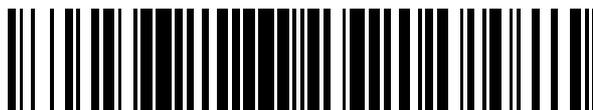


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 452**

51 Int. Cl.:
C11D 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06776638 .6**
96 Fecha de presentación: **05.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1915438**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54 Título: **Producto de lavado protector del color**

30 Prioridad:
19.08.2005 DE 102005039580

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**PENNINGER, Josef y
GLÜSEN, Birgit**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 377 452 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producto de lavado protector del color

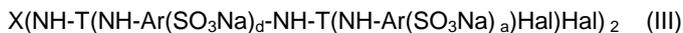
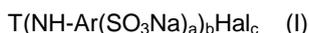
5 La presente invención se refiere al uso de derivados sulfonados de triazina como ingredientes activos que inhiben la transferencia de color durante el lavado de materiales textiles y a detergentes (productos de lavado) que contienen tales compuestos.

10 Además de los ingredientes imprescindibles para el proceso de lavado, los detergentes suelen contener otros componentes, que se pueden agrupar dentro del término "auxiliares de lavado" y que abarcan diversos grupos de ingredientes activos, por ejemplo reguladores de espumación, inhibidores del agrisado, blanqueantes, activadores de blanqueo y enzimas. Pertenecen también a estos auxiliares aquellas sustancias que impiden que los materiales textiles de color provoquen después de la colada un cambio en la impresión de color. Este cambio de la impresión de color de los materiales textiles lavados, es decir, limpios puede deberse por un lado a que por el proceso de lavado se eliminen los componentes colorantes del material textil ("palidez"), por otro lado los colorantes que se han soltado por lavado de un material textil de un color determinado pueden depositarse o anclarse ("coloreo") en otro material textil. El aspecto del colorido adquirido durante el lavado puede tener también su importancia en el caso de las prendas de ropa interior sin teñir, si estas se lavan al mismo tiempo que otras prendas de ropa coloreadas. Para evitar estos efectos secundarios molestos de la eliminación de la suciedad de las prendas textiles por tratamiento 15 sistemas acuosos que normalmente contienen tensioactivos, los detergentes, en especial cuando en su calidad de detergentes para materiales de color están destinados al lavado de materiales textiles coloreados, contienen ingredientes activos, que impiden el desprendimiento de colorantes del material textil o por lo menos el anclaje de los colorantes desprendidos, que se hallan en el baño de lavado, sobre otros materiales textiles. Muchos de los polímeros que se utilizan normalmente tienen una afinidad tan grande con los colorantes que los arrancan con mayor intensidad de las fibras coloreadas, de modo que se producen en mayor grado las pérdidas de color.

Por el documento US-3 947 374 se conocen detergentes que contienen la cloro-di-(sulfonilfenilamino)-triazina y perborato. Se emplean para lavar materiales textiles blancos.

30 Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que determinados derivados sulfonados de triazina producen inhibiciones inesperadamente elevadas de la transferencia del color cuando se emplean en los productos de lavado. Es especialmente notoria la evitación del aumento de color de materiales textiles blancos o incluso de otros colores, provocada por los colorantes desprendidos durante el lavado de otros materiales textiles. Cabe imaginar que los derivados de triazina, que se definirán seguidamente con mayor detalle, son absorbidos por los textiles durante el lavado y, posiblemente gracias a su fracción de ácidos sulfónicos, actúan como repelentes para las moléculas de colorantes que se hallan en el baño de lavado.

Es, pues, objeto de la invención un procedimiento de lavado de materiales textiles coloreados en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, en el que se emplea una solución acuosa de tensioactivo, que contiene un derivado de triazina de las fórmulas generales I, II o III:



en las que:

50 T significa un resto 1,3,5-triazinilo,
Ar significa un grupo naftaleno o benceno,
X significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, eventualmente interrumpida por grupos NH, que tiene de 1 a 20 átomos de C, en especial de 2 a 12, o un grupo estilbeno o bifenilo eventualmente sustituido una o varias veces por $-\text{SO}_3\text{Na}$,
55 Hal significa cloro, bromo o yodo,
a y d con independencia entre sí significan el número 1, 2 ó 3, b significa el número 1 y c significa el número 2 o b significa el número 2 y c significa el número 1,
e significa el número 1 y f significa el número 1 o e significa el número 2 y f significa el número 0,
y los sustituyentes -NH- y también los -Hal- se hallan en las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo.

60 En un procedimiento de este tipo es posible lavar un material textil de color al mismo tiempo que un material textil blanco o sin teñir, sin que el material textil blanco o sin colorear salga coloreado del lavado.

Otro objeto de la invención es un producto de lavado protector del color que contiene un inhibidor de la transferencia de color en forma de un derivado de triazina de las fórmulas generales II o III recién definidas, en las que X significa en cada caso una cadena de carbonos interrumpida por grupos NH, junto con los ingredientes habituales compati-

bles con este componente, dicho derivado de triazina de la fórmula general II puede obtenerse por reacción de 2 equivalentes de los compuestos de la fórmula I, que todavía llevan 1 ó 2 halógenos sobre el resto triazina, con 1 equivalente de oligo- o polietilenoimina de la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en la que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5, y el derivado de triazina de la fórmula general III puede obtenerse por reacción de diaminoestilbenos o diaminobifenilos con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo, y posterior reacción con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina y posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto aminoarilo.

Los derivados de triazina de la fórmula general I pueden obtenerse por reacción de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazinas con 1 ó 2 equivalentes de compuesto aminoarilo; el grupo arilo del compuesto aminoarilo es un grupo benceno o naftaleno sustituido 1 - 3 veces por sulfonato. Los compuestos aminoarilo que se toman en consideración son por ejemplo el ácido 2-amino-bencenosulfónico, el ácido 3-amino-bencenosulfónico, el ácido 4-amino-bencenosulfónico, el ácido 2-amino-1,3-bencenodisulfónico, el ácido 4-amino-1,3-bencenodisulfónico, el ácido 2-amino-1,3,5-bencenotrisulfónico, el ácido 2-amino-1-naftaleno-10-sulfónico, el ácido 3-amino-1-naftalenosulfónico, el ácido 4-amino-1-naftalenosulfónico, el ácido 2-amino-1,5-naftalenodisulfónico, el ácido 7-amino-1,6-naftalenodisulfónico, el ácido 2-amino-3,6,8-naftalenotrisulfónico y el ácido 7-amino-1,3,6-naftalenotrisulfónico, dichos grupos ácido sulfónico están presentes en forma de sales. Pueden utilizarse también mezclas de los compuestos aminoarilo mencionados.

Por reacción de 2 equivalentes de los compuestos de la fórmula I, que todavía llevan 1 ó 2 halógenos en el resto triazina, con 1 equivalente de diaminoalcano C_{1-20} , diaminoestilbeno o diaminobifenilo ($\text{H}_2\text{N-X-NH}_2$) se llega a los compuestos de la fórmula II. Entre los diaminoalcanos son especialmente preferidos los α,ω -diaminoalcanos, pero pueden tomarse también en consideración las oligo- o polietilenoiminas o -propilenoiminas; las oligo- o polietilenoiminas o -propilenoiminas son las que se ajustan a la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en las que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5, pero pueden emplearse también mezclas de oligo- o polietilenoiminas de diferentes grados de oligo- o polimerización, de modo que n como valor promedio puede adoptar también valor no enteros. Es preferido que el diaminoestilbeno o el diaminobifenilo tenga además por lo menos 1 sustituyente sal de ácido sulfónico, en especial 2, por ejemplo la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-2,2'-bifenildisulfónico o la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónico. Son preferidos los estilbenos de configuración trans, pero eventualmente podrán utilizarse también estilbenos de configuración cis y mezclas de estos. Pueden utilizarse también mezclas de diaminoestilbenos y diaminobifenilos.

A partir de los diaminoalcanos, diaminoestilbenos o diaminobifenilos, por reacción con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, se obtiene un producto de reacción que después se hace reaccionar con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo $\text{H}_2\text{N-Ar(SO}_3\text{Na)}_d\text{-NH}_2$, el producto de reacción se hace reaccionar a su vez con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina y después con 2 equivalentes de compuesto aminoarilo, obteniéndose los compuestos de la fórmula general III. El compuesto aminoarilo es idéntico al compuesto aminoarilo que se que se ha mencionado para la síntesis del compuesto de la fórmula I. El compuesto diaminoarilo se elige entre los compuestos completamente equivalentes en estructura básica, pero que además llevan un segundo grupo amino.

En caso de uso simultáneo de diversos compuestos aminoarilo o en el caso de uso simultáneo de diversos compuestos diaminoarilo o el caso de uso simultáneo de diversos diaminoalcanos y/o eventualmente de diaminoestilbenos y/o diaminobifenilos sustituidos de diferentes maneras se obtienen fácilmente en los diversos procedimientos de síntesis descritos los compuestos de las fórmulas I, II o III, en las que las correspondientes variables a, b, c, d, e, f, X y Ar no siempre son idénticas.

Un producto de la invención contiene con preferencia del 0,05 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,2 % en peso al 1 % en peso, compuesto inhibidor de la transferencia de color de la fórmula general II y/o III y eventualmente además un derivado de triazina de la fórmula general I. Con la expresión "y/o" se pone de manifiesto que también es posible el uso conjunto de los compuestos, que por separado corresponden a una de las fórmulas mencionadas.

Los compuestos de la fórmula general I, II o III contribuyen a los aspectos antes aludidos de la constante de color, es decir, impiden no solo el aumento de color, sino también la palidez, aunque es más acusado el efecto de la reducción del aumento de color, en especial durante el lavado de materiales textiles blancos. Otro objeto de la invención es, pues, el uso del compuesto en cuestión para evitar el cambio de la impresión de color de los materiales textiles durante su lavado, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos. En modo alguno deberá entenderse por cambio en la impresión de color la diferencia entre un material textil sucio y el mismo material limpio, sino la diferencia entre un material textil limpio antes y después del proceso de lavado.

Otros objetos de la invención son el uso de derivados de triazina de las fórmulas generales II o III, en las que de dos modos cada X significa una cadena de carbonos interrumpida por grupos NH, para evitar la transferencia de colorantes de los materiales textiles coloreados a los no coloreados o a los que tienen otro color, durante el lavado común, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos o para evitar el cambio de la impresión de color de los materiales textiles coloreados durante el lavado, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, dicho derivado de triazina de la fórmula general II puede obtenerse por reacción de 2 equivalentes de un compuesto de la fórmula I, que todavía lleve 1 ó 2 halógenos en el resto triazina, con 1 equivalente de una oligo- o polietilenoimina de la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en la que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5, y

dicho el derivado de triazina de la fórmula general III puede obtenerse por reacción de un diaminoestilbeno o diaminobifenilo con 2 equivalentes de una 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo, posterior reacción con 2 equivalentes de una 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina y posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto aminoarilo.

5 Además del compuesto de la fórmula II o III y eventualmente de la fórmula I, un agente de la invención puede contener un inhibidor ya conocido de la transferencia de color, con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 2 % en peso, en especial entre el 0,2 % en peso y el 1 % en peso, que, en una forma preferida de ejecución de la invención, es un polímero de vinilpirrolidona, vinilimidazol, N-óxido de vinilpiridina o un copolímero de estos. Pueden utilizarse por ejemplo las polivinilpirrolidonas conocidas por la solicitud de patente europea EP 0 262 897, que tienen pesos moleculares de 15000 a 50 000 y también las polivinilpirrolidonas conocidas por la solicitud de patente internacional WO 95/06098 que tienen pesos moleculares superiores a 1 000000, en especial de 1 500000 a 4 000 000, los copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona conocidos por las solicitudes de patente alemana DE 28 14287 o DE 38 03 630 o las solicitudes de patente internacional WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 y 10 WO 95/03382, las poliviniloxazolidonas conocidas por la solicitud de patente alemana DE 28 14329, los copolímeros basados en monómeros vinílicos y amidas de ácidos carboxílicos conocidos por la solicitud de patente europea EP 610846, los poliésteres y poliamidas provistos de grupos pirrolidona conocidos por la solicitud de patente internacional WO 95/09194, las poliamidoaminas y las polietilenoiminas injertadas conocidas por la solicitud de patente internacional WO 94/29422, los polímeros con grupos amida procedentes de aminas secundarias conocidos por la solicitud de patente alemana DE 43 28 254, los polímeros de N-óxido de poliamina conocidos por la solicitud de patente internacional WO 94/02579 o por la solicitud de patente europea EP 0135217, los alcoholes de polivinilo conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 584 738 y los copolímeros basados en ácidos acrilamidoalquenilsulfónicos conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 584 709.

25 Pueden utilizarse también sistemas enzimáticos que contienen una peroxidasa y peróxido de hidrógeno, o bien una sustancia que en agua libere peróxido de hidrógeno, que se conocen por ejemplo por las solicitudes de patente internacional WO 92/18687 y WO 91/05839. La adición de un compuesto mediador de una peroxidasa, por ejemplo de una acetosiringona conocida por la solicitud de patente internacional WO 96/10079, de un derivado de fenol conocido por la solicitud de patente internacional WO 96/12845 o de una fenotiazina o de una fenoxazina conocidas 30 por la solicitud de patente internacional WO 96/12846, en este caso es preferido que puedan utilizarse también adicionalmente los ingredientes activos poliméricos inhibidores de la transferencia de color recién mencionados. La polivinilpirrolidona que se emplea en los agentes de la invención tendrá con preferencia un peso molecular medio comprendido entre 10000 y 60 000, en especial entre 25000 y 50 000. Entre los copolímeros son preferidos los de vinilpirrolidona y vinilimidazol que tienen una proporción molar comprendida entre 5:1 y 1:1, con un peso molecular promedio comprendido entre 5000 y 50 000, en especial entre 10000 y 20000.

Los productos de lavado de la invención, que pueden presentarse en especial en forma de sólidos pulverulentos, en forma de partículas comprimidas posteriormente, en forma de soluciones o suspensiones homogéneas, además del ingrediente activo empleado según la invención pueden contener en principio todos los ingredientes conocidos y habituales en este tipo de productos. Los agentes de la invención pueden contener sustancias soporte (builder), 40 tensioactivos, blanqueantes basados en compuestos peroxigenados orgánicos y/o inorgánicos, activadores de blanqueo, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores de pH y otros auxiliares, por ejemplo blanqueantes ópticos, inhibidores del agrisado, reguladores de espumación así como colorantes y aromas.

45 Los agentes de la invención pueden contener un tensioactivo o varios tensioactivos, tomándose en consideración en especial los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también los tensioactivos catiónicos, bipolares (zwitteriónicos) y anfóteros.

50 Los tensioactivos no iónicos apropiados son en especial alquilglicósidos y productos de etoxilación y/o de propoxilación de alquilglicósidos o alcoholes lineales o ramificados que tienen en cada caso de 12 a 18 átomos de C en la parte alquilo y de 3 a 20 grupos alquiléter, con preferencia de 4 a 10. Pueden emplearse también los correspondientes productos de etoxilación y/o de propoxilación de N-alquil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, que en lo que respecta a la parte alquilo son similares a los derivados de alcoholes de cadena larga ya mencionados, así como los alquifenoles que tienen de 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

60 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxlados, con ventaja etoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan normalmente en los restos oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes de grasas de coco, de palma, de de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por 65 ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que llevan 3 EO o 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, así como las mezclas de

alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 7 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que, para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. En especial en los productos que se emplean para procesos mecánicos se emplean normalmente compuestos de espumación extremadamente baja. Entre ellos se cuentan con preferencia los (alquil C_{12-C18})-polietilenglicol-polipropilenglicoléteres que en caso pueden llevar en la molécula un máximo de 8 moles de unidades óxido de etileno y óxido de propileno. Pero se pueden utilizar también otros tensioactivos no iónicos de poca espumación, ya conocidos, por ejemplo los (alquil C_{12-C18})-polietilenglicol-polibutilenglicoléteres, que en caso llevan en la molécula como máximo 8 moles de unidades óxido de etileno y óxido de butileno así como los éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol cerrados con grupos terminales. Son también especialmente preferidos los alcoholes alcoxilados que llevan grupos hidroxilo, también llamados hidroxiéteres mixtos, descritos por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 300 305. Entre los tensioactivos no iónicos se encuentran también los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial un resto alifático de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 ramificado con metilo en la posición 2 y G es el símbolo de una unidad de glucosa de 5 ó 6 átomos de C, con preferencia de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número comprendido entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4. Son también apropiadas las amidas de ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula (IV), en la que R¹-CO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R² significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo:



Las amidas de ácidos polihidroxisgrasos se derivan con preferencia de azúcares reductores de 5 ó 6 átomos de carbono, en especial de la glucosa. Pertenecen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula (V):



en la que R³ significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R⁴ significa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R⁵ significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto. [Z] se obtiene con preferencia por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Por reacción con un éster metílico de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, los compuestos sustituidos sobre N por alcoxi o por ariloxi pueden convertirse en las amidas de ácidos polihidroxisgrasos deseadas, por ejemplo con arreglo a las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 95/07331. Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea en forma de tensioactivos no iónicos solos, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en especial los ésteres metílicos de ácidos grasos, que se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o los que pueden obtenerse con preferencia con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533. Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-coco-alquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de estos últimos. Como tensioactivos adicionales se toman en consideración los tensioactivos "gemini". Se entiende por ellos en general aquellos compuestos, que tienen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos en cada molécula. Estos grupos están separados entre sí por lo general mediante un grupo llamado "espaciador" (spacer). Este espaciador es por lo general una cadena carbonada, que debería ser lo suficientemente larga para que los grupos hidrófilos guarden una distancia suficiente entre sí para poder actuar con independencia. Estos tensioactivos se caracterizan en general por una concentración micelar crítica inusualmente pequeña y por su capacidad fuertemente la tensión superficial del agua. En casos excepcionales, el término tensioactivos gemini incluyen no solo a los tensioactivos dímeros sino también a los trímeros. Los tensioactivos

geminis apropiados son por ejemplo los hidroxiéteres mixtos sulfatados descritos en la solicitud de patente alemana DE 43 21 022 o los bis-sulfatos y etersulfatos de alcoholes dímeros y los tris-sulfatos y etersulfatos de alcoholes trímeros de la solicitud de patente alemana DE 19503061. Los éteres mixtos dímeros y trímeros, cerrados con grupos terminales, según la solicitud de patente alemana DE 195 13 391 se caracterizan en especial por su bi- y multifuncionalidad. Dichos tensioactivos cerrados con grupos terminales poseen por ejemplo buenas propiedades de humectación y generan poca espuma, de modo que son especialmente indicados para el uso en los procedimientos mecánicos de lavado y limpieza. Pueden utilizarse también las amidas gemini de ácidos polihidroxisulfónicos o las poli(amidas gemini de polihidroxisulfónicos), que se han descrito por ejemplo en las solicitudes de patente internacional WO 95/19953, WO 95/19954 y WO 95/19955.

Los tensioactivos aniónicos apropiados son en especial los jabones y aquellos que contienen grupos sulfato o sulfonato. Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los bencenosulfonatos de alquilo C₉-C₁₃, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos de disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con un doble enlace en posición final o intermedia, por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis del producto sulfonado en medio básico o ácido. Son también apropiados los alcanosulfonatos, que se obtienen por ejemplo por sulfocloración o sulfoxidación y posterior hidrólisis o neutralización. Son también apropiados los ésteres de ácido α -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo ésteres metílicos de ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados α -sulfonados, que se obtienen por α -sulfonación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos de origen vegetal y/o animal, que tienen de 8 a 20 átomos de C en la molécula del ácido graso, y posterior neutralización para formar las mono-sales solubles en agua. Son con preferencia ésteres α -sulfonados de ácidos grasos de coco, de palma, de palmiste o de sebo hidrogenados, pero pueden estar también presentes productos sulfonados de ácidos grasos insaturados, por ejemplo de ácido oleico, en pequeñas cantidades, con preferencia en cantidades no superiores al 2-3 % en peso. Son preferidos en especial los ésteres de alquilo de ácidos α -sulfo-grasos, que tienen una cadena alquilo en el grupo éster no superior a 4 átomos de C, por ejemplo los ésteres de metilo, ésteres de etilo, ésteres de propilo y ésteres de butilo. Se emplean con preferencia especial los ésteres metílicos de los ácidos α -sulfo-grasos (MES), pero también sus disales saponificadas. Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados, que son los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, que se obtienen durante la esterificación con monoglicerina de 1-3 moles de ácido graso o por transesterificación de triglicéridos con 0,3-2 moles de glicerina. Como alqu(en)ilsulfatos son preferidas las sales alcalinas y en especial las sales sódicas de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, que se obtienen por ejemplo a partir de alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de esta misma longitud de cadena. Son preferidos además los alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena recién mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, de base petroquímica, que presentan un comportamiento de degradación similar al de los compuestos adecuados basados en materias primas de química grasa. Por interés técnico de lavado son preferidos en especial los (alquil C₁₂-C₁₆)sulfatos, los (alquil C₁₂-C₁₅)sulfatos así como los (alquil C₁₄-C₁₅)sulfatos. Son también tensioactivos aniónicos apropiados los 2,3-alquilsulfatos que pueden obtenerse por ejemplo con arreglo a las patentes americanas US-3 234 258 o US-5 075 041 y que la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre comercial de Dan[®]. Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₇-C₂₁ lineales o ramificados, etoxilados con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ que llevan 1-4 EO. Pertenecen también a los tensioactivos aniónicos preferidos las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y que son monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, con preferencia con alcoholes grasos. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso de C₈ a C₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que de por sí se no se consideran tensioactivos no iónicos. De nuevo son preferidos los sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos de una distribución estrecha de homólogos. Es posible también utilizar un ácido alqu(en)ilsuccínico que tenga con preferencia 8-18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales. Otros tensioactivos aniónicos que pueden tomarse en consideración son los derivados de ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo la N-metiltaurina (taurida) y/o de la N-metilglicina (sarcosida). Son especialmente preferidas las sarcosidas o los sarcosinatos y entre ellos sobre todo los sarcosinatos de ácidos grasos superiores eventualmente mono- o poliinsaturados, por ejemplo el sarcosinato de oleilo. Otros tensioactivos aniónicos que se toman en consideración son los jabones. Son apropiados en especial los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúrico hidrogenado y del ácido behénico así como en especial las mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo los ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. Junto con estos jabones o como sustitutivos de los mismos pueden utilizarse también las sales ya conocidas de los ácidos alquilsulfosuccínicos.

Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, por ejemplo de la mono-, di- o trietanolamina. Los tensioactivos aniónicos se presentan con preferencia en forma de sus sales sódicas o potásicas, en especial en forma de sus sales sódicas.

Dentro de los agentes de lavado de la invención, los tensioactivos están presentes con preferencia en cantidades

comprendidas entre el 5 % en peso y el 50 % en peso, en especial entre 8 % en peso y el 30 % en peso.

Un agente de la invención contiene con preferencia por lo menos una sustancia portadora (builder) orgánica y/o inorgánica, soluble en agua y/o insoluble en agua. Como sustancias portadoras (builder) orgánicas solubles en agua se toman en consideración por ejemplo los ácidos policarboxílicos, en especial el ácido cítrico y los ácidos del azúcar, los ácidos aminopolicarboxílicos monómeros y polímeros, en especial el ácido metilglicinodiacético, el ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiaminatetraacético así como el ácido poliaspártico, los ácidos polifosfónicos, en especial el ácido aminotris(metilfosfónico), el ácido etilendiaminotetrakis(metilenofosfónico) y el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, los compuestos hidroxilados polímeros, por ejemplo la dextrina y los ácido (poli)carboxílicos polímeros, en especial los policarboxilados obtenidos por oxidación de polisacáridos o de dextrinas, descritos en la patente europea EP 0 625 992 o bien en la solicitud de patente internacional WO 92/18542 o en la patente europea EP 0 232 202, los ácidos acrílicos y los ácidos metacrílicos polímeros y sus polímeros mixtos, que pueden contener injertadas por polimerización pequeñas porciones de sustancias polimerizables carentes de grupos funcionales ácido carboxílico. El peso molecular relativo de los ácidos carboxílicos insaturados homopolímeros se sitúa en general entre 3 000 y 200 000, el de los copolímeros entre 2 000 y 200 000, con preferencia entre 30 000 y 120000, referidos en cada caso al ácido libre. Un copolímero especialmente preferido del ácido acrílico y del ácido maleico tiene un peso molecular relativo entre 30000 y 100000. Los productos comerciales de este tipo son por ejemplo el Sokalan[®] CP 5, CP 10 y PA 30 de la empresa BASF. Son compuestos apropiados, aunque menos preferidos, de este grupo los copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico con éteres de vinilo, por ejemplo con éteres de vinilmetilo, ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno, cuya porción de ácido se sitúa por lo menos en el 50 % en peso. Como sustancias soporte (builder) orgánicas solubles en agua pueden utilizarse también los terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales y como tercer monómero contienen un alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ insaturado monoetilénico y con preferencia de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en especial del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, siendo especialmente preferido el ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico, que esté sustituido en posición 2 por un resto alquilo o arilo. Estos polímeros pueden obtenerse en especial con arreglo a procedimientos que se han descrito en la patente alemana DE 42 21 381 y en la solicitud de patente alemana DE 43 00 772 y presentan en general un peso molecular relativo comprendido entre 1 000 y 200 000. Otros copolímeros preferidos son los descritos en las solicitudes de patente alemana DE 43 03 320 y DE 44 17 734 y contienen como monómeros con preferencia la acroleína y el ácido acrílico o sales del ácido acrílico o el acetato de vinilo. Las sustancias soporte orgánicas, en especial para la fabricación de agentes líquidos, pueden utilizarse en forma de soluciones acuosas, con preferencia en soluciones acuosas que contienen del 30 al 50 por ciento en peso de sustancia activa. Todos los ácidos mencionados se utilizan por lo general en forma de sus sales solubles en agua, en especial de sus sales alcalinas.

Si se desea, estas sustancias soporte orgánicas pueden estar presentes en cantidades de hasta el 40 % en peso, en especial hasta el 25 % en peso y con preferencia entre el 1 % en peso y el 8 % en peso. Las cantidades próximas a los límites superiores mencionados se utilizan con preferencia en los agentes de la invención de consistencia pastosa o líquidos, en especial los acuosos.

Como materiales soporte o portadores (builder) inorgánicos solubles en agua se toman en consideración en especial los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos y los fosfatos alcalinos, que están presentes en forma de sus sales sódicas o potásicas básicas, neutras o ácidas. Son ejemplos de ello el fosfato trisódico, el difosfato tetrasódico, el dihidrogenodifosfato disódico, el trifosfato pentasódico, el llamado hexametfosfato sódico, el fosfato trisódico oligómero con un grado de oligomerización entre 5 y 1000, en especial entre 5 y 50, así como las correspondientes sales potásicas o las mezclas de sales sódicas y potásicas. Como materiales soportes (builder) inorgánicos insolubles en agua pero dispersables en agua se emplean en especial los alumosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, con preferencia en una cantidad no superior al 40 % en peso y en agentes líquidos en especial en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre ellos son preferidos los alumosilicatos sódicos cristalinos en una calidad para lavado de ropa, en especial la zeolita A, P y eventualmente X, solas o en mezclas, por ejemplo en forma de un material co-cristalizado de las zeolitas A y X (Vegoborid[®] AX, producto comercial de la empresa Condea Augusta S.p.A.). Las cantidades próximas a los límites superiores mencionados se emplean con preferencia en los agentes sólidos, divididos en partículas. Los alumosilicatos no presentan en especial partículas de tamaño superior a 30 µm y están formados con preferencia por lo menos en un 80 % en peso por partículas de un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de fijación del calcio, que puede determinarse con arreglo a la patente alemana DE 2412837, se sitúa normalmente en el intervalo comprendido entre 100 y 200 mg de CaO por gramo.

Los sustitutos o sustitutos parciales apropiados del alumosilicato antes mencionado son los silicatos alcalinos cristalinos, que pueden presentarse solos o en forma de mezclas con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden utilizarse en los agentes de la invención en calidad de materiales de soporte (builder) tienen con preferencia una relación molar entre el óxido alcalino y el SiO₂ inferior 0,95, en especial de 1:1,1 a 1:12 y pueden presentarse en forma cristalina o amorfa. Son silicatos alcalinos preferidos los silicatos sódicos, en especial los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:2,8. Los que tienen una proporción molar Na₂O:SiO₂ de 1:1,9 a 1:2,8 pueden obtenerse con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP 0 425

427. Como silicatos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en forma de mezcla con silicatos amorfos, se emplean con preferencia los silicatos laminares de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que x, también llamado módulo, es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, e "y" es un número de 0 a 33, aunque los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4. Los silicatos laminares cristalinos de esta fórmula general se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Los silicatos laminares cristalinos preferidos son aquellos, en los que x de la anterior fórmula general adopta un valor de 2 ó 3. Son preferidos en especial no solo los disilicatos sódicos β sino también los δ ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), dichos disilicatos sódicos β pueden obtenerse por ejemplo con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. Los silicatos sódicos δ tienen un módulo de 1,9 a 3,2 y pueden obtenerse con arreglo a las solicitudes de patente japonesa JP 04/238 809 ó JP 04/260 610. Pueden utilizarse también en los agentes de la invención los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, de la anterior fórmula general, en la que x es un número de 1,9 a 2,1, que pueden fabricarse a partir de los silicatos alcalinos amorfos por el método descrito en las solicitudes de patente europea EP 0 548 599, EP 0 502 325 y EP 0 452 428. En otra forma preferida de ejecución de los agentes de la invención se emplea un silicato laminar sódico cristalino, que tiene un módulo de 2 a 3, que puede fabricarse por el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 436 835 a partir de arena y carbonato sódico (sosa). En otra forma preferida de ejecución de los agentes de la invención se utilizan silicatos sódicos cristalinos de un módulo comprendido entre 1,9 y 3,5, que pueden obtenerse por el procedimiento descrito en las patentes europeas EP 0 164 552 y/o EP 0 294 753. Los silicatos laminares cristalinos de la anterior fórmula (I) se suministran por ejemplo en la empresa Clariant GmbH (Alemania) con los nombres comerciales de Na-SKS, por ejemplo el Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_1\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, macatita). Entre ellos son especialmente indicados el Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, camenita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en especial el Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Una descripción general de los silicatos laminares cristalinos se encontrará por ejemplo en los artículos publicados en el "Hoechst High Chem Magazin" 14/1993, en las páginas 33-38 y en la revista "Seifen-Öle-Fette-Wachse", año 116, nº 20/1990, en las páginas 805 - 808. En una forma preferida de ejecución de los agentes de la invención se emplea un compuesto granulado de silicato laminar cristalino y citrato, de un silicato laminar cristalino y un ácido policarboxílico (co)polímero antes mencionado, por ejemplo los descritos en la solicitud de patente alemana De 198 19 187, o de un silicato alcalino y un carbonato alcalino, descritos por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 95/22592 o por ejemplo el producto que se suministra con el nombre comercial de Nabion® 15.

Las sustancias soporte (builder) están presentes en los agentes de la invención con preferencia en cantidades de hasta el 75 % en peso, en especial entre el 5 % en peso y el 50 % en peso.

Como compuestos peroxi idóneos para el uso en los agentes de la invención se toman en consideración en especial los perácidos orgánicos o las sales de perácidos orgánicos, por ejemplo el ácido ftalimidopercaprónico, el ácido perbenzoico o las sales del ácido diperdodecanodioico, el peróxido de hidrógeno y las sales inorgánicas que en las condiciones de lavado liberan el peróxido de hidrógeno, a las que pertenecen el perborato, el percarbonato, el persulfato y/o el persulfato y el carato. En el supuesto de que vayan a utilizarse compuestos peroxi sólidos, estos podrán emplearse en forma de polvos o de granulados, que además podrán estar revestidos de forma en principio conocida. En el caso de un agente de la invención contenga compuestos peroxi, entonces estos estarán presentes en cantidades comprendidas con preferencia hasta el 50 % en peso, en especial del 5 % en peso al 30 % en peso. Puede ser conveniente la adición de cantidades menores de los estabilizadores de blanqueantes conocidos, por ejemplo de fosfonatos, boratos o de metaboratos y metasilicatos así como sales magnésicas, como el sulfato magnésico.

Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que contienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Son idóneas las sustancias que contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoílo eventualmente sustituidos, en especial la tetraacetiltilenodiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en especial el triacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimididas, en especial la n-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o isononanoil-oxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, en especial la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los enolésteres conocidos por las solicitudes de patente alemana DE 196 16 693 y DE 196 16 767 así como la sorbita y la manita acetiladas o bien sus mezclas descritas en la solicitud de patente europea EP 0 525 239 (SORMAN), los derivados de azúcar acilados, en especial la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetil-lactosa así como la glucamina acetilada, eventualmente N-acilada y la gluconolactona, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama, que se han descrito en las solicitudes de patente internacional WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 y WO 95/17498. Pueden utilizarse también con preferencia los acilacetales con sustituyentes hidrófilos, conocidos por la solicitud de patente alemana DE 196 16 769 y las acil-lactamas descritas en la solicitud de patente alemana DE 196 16 770 y en la solicitud de patente internacional WO 95/14075. Pueden utilizarse también las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales ya conocidas por la solicitud de patente alemana DE 44 43 177. Este tipo de activadores

de blanqueo, en especial en el caso de presencia de los blanqueantes mencionados previamente que liberan peróxido de hidrógeno, intervendrán en cantidades comprendidas en los intervalos habituales, con preferencia en cantidades del 0,5 % en peso al 10 % en peso, en especial del 1 % en peso al 8 % en peso, porcentaje al peso total del agente, pero, en el caso de utilizarse un ácido percarboxílico como blanqueante único, se prescindirá con preferencia por completo de su uso.

Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también catalizadores de blanqueo mencionadas las sulfoniminas conocidas por las patentes europeas EP 0 446 982 y EP 0 453 003 y/o las sales de metales de transición que intensifican el blanqueo o bien los complejos de metales de transición.

Como enzimas utilizables en los agentes de la invención se toman en consideración las del grupo de las amilasas, proteasas, lipasas, cutinasas, pululanastas, hemicelulasas, celulasas, oxidasas, lactasas y peroxidadas así como sus mezclas. Son especialmente indicadas las sustancias activas enzimáticas obtenidas de hongos y bacterias, por ejemplo del *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* o *Coprinus cinereus*. Las enzimas pueden adsorberse sobre las sustancias portadoras del modo descrito por ejemplo en la patente europea EP 0 564 476 o en la solicitud de patente internacional WO 94/23005 y/o incrustarse en sustancias de tipo cáscara, que las protegen de la inactivación prematura. Están presentes en los detergentes y agentes de limpieza de la invención con preferencia en cantidades de hasta el 5 % en peso, en especial del 0,2 % en peso al 4 % en peso. En caso de que el agente de la invención contenga una proteasa, esta desplegará con preferencia una actividad proteolítica comprendida entre 100 PE/g y 10 000 PE/g, en especial entre 300 PE/g y 8000 PE/g. En el caso de que el agente de la invención deba contener varias enzimas, entonces esto podrá realizarse por incorporación de dos o más enzimas separadas o bien enzimas confeccionadas por separado de modo ya conocido o de dos o más enzimas confeccionadas juntas en un granulado, del modo descrito por ejemplo en las solicitudes de patente internacional WO 96/00772 o WO 96/00773.

Pertenece a los disolventes orgánicos que, además del agua, pueden utilizarse en los agentes de la invención, en especial cuando se presentan en forma líquida o pastosa, los alcoholes de 1 a 4 átomos de C, en especial el metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, los dioles de 2 a 4 átomos de C, en especial el etilenglicol y el propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres derivados de los grupos de compuestos mencionados. Los disolventes miscibles en agua de este tipo estarán presentes en los agentes de la invención con preferencia en cantidades no superiores al 30 % en peso, en especial del 6 % en peso al 20 % en peso.

Para ajustar el pH a un valor deseado, que no se logra con la simple mezcla de los componentes, los agentes de la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y con el medio ambiente, en especial el ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos inorgánicos, en especial el ácido sulfúrico o bases, en especial los hidróxidos amónico y alcalinos. Estos reguladores del pH estarán contenidos en los agentes de la invención en cantidades con preferencia no superiores al 20 % en peso, en especial del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los inhibidores del agrisado (o de la redeposición de la suciedad) tiene la función de mantener en suspensión en el baño de lavado la suciedad, que se ha desprendido de las fibras textiles. Para ello son indicados los coloides solubles en agua, por lo general de índole orgánica, por ejemplo el almidón, el engrudo, la gelatina, las sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o las sales de sulfatos ácidos de la celulosa o del almidón. Son también idóneas para este fin las poliamidas que contienen grupos ácidos y son solubles en agua. Pueden utilizarse también otros derivados de almidón, distintos a los mencionados previamente, por ejemplo los aldehído-almidones. Se emplean con preferencia los éteres de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa (sal Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, porcentaje referido al peso del agente de la invención.

Los detergentes textiles de la invención pueden contener como blanqueantes ópticos por ejemplo derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metales alcalinos, aunque para el uso como detergentes de textiles color deberán estar con preferencia libre de blanqueantes ópticos. Son idóneas por ejemplo las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino poseen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Por lo demás pueden estar presentes también blanqueantes del tipo difenilestirilo sustituido, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden emplearse también mezclas de los blanqueantes ópticos recién mencionados.

En especial para el uso en procesos realizados en máquinas puede ser ventajoso añadir inhibidores de espuma habituales a los detergentes. Como inhibidores de espuma son idóneos por ejemplo los jabones de origen natural o sintético, que contienen un porcentaje elevado de ácidos grasos C₁₈-C₂₄. Son inhibidores de espuma no tensioactivos idóneos por ejemplo los organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, eventualmente silanizado, así como las parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o alquilenodiamidas de bis(ácidos grasos). Se emplean también con ventaja las mezclas de diversos estabilizadores de espuma,

por ejemplo las formadas por siliconas, parafinas o ceras. Los inhibidores de espuma, en especial los inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están fijados con preferencia sobre una sustancia portadora granulada, soluble o dispersable en agua. Para ello son preferidas en especial las mezclas de parafinas y biesteariletlenodiamida.

5 La fabricación de los agentes sólidos de la invención no presenta dificultades y puede realizarse del modo ya conocido, por ejemplo por secado de atomización o por granulación, en cuyo caso se añaden posteriormente por separado las enzimas y otros componentes, por ejemplo blanqueantes, eventualmente sensibles al calor. Para la fabricación de los detergentes de la invención con una densidad aparente elevada, en especial dentro del intervalo de 650
10 g/l a 950 g/l, es preferido un procedimiento que consta de un paso de extrusión, ya conocido por la patente europea EP 0 486 592. Otra fabricación preferida, realiza por un proceso de granulación, se ha descrito en la patente europea EP 0 642 576.

15 Para la fabricación de los detergentes de la invención en forma de tabletas, que pueden constar de una o de varias fases, pueden tener uno o varios colores y en especial estar formadas por una o varias capas, en especial dos capas, se procede con preferencia de modo que todos los componentes, eventualmente en cada capa, se mezclan entre sí en un mezclador y después se prensa la mezcla en una prensa convencional de tabletas, por ejemplo una prensa excéntrica o una prensa de carrusel, aplicando fuerzas de prensado comprendidas entre 50 y 100 kN, con preferencia de 60 a 70 kN. En especial en el caso de tabletas de varias capas puede ser ventajoso que por lo menos
20 una capa se someta a un prensado previo. Esto se realiza con preferencia con fuerzas de prensado comprendidas entre 5 y 20 kN, en especial entre 10 y 15 kN. De este modo se obtienen tabletas que resisten sin problemas a la rotura y a pesar de ello se disuelven con rapidez suficiente en las condiciones de uso, presentando resistencias a la rotura y a la flexión normalmente de 100 a 200 N, pero con preferencia superiores a 150 N. Una tableta fabricada de este modo presenta con preferencia un peso de 10 g a 50 g, en especial de 15 g a 40 g. La forma tridimensional de
25 las tabletas puede elegirse libremente y puede ser redonda, ovalada o angulada, son posibles también las formas intermedias. Es ventajoso redondear los ángulos y los cantos. Las tabletas redondas tienen con preferencia un diámetro de 30 mm a 40 mm. El tamaño de las tabletas que tienen formas anguladas o cuadradas, que se introducen principalmente a través del dispositivo dosificador por ejemplo de una máquina lavavajillas, dependerá en especial de la geometría y del volumen del dispositivo dosificador. Por ejemplo, las formas de ejecución preferidas tienen una superficie de base de (20 - 30 mm) x (34 - 40 mm), en especial de 26x36 mm o de 24x38 mm.

Los detergentes líquidos o pastosos de la invención en forma de soluciones que contiene los disolventes habituales se fabrican por lo general por simple mezclado de los ingredientes, que pueden dosificarse a un mezclador automático en masa (sin disolvente) o en forma de solución.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

40 Obtención del N,N'-bis-[2-cloro-4-(sulfonaft-1-il-amino)-triazin-6-il]-1,2-diaminoetano

Se suspende el cloruro de cianurilo (8,26 g, 0,044 moles) en una mezcla de hielo y acetona (50 ml) y se vierte a 0°C sobre una solución acuosa agitada del ácido de 4-aminonaftaleno-1-sulfónico (10,1 g, 0,044 moles). Se agita la mezcla entre 0 y 5°C y a un pH entre 4,5 y 5 (ajustado con carbonato sódico) durante 5 horas, después se calienta
45 en 1 hora a 20°C. Se añade etilenodiamina del 75 por ciento (1,78 g, 0,022 moles) y se agita la mezcla a 30°C y pH 8,5 (ajustado con NaOH) durante 16 horas. Se le añaden una mezcla de tampón fosfato (pH 6,5) y después acetona (1,5 l). Se separa el sólido incoloro precipitado (rendimiento = 10,9 g, pureza: 53,8 %).

Ejemplo 2

50 Obtención del N,N'-bis-[2-cloro-4-(1,5-disulfonaft-2-il-amino)-triazin-6-il]-1,2-diaminoetano

Se hace reaccionar el ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico (del 77 por ciento, 20 g, 0,051 moles) con 1 equivalente molar de cloruro de cianurilo y 0,5 equivalentes molares de etilenodiamina en las condiciones descritas en el ejemplo 1. Se añade acetona con agitación y se separa el producto precipitado (rendimiento = 23 g, pureza 64 %).

Ejemplo 3

60 Obtención del N,N'-bis[2-cloro-4-(3,6,8-trisulfonaft-2-il-amino)-triazin-6-il]-1,2-diaminoetano

Se vierte a 0°C el cloruro de cianurilo (3,24 g, 0,018 moles), suspendido en una mezcla de hielo y acetona (50 ml), sobre una solución acuosa agitada del ácido 2-aminonaftaleno-3,6,8-trisulfónico (del 66,5 por ciento, 10 g, 0,017 moles). Se agita la mezcla entre 0 y 5°C y a un pH de 5 a 5,5 (ajustado con carbonato sódico) durante 5 horas, después se calienta en 1 hora a 20°C. Se le añade etilenodiamina del 75 por ciento (0,70 g, 0,009 moles) y se agita
65 la mezcla a 30°C y un pH de 8 a 8,5 (ajustado con NaOH) durante 18 horas. Se le añaden una mezcla de tampón fosfato (pH 6,5) y después acetona. Se separa el sólido incoloro precipitado (rendimiento = 4,14 g, pureza: 51 %).

Ejemplo 4

Obtención del ácido 4,4'-bis-(2,4-diclorotriazin-6-ilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico

- 5 Se vierte a 0°C el cloruro de cianurilo (20,2 g, 0,109 moles), suspendido en una mezcla de hielo y acetona (80 ml), sobre una solución agitada del ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico (20 g, 0,054 moles) en 200 ml de agua. Se agita la mezcla entre 0 y 5°C y pH de 5 a 5,5 (ajustado con carbonato sódico) durante 6 horas, después se calienta a 20°C y se sigue agitando a esta temperatura durante 2 horas. Se hace reaccionar seguidamente la solución
- 10 resultante del modo descrito en los ejemplos de 5 a 7.

Ejemplo 5

Obtención del ácido 4,4'-bis-[2-cloro-4-(4-sulfonaft-1-il-amino)triazin-6-ilamino]-estilbeno-2,2'-disulfónico ácido

- 15 A una solución recién preparada del ácido 4,4'-bis-(2,4-diclorotriazin-6-ilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico (0,006 moles) descrito en el ejemplo 4 se le añade una solución acuosa del ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico (0,012 moles). Se agita la mezcla a 20°C y pH 5,5 durante 24 horas.

Ejemplo 6

Obtención del ácido 4,4'-bis-[2-cloro-4-(1,5-disulfonaft-2-il-amino)triazin-6-ilamino]-estilbeno-2,2'-disulfónico

- 25 De modo similar al ejemplo 5 se hace reaccionar el ácido 4,4'-bis-(2,4-diclorotriazin-6-ilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico con el ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico.

Ejemplo 7

Obtención del ácido 4,4'-bis-[2-cloro-4-(3,6,8-trisulfonaft-2-il-amino)triazin-6-ilamino]-estilbeno-2,2'-disulfónico

- 30 De modo similar al ejemplo 5 se hace reaccionar el ácido 4,4'-bis-(2,4-diclorotriazin-6-ilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico con el ácido 2-aminonaftaleno-3,6,8-trisulfónico.

Ejemplo 8

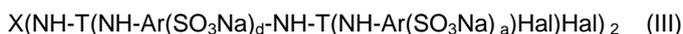
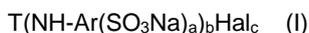
Inhibición de la transferencia de color

- 40 Realización: se aplican de modo forzoso por inmersión los derivados sulfonados de triazina obtenidos en los ejemplos de 1 a 3 y de 5 a 7 en solución acuosa en cada caso sobre materiales textiles blancos de algodón y a continuación se lava el material textil blanco a 60°C con un detergente en polvo en presencia de un material textil coloreado (Cibacron® Navy LS-G). Un grupo de expertos valora visualmente el aumento de color del textil blanco y lo puntúa en una escala de 1 (= muy coloreado) a 5 (= no se aprecia ninguna coloración).

- 45 Resultados: los materiales textiles blancos no experimentan aumento de coloración (notas 4 y 5), el color desprendido del material coloreado permanece totalmente en el baño de lavado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de lavado de materiales textiles coloreados en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa con tensioactivos, que contiene un derivado de triazina de las fórmulas generales I, II o III:



en las que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,
Ar significa un grupo naftaleno o benceno,
X significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, eventualmente interrumpida por grupos NH, que tiene de 1 a 20 átomos de C, en especial de 2 a 12, o un grupo estilbeno o bifenilo eventualmente sustituido una o varias veces por $-\text{SO}_3\text{Na}$,
Hal significa cloro, bromo o yodo,
a y d con independencia entre sí significan el número 1, 2 ó 3,
b significa el número 1 y c significa el número 2 o b significa el número 2 y c significa el número 1,
e significa el número 1 y f significa el número 1 o e significa el número 2 y f significa el número 0,
y los sustituyentes -NH- y también los -Hal- se hallan en las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo.

2. Detergente que contiene un inhibidor de la transferencia de color en forma de un derivado de triazina de la fórmula general II,



en la que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,
Ar significa un grupo naftaleno o benceno,
X significa una cadena de hidrocarburo interrumpida por grupos NH,
Hal significa cloro, bromo o yodo,
a significa el número 1, 2 ó 3,
e significa el número 1 y f significa el número 1 o e significa el número 2 y f significa el número 0,
y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, junto con los ingredientes habituales compatibles con este componente, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general II puede obtenerse por reacción de 2 equivalentes de dichos compuestos de la fórmula I, que todavía llevan 1 ó 2 halógenos en el resto triazina, con 1 equivalente de oligo- o polietilenoimina de la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en la que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5.

3. Agente según la reivindicación 2, caracterizado porque el diaminoestilbeno o el diaminobifenilo lleva además por lo menos 1, en especial 2 sustituyentes sal de ácido sulfónico.

4. Detergente que contiene un inhibidor de transferencia de color en forma de derivado de triazina de la fórmula general III,



en las que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,
Ar significa un grupo naftaleno o benceno,
X significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, eventualmente interrumpida por grupos NH, que tiene de 1 a 20 átomos de C, en especial de 2 a 12, o un grupo estilbeno o bifenilo eventualmente sustituido una o varias veces por $-\text{SO}_3\text{Na}$,
Hal significa cloro, bromo o yodo,
a y d con independencia entre sí significan el número 1, 2 ó 3,
y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, junto con los ingredientes habituales compatibles con este componente, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general III puede obtenerse por reacción de diaminoestilbenos o diaminobifenilos con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo, posterior reacción con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina y posterior reacción con 2 equivalentes de compuesto aminoarilo.

5. Agente según una de las reivindicaciones de 2 a 4, caracterizado porque contiene del 0,1 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,2 % en peso al 1 % en peso, derivado de triazina de la fórmula general II y/o III que inhibe la transferencia de color y además eventualmente un derivado de triazina de la fórmula general I.

6. Agente según una de las reivindicaciones de 2 a 5, caracterizado porque contiene además un polímero de vinilpirrolidona, vinilimidazol, N-óxido de vinilpiridina o un copolímero de estos.

7. Uso de derivados de triazina de la fórmula general II,



en la que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,

Ar significa un grupo naftaleno o benceno,

X significa una cadena de hidrocarburo interrumpida por grupos NH,

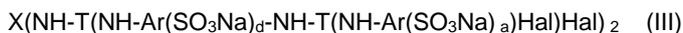
Hal significa cloro, bromo o yodo,

a significa el número 1, 2 ó 3,

e significa el número 1 y f significa el número 1 o e significa el número 2 y f significa el número 0,

y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, para evitar la transferencia de colorantes de los materiales textiles coloreados a los materiales textiles no coloreados o coloreados de distinto color durante el lavado conjunto, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general II puede obtenerse por reacción de 2 equivalentes de dichos compuestos de la fórmula I, que todavía llevan 1 ó 2 halógenos en el resto triazina, con 1 equivalente de oligo- o polietilenoimina de la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en la que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5.

8. Uso de derivados de triazina de la fórmula general III,



en las que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,

Ar significa un grupo naftaleno o benceno,

X significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, eventualmente interrumpida por grupos NH, que tiene de 1 a 20 átomos de C, en especial de 2 a 12, o un grupo estilbeno o bifenilo eventualmente sustituido una o varias veces por $-\text{SO}_3\text{Na}$,

Hal significa cloro, bromo o yodo,

a y d con independencia entre sí significan el número 1, 2 ó 3,

y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, para evitar la transferencia de colorantes de los materiales textiles coloreados a los materiales textiles no coloreados o coloreados de distinto color durante el lavado conjunto, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general III puede obtenerse por reacción de diaminoestilbenos o diaminobifenilos con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo, posterior reacción con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina y posterior reacción con 2 equivalentes de compuesto aminoarilo.

9. Uso de derivados de triazina de la fórmula general II,



en la que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,

Ar significa un grupo naftaleno o benceno,

X significa una cadena de hidrocarburo interrumpida por grupos NH,

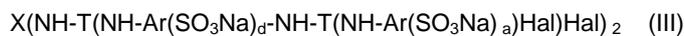
Hal significa cloro, bromo o yodo,

a significa el número 1, 2 ó 3,

e significa el número 1 y f significa el número 1 o e significa el número 2 y f significa el número 0,

y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, para evitar el cambio de la impresión de color de los materiales textiles coloreados durante el lavado, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general II puede obtenerse por reacción de 2 equivalentes de dichos compuestos de la fórmula I, que todavía llevan 1 ó 2 halógenos en el resto triazina, con 1 equivalente de oligo- o polietilenoimina de la fórmula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$, en la que n es un número de 1 a 9, en especial de 2 a 5.

10. Uso de derivados de triazina de la fórmula general III,



5

en las que:

T significa un resto 1,3,5-triazinilo,

Ar significa un grupo naftaleno o benceno,

10 X significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, eventualmente interrumpida por grupos NH, que tiene de 1 a 20 átomos de C, en especial de 2 a 12, o un grupo estilbeno o bifenilo eventualmente sustituido una o varias veces por $-\text{SO}_3\text{Na}$,

Hal significa cloro, bromo o yodo,

15 a y d con independencia entre sí significan el número 1, 2 ó 3,

y los sustituyentes NH y Hal se hallan las posiciones 2, 4 y 6 del anillo triazinilo, para evitar el cambio de la impresión de color de los materiales textiles coloreados durante el lavado, en especial en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado porque el derivado de triazina de la fórmula general III puede obtenerse por reacción de diaminoestilbenos o diaminobifenilos con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina, posterior reacción con 2 equivalentes de un compuesto diaminoarilo, posterior reacción con 2 equivalentes de 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazina

20 y posterior reacción con 2 equivalentes de compuesto aminoarilo.