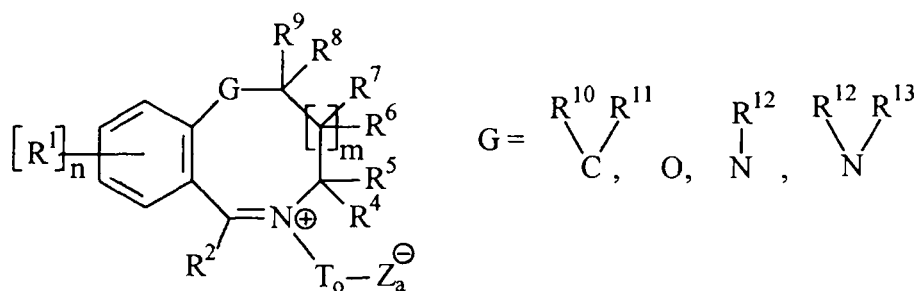
14. Un método según la reivindicación 13, en donde la concentración en uso de dicho compuesto reforzador del blanqueador es de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 10 ppm.

15. Un método según la reivindicación 14, en donde la concentración en uso de dicho compuesto reforzador del blanqueador es de aproximadamente 0,04 ppm a aproximadamente 2,5 ppm.

16. Un método según la reivindicación 15, en donde la concentración en uso de dicho compuesto reforzador del blanqueador es de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 1 ppm.

17. Un producto aditivo de lavado de ropa que comprende un compuesto reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en:

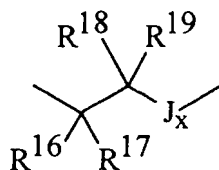
- (a) un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en iones híbridos de ariliminio que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos, estando dicho reforzador del blanqueador representado por la fórmula [II]:



[II]

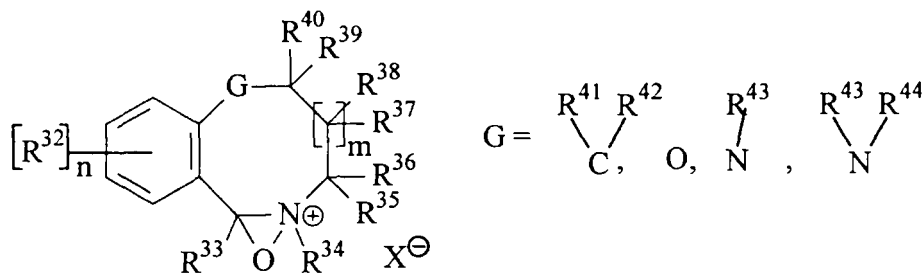
en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^1 se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^1 adyacentes cualesquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado heterocíclico condensado; R^2 puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; Z^- está covalentemente unido a T_0 , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en

$-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_0 es



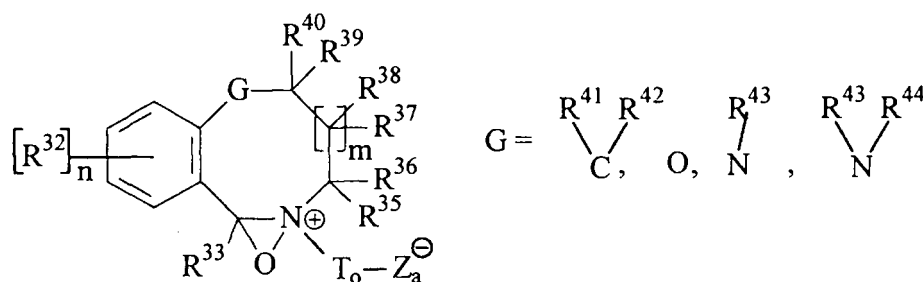
en donde x es igual a 0-3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}$, $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}$ y $-\text{CR}^{20}\text{R}^{21}\text{CR}^{22}\text{R}^{23}\text{CR}^{24}\text{R}^{25}$; R^{16} - R^{25} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1 - C_{18} ; R^4 - R^{11} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1 - C_{12} lineales o ramificados, y R^{12} y R^{13} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1 - C_{12} lineales o ramificados; siempre que cualquier R^1 - R^{13} pueda unirse con cualquier otro R^1 - R^{13} para formar parte de un anillo común; cualquier R^4 - R^{11} geminal pueda combinarse para formar un carbonilo; cualquier R^4 - R^{13} adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes R^4 - R^7 , R^6 - R^9 ó R^8 - R^{13} puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido;

- (b) una especie blanqueadora seleccionada del grupo que consiste en cationes de oxaziridinio, iones híbridos de oxaziridinio, poliiones de oxaziridinio que tienen una carga neta de +3 a -3, y mezclas de los mismos, estando representado dicho compuesto de oxaziridinio por las fórmulas [III] y [IV]:



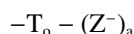
[III]

y

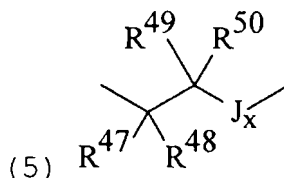


[IV]

en donde: m es 0 ó 1 y en donde n es un número entero de 0 a 4; cada R^{32} se selecciona, independientemente entre sí, de un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, arilo condensado, anillo heterocíclico, anillo heterocíclico condensado, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi, y dos sustituyentes R^{32} adyacentes cualesquiera puedan combinarse para formar un arilo condensado, anillo carbocíclico condensado o heterocíclico condensado; R^{33} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico, nitro, halo, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, carboxílico y carboalcoxi; R^{34} puede ser un radical sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en H, radicales alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, arilo, aralquilo, anillo heterocíclico y un radical representado por la fórmula:



donde Z^- está covalentemente unido a T_o , y Z^- se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$ y $-\text{OSO}_2^-$ y a es 1 ó 2; T_o se selecciona del grupo que consiste en: (1) $-(\text{CH}(\text{R}^{45}))_f-$ ó $-(\text{C}(\text{R}^{14})_2)_f-$ en donde R^{45} se selecciona, independientemente entre sí, de alquilo C_1-C_8 ; (2) $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_f-$; (3) $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$ en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; (4) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{46}-$ en donde R^{46} es H ó alquilo C_1-C_4 ; y



en donde x es igual a 0-3; J, cuando está presente, se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}-$, $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}-$ y $-\text{CR}^{51}\text{R}^{52}\text{CR}^{53}\text{R}^{54}\text{CR}^{55}\text{R}^{56}-$; $\text{R}^{47}-\text{R}^{56}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo lineal o ramificado que consiste en H, alquilos, cicloalquilos, alquilarilos, arilos, aralquilos, alquilenos y anillos heterocíclicos, alcoxis, arilcarbonilos, carboxialquilos y grupos amida C_1-C_{18} ; $\text{R}^{35}-\text{R}^{42}$ son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, y R^{43} y R^{44} son radicales sustituidos o no sustituidos seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que consiste en H, oxígeno, alquilos, alquilenos, alcoxis, arilos, alquilarilos, aralquilos, cicloalquilos y anillos heterocíclicos C_1-C_{12} lineales o ramificados, siempre que además cualquier $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ pueda unirse con cualquier otro $\text{R}^{32}-\text{R}^{44}$ para formar parte de un anillo común; cualquier $\text{R}^{35}-\text{R}^{44}$ adyacente pueda unirse para formar una insaturación; y en donde cualquier grupo de sustituyentes $\text{R}^{35}-\text{R}^{38}$, $\text{R}^{37}-\text{R}^{40}$, $\text{R}^{39}-\text{R}^{42}$ ó R^{43} y R^{44} , cuando están presentes, puedan combinarse para formar un resto insaturado condensado sustituido o no sustituido; y

(c) mezclas de los mismos.

18. El producto aditivo de lavado de ropa de la reivindicación 17, en donde dicho producto aditivo de lavado de ropa está en una forma de dosificación seleccionada del grupo que consiste en una píldora, pastilla, comprimido oblongo, cápsula de gelatina u otra forma de dosificación individual.

19. El producto aditivo de lavado de ropa de la reivindicación 17, en donde dicho producto aditivo de lavado de ropa incluye además un vehículo adecuado.