

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 650**

51 Int. Cl.:
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)
A61K 8/38 (2006.01)
A61K 8/11 (2006.01)
A61Q 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07727725 .9**
96 Fecha de presentación: **03.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2013325**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Sistemas de blanqueo revestidos en forma de capa con polímeros**

30 Prioridad:
04.04.2006 EP 06112200

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
DIETSCHÉ, Frank;
HÄBERLE, Karl;
RAHN, Ralf-Thomas y
HÄRING, Dietmar

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 650 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

Sistemas de blanqueo revestidos en forma de capa con polímeros

5 La presente invención se refiere a un sistema de blanqueo que contiene por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo, donde el sistema de blanqueo está revestido en forma de capa con por lo menos un polímero. Además, la presente invención se refiere a un método para la producción de este sistema de blanqueo, una formulación detergente que contiene este sistema de blanqueo así como el empleo de este sistema de blanqueo o bien la formulación detergente por ejemplo para limpieza o lavado de textiles domésticos o de vajillas.

10 Las formulaciones para limpieza (detergentes) que son empleadas para la limpieza o lavado por ejemplo de textiles o vajillas, son ofrecidas en numerosas variaciones respecto a su composición, donde las respectivas composiciones tienen una particular influencia en el modo de efecto de la formulación detergente especial. En general tales formulaciones detergentes contienen un sistema de blanqueo, el cual nuevamente contiene por lo menos un componente elegido de entre el grupo de agente de blanqueo, activador de blanqueo y catalizador de blanqueo. Dependiendo del empleo, tales formulaciones detergentes pueden contener simultáneamente también 15 varios de los componentes previamente mencionados, donde estos pueden influirse mutuamente en su modo de acción. Puesto que los componentes individuales de un sistema de blanqueo pueden perder de modo parcial su potencia muy fácilmente, existe un gran interés por un lado por poner a disposición sistemas de blanqueo tan estables como sea posible, es decir los sistemas de blanqueo antes de su verdadero empleo, por ejemplo durante el procedimiento de lavado en una máquina lavadora de vajillas, deberían alcanzar primero mediante reacción 20 química el efecto limpiador deseado. Sin embargo es indeseable que los componentes individuales de los respectivos sistemas de blanqueo ya antes, por ejemplo como consecuencia de la humedad del aire durante el almacenamiento, pierdan su potencia química al menos parcialmente. Por otro lado, los sistemas de blanqueo estables al almacenamiento deberían estar tan completamente listos y de modo oportuno para el empleo deseado en el punto de tiempo adecuado, como fuera posible.

25 DE-A 103 61 100 se refiere a cápsulas estables al almacenamiento a base de ácidos peroxicarboxílicos, las cuales pueden ser empleadas por ejemplo como componentes de detergentes y agentes de lavado. Los ácidos mono- o diperoxicarboxílicos orgánicos allí descritos son agentes de blanqueo conocidos, los cuales pueden estar presentes en forma de cápsulas envueltas en una sal inorgánica. La sal inorgánica es una sal no básica, preferiblemente una sal neutra o una sal ácida particularmente débil, por ejemplo una sal de sulfato, nitrato o fosfato.

30 DE-A 103 61 170 describe otro sistema de cápsulas estables al almacenamiento a base de ácidos peroxicarboxílicos, donde en este caso el revestimiento de la cápsula tiene varias capas y el revestimiento de la cápsula consiste en por lo menos dos capas envolventes diferentes que siguen directamente una a otra, a base de un polielectrolito y/o un surfactante iónico. Preferiblemente, la primera capa envolvente que sigue sobre el núcleo de la cápsula (ácido peroxicarboxílico orgánico) contiene una carga neta positiva (surfactante catiónico o polielectrolito catiónico) y la segunda capa envolvente contiene una carga neta negativa (preferiblemente polielectrolito aniónico). Son ejemplos de surfactante catiónico las sales de amonio cuaternario, un polielectrolito catiónico puede ser un óxido de amina o un N-óxido de piridina y el polielectrolito aniónico puede ser un ácido sulfónico polimérico o un ácido policarboxílico.

40 US-B 6,380,146 se refiere a una mezcla de detergente-agente de blanqueo, que contiene un surfactante, una enzima que oxida fenol así como otro compuesto. Este otro compuesto actúa como agente de blanqueo y además como un refuerzo de la enzima que oxida fenol, el cual forma el componente principal del sistema de blanqueo de esta formulación.

45 DE-A 196 45 024 se refiere a microcápsulas que contienen agentes auxiliares de blanqueo, las cuales pueden estar presentes en detergentes y agentes de limpieza. Las microcápsulas son obtenibles mediante polimerización de una mezcla de monómeros, que contienen por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (monómero a)) así como dado el caso otros monómeros como (i) monómeros monoetilénicamente insaturados diferentes a los monómeros a), (ii) monómeros que tienen efecto entrelazador, los cuales exhiben en la molécula por lo menos dos dobles enlaces monoetilénicamente insaturados, no conjugados, o (iii) monómeros solubles en agua monoetilénicamente insaturados.

50 US-A 5,417,982 se refiere a formulaciones que ejercen una liberación controlada de medicamentos u hormonas, donde los correspondientes medicamentos u hormonas están suspendidos en una matriz de polímero. La matriz de polímero está formada de al menos dos polímeros altamente solubles en agua, degradables biológicamente como por ejemplo derivados de celulosa o almidón. Nuevamente, la matriz de polímero está envuelta en un copolímero de ácido láctico y ácido glicólico, donde este revestimiento hace resistente la matriz de polímero frente a la 55 degradación enzimática.

- 5 DE-A 197 06 023 se refiere la degradación completa de cuerpos moldeados, formas superficiales, revestimientos, adherencias o espumas de polímeros degradables biológicamente con enzimas, en particular, se describe la degradación enzimática de poliésteruretanos que exhiben amidas de poliéster o grupos urea. Son adecuadas como enzimas las lipasas elegidas de entre el grupo de las lipasas de Candida antarctica componente B, de la lipasa Lipozyme 20.000 L y de la lipasa de Aspergillus niger o combinaciones de ellos con otras enzimas.
- WO 97/43014 se refiere a otro método para la degradación enzimática de poliésteramidas, donde se emplean como enzimas esterases, lipasas y proteasas como por ejemplo bacterias del género Bacillus.
- 10 WO 02/095127 se refiere al empleo de enzimas lipolíticas en la producción de papel a partir de residuos de papel. Se entiende por enzimas lipolíticas todas las enzimas que pueden hidrolizar un polímero, el cual incluye como elemento estructural monomérico acetato de vinilo, en particular aquellos que se clasifican, mediante el número EC (número de comisión de enzima) EC 3.1.1.X.
- WO 01/14629 se refiere a un método para la modificación enzimática de las propiedades de fibras de poliéster, donde artículos que contienen poliéster son tratados con una poliesterasa, de modo que mejora la capacidad de estos artículos de poliéster para ligar compuestos sobre su superficie de modo covalente o no covalente.
- 15 EP-A 1 264 812 se refiere a fertilizantes que están recubiertos con al menos una capa de polímero biológicamente degradable, donde se produce la capa de polímero aplicando dispersiones que contienen polímeros que exhiben grupos uretano y urea (por consiguiente poliuretanos especiales), sobre el fertilizante. Estos fertilizantes revestidos con poliuretanos son aplicados al suelo, donde se liberan los nutrientes por un largo periodo de tiempo, en lo cual la capa de polímero se degrada lentamente.
- 20 El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un sistema de blanqueo o bien formulaciones detergentes que contienen este sistema de blanqueo, donde el sistema de blanqueo debería ser estable al almacenamiento.
- 25 Este objetivo es solucionado de acuerdo con invención mediante un sistema de blanqueo que contiene por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo, donde el sistema de blanqueo está revestido en forma de capas con por lo menos un polímero y el polímero exhibe grupos uretano y urea.
- 30 Una ventaja de los sistemas de blanqueo acordes con la invención es que, debido al revestimiento, son muy estables al almacenamiento. De este modo por ejemplo no ocurre pérdida de sistema de blanqueo por la humedad del aire, puesto que los polímeros que revisten en forma de capas el sistema de blanqueo son insolubles en agua por el secado. Esta insolubilidad puede ser ajustada preferiblemente mediante la eliminación en el revestimiento de polímero de componentes de amina básicos volátiles, por ejemplo amoniaco, durante el proceso de secado. Puede ajustarse una disolución de la capa de polímero, dependiendo del grado de secado, de modo que los sistemas de blanqueo acordes con la invención pueden ser empleados también en concentrados limpiadores corrientes que contienen agua. A elevada temperatura y elevada dilución con agua puede disolverse la revestimiento de polímero del sistema de blanqueo acorde con la invención de modo que los componentes individuales del sistema de blanqueo inicialmente revestido puede causar el efecto deseado de detergencia o lavado. En tanto se emplee el sistema de blanqueo acorde con la invención en formulaciones detergentes, las cuales exhiben adicionalmente enzimas, se determina una disolución más rápida del revestimiento de polímero y con ello una liberación más rápida de los componentes individuales del sistema de blanqueo. A temperatura ambiente o bien por debajo de ella los sistemas de blanqueo acordes con la invención son también estables al almacenamiento en formulaciones detergentes que contienen enzimas y agua, preferiblemente no más de 10 % en peso de agua.
- 35 40
- 45 Se ve otra ventaja de los sistemas de blanqueo acordes con la invención en que en principio es suficiente cuando los componentes individuales del sistema de blanqueo están revestidos en forma de capas con un polímero. En contraste con ello, en el estado de la técnica se describen también sistemas de blanqueo en los cuales los componentes individuales están revestidos con por lo menos dos más capas de polímero diferentes. Dado el caso, los sistemas de blanqueo acordes con la invención pueden estar revestidos en forma de capas también con dos o más polímeros. Dado el caso, el revestimiento puede consistir también en varias capas de dos polímeros diferentes, donde las capas individuales de polímero se cambian de modo alternante.
- 50 Se ve otra ventaja en los sistemas de blanqueo acordes con la invención en que en principio es posible revestir en forma de capas con el polímero, todos o sólo componentes individuales elegidos de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo. Dependiendo de si se desea una rápida liberación del sistema de blanqueo o un efecto retardado por el tiempo o la temperatura del sistema de blanqueo, pueden estar presentes en forma no revestida componentes individuales del sistema de blanqueo. Así mismo es imaginable que una cantidad parcial del mismo componente del sistema de blanqueo (por ejemplo un activador de blanqueo) está revestida en

forma de capas de acuerdo con la invención con un polímero, mientras que la otra cantidad parcial de la misma sustancia está presente en forma no revestida en la correspondiente formulación detergente.

5 En el marco de la presente invención debería entenderse bajo el concepto de sistema de blanqueo por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo. Los agentes de blanqueo, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo son definidos en el marco de la presente invención como sigue:

Agente de blanqueo

10 Como agentes de blanqueo son adecuados: agentes ácidos de blanqueo como perácidos orgánicos, por ejemplo ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido ftalimidoperoxycaprónico, ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP), ácido nonilimidperoxisuccínico, ácido nonilimidperoxiadípico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico y ácido 2-decil-diperoxibutano-1,4-dioico. Además son adecuados los peroxiácidos catiónicos, como se describen en US-A 5,422,028, US-A 5,294,362 y US-A 5,292,447, así como sulfonilperoxiácidos, como se describen por ejemplo en US-A 5,039,447. Además puede ser útil la adición de pequeñas cantidades de agentes estabilizantes de blanqueo como por ejemplo fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos y sales de magnesio.

15 Son agentes preferidos de blanqueo el ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido ftalimidoperoxycaprónico, ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP), ácido nonilimidperoxisuccínico, ácido nonilimidperoxiadípico, ácido 1,12-diperoxidodecandioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico y ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico.

20 Como agente de blanqueo es particularmente preferido el ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP).

Activador de blanqueo

25 Son por ejemplo compuestos activadores de blanqueo, los que bajo condiciones de perhidrólisis generan ácidos alifáticos peroxocarboxílicos con preferiblemente 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. En ello frecuentemente son activadores de blanqueo, que contiene uno o varios grupos N- o bien O-acilo y/o dado el caso portan grupos benzoilo sustituidos, como sustancias de la categoría de los anhídridos, los ésteres, las imidas y los imidazoles u oximas con grupos acilo. Son ejemplos de ello tetraacetilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos con grupos acilo, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o bien iso-NOBS) y lauroiloxibencenosulfonato (LOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) y anhídrido de ácido isatoico (ISA).

35 Además son adecuados los activadores de blanqueo del grupo de los anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polivalentes con grupos acilo, en particular triacetina, etilenglicoldiacetato, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los enolésteres conocidos a partir de las inscripciones alemanas de patente DE-A 196 16 693 y DE-A 196 16 767 así como sorbitol y manitol con grupos acilo o bien sus mezclas descritas en la inscripción europea de patente EP-A 0 525 239 (SORMAN), derivados de azúcar con grupos acilo, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina y gluconolactona con grupos acetilo, dado el caso grupos N-alquilo, y/o lactamas con grupos N-acilo, por ejemplo N-benzoilcaprolactama y carbonilbiscaprolactama, las cuales son conocidas a partir de WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759, WO 95/17498 y WO 96/36686, además también bis(2-propilimino)carbonato, ver DE-A 195 18 039, DE-A 195 41 012, DE-A 196 09 953 y DE-A 197 04 149. Además son adecuados acilacetales hidrófilos sustituidos conocidos a partir de la DE-A 196 16 769 y las acilactamas descritas en DE-A 196 16 770 así como WO 95/14075.

45 El agente de blanqueo de la presente invención puede ser empleado también en combinación con los denominados reforzadores de blanqueo. En ello, son sustancias que elevan aún más el efecto de los agentes conocidos de blanqueo. Como activadores de blanqueo son adecuadas en particular las diaminas, que son descritas en DE-A 196 11 992. En ello son compuestos que contienen grupos amino secundarios NHR¹ y son de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros. En particular son aminas secundarias de la fórmula general (I)



50 donde n tiene un valor entero de 0 a 20 y m tiene un valor entero de 2 a 4, los radicales R³ y R⁴ son independientemente radicales alquilo C₁-C₃₀, preferiblemente radicales alquilo C₁-C₁₅ y los radicales R¹ y R² son

independientemente uno de otro radicales alquilo C₁-C₃₀, preferiblemente radicales alquilo C₁-C₁₅ o dado el caso forman conjuntamente un ciclo.

Catalizador de blanqueo

5 Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales arriba enumerados o en su lugar, pueden estar presentes en las formulaciones detergentes acordes con la invención como denominados catalizadores de blanqueo, las sulfoniminas y/o sales de metales de transición o bien complejos de metales de transición que fortalecen el blanqueo, conocidos a partir de las EP-A 0 446 982 y EP-A 0 453 003. A los compuestos de metales de transición que entran en consideración pertenecen en particular los complejos de sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno conocidos a partir de la DE-A 195 29 905 y sus N-compuestos análogos conocidos a partir de la DE-A 196 20 267, los complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno conocidos a partir de la DE-A 195 36 082, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligando en trípode que contiene nitrógeno descritos en DE-A 196 05 688, los complejos amino de cobalto, hierro, cobre y rutenio conocidos a partir de DE-A 196 20 411, los complejos de manganeso, cobre y cobalto descritos en DE-A 44 16 438, los complejos de cobalto descritos en EP-A 0 272 030, los complejos de manganeso conocidos a partir de la EP-A 0 693 550, los complejos de manganeso, hierro, cobalto y cobre conocidos a partir de la EP-A 0 392 592 y/o los complejos de manganeso descritos en los escritos de patente europea EP-B 0 443 651, EP-A 0458 397, EP-A 0458 398, EP-A 0549 271, EP-A 0 549 272, EP-A 0 544 490 o EP-A 0 544 519.

20 En el marco de la presente invención pueden elegirse complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, elegidos particularmente de entre el grupo de las sales y complejos de manganeso y cobalto, particularmente preferido los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros de cobalto y manganeso y de sulfato de manganeso.

25 El sistema de blanqueo acorde con la invención o bien sus componentes individuales previamente mencionados son sólidos preferiblemente y además preferiblemente en forma de partículas. De acuerdo con la invención, en el sistema de blanqueo por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo está revestido en forma de capas con por lo menos un polímero, donde el polímero exhibe grupos uretano y grupos urea. Dado el caso, también todos los componentes del sistema de blanqueo pueden estar revestidos en forma de capas con por lo menos un polímero. En una forma preferida de operar, solo un agente de blanqueo está revestido en forma de capas con por lo menos un polímero. Dado el caso, los componentes individuales del agente de sistema de blanqueo pueden estar revestidos en forma de capas por separado unos de otro con por lo menos un polímero o ellos pueden estar revestidos en forma de capas total o parcialmente como mezcla de por lo menos un polímero.

Polímero

Como polímeros que exhiben grupos urea y uretano, entran en consideración de acuerdo con la invención preferiblemente los descritos en EP-A 1 264 812.

35 Preferiblemente, estos polímeros son a base de poliesterpolioles e isocianatos. Son más preferidos los polímeros a base de isocianatos alifáticos. Son particularmente preferidos de los polímeros que son obtenibles, en lo cual

a) se produce un prepolímero terminado en NCO a partir de macrooles, polioles iónicos o potencialmente iónicos y exceso de poliisocianatos,

40 b) se hace reaccionar este prepolímero con compuestos que exhiben por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianato, en la relación de grupos NCO (referido al prepolímero)/grupos NH (referido a los grupos amino reactivos) de ≤ 1:1 y

c) se neutraliza.

Como macrooles se emplean aquellos compuestos que exhiben un peso molecular de 500 a 5000, preferiblemente de 800 a 4500, preferiblemente 800 a 3000. Se prefiere particularmente el empleo de macrodioles.

45 Los macrooles son en particular poliesterpolioles, los cuales son conocidos por ejemplo a partir de Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pp. 62-65. Preferiblemente se emplean poliesterpolioles, los cuales son obtenidos por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la producción de los poliesterpolioles pueden emplearse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico con alcoholes pequeños o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos puede ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso por ejemplo pueden ser por ejemplo sustituidos por átomos de halógeno

5 y/o ser insaturados. De ello se mencionan como ejemplo aquí: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido alquenilsuccínico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos di-carboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y\text{-COOH}$, donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido sebácico.

10 Como dioles entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4- bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropan-1,3-diol, metilpentandioles, además dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-dH}$, donde x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20. Son ejemplos aquí de ello etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1, 6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefieren neopentilglicol y pentano-diol-1,5.

15 Además entran en consideración también policarbonato-dioles, como pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes de los poliesterpolioles.

20 Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, donde se trata de homo o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente de productos de adición que exhiben grupos hidroxilo terminales de lactonas sobre moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente, las que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z\text{-COOH}$, donde z es un número de 1 a 20 y un átomo H de una unidad metileno puede estar sustituido también por un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. Son ejemplos ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Son componentes iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes constitutivos de los poliesterpolioles. Se prefieren particularmente los correspondientes polimerizados de la ϵ -caprolactona. También pueden emplearse poliesterdioles o polieterdioles como iniciadores para la producción de polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden emplearse también los policondensados químicamente equivalentes de las lactonas de los correspondientes ácidos hidroxicarboxílicos.

30 Además entran en consideración como monómeros los polieteroles. Ellos son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahydrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina como sí misma, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos dado el caso a la mezcla o uno después de otro, sobre el componente iniciador con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, 1,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Particularmente preferido es politetrahydrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo 500 a 4500.

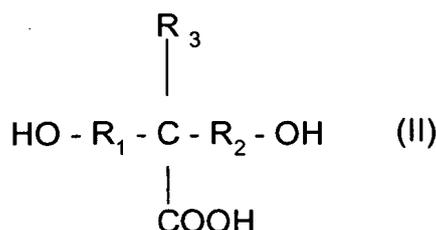
35 Así mismo como monómero son adecuadas las polihidroxi olefinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α - ω -dihidroxipolibutadieno, α - ω -dihidroxipolimetacriléster o α - ω -dihidroxipoliacriléster. Tales compuestos son conocidos por ejemplo a partir de la EP-A-0 622 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

40 Aparte de los mencionados macrooles pueden añadirse dado el caso también polioles de cadena corta. Con esto entran en consideración por ejemplo dioles de cadena corta con un peso molecular de 62 a 500, en particular 62 a 200 g/mol.

Como dioles de cadena corta se emplean sobre todo componentes constituyentes los alcanodioles de cadena corta mencionados para la producción de poliesterpolioles, donde se prefieren los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentano-1,5-diol. Además entran en consideración como dioles fenoles, dihidroxicompuestos aromáticos o bisfenol A o F.

45 Como polioles iónicos o potencialmente iónicos entran en consideración de acuerdo con la invención ácidos 2,2-di-(hidroximetil)-alcano-mono-carboxílicos con el total hasta 10 átomos de carbono. Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos entran en consideración comúnmente ácidos carboxílicos y sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan por lo menos un grupo hidroxilo de alcohol o por lo menos un grupo amino primario o secundario, sobre todo, con 3 a 10 átomos de carbono como se describen también en US-A 3 412 054. En particular son adecuados compuestos de la fórmula general (II)

50



en la cual R_1 y R_2 representan una unidad alcanodiilo C_1-C_4 y R_3 representa una unidad alquilo C_1-C_4 . Es particularmente preferido del ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

5 Como poliisocianatos entran en consideración de acuerdo con la invención preferiblemente los diisocianatos empleados comúnmente en la química de los poliuretanos.

10 Son de mencionar en particular diisocianatos $X(NCO)_2$ donde X representa un radical hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexandiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4-diisocianato-difenilmetano, 2,4-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/cis y el cis/trans así como mezclas consistentes en estos compuestos.

15 Como mezclas de estos isocianatos son particularmente importantes las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4 diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianatotolueno. Además son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametilendiisocianato o IPDI, donde la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a aromáticos de 4:1 a 1:4. De modo particular se prefiere emplear sólo isocianatos, que portan exclusivamente grupos NCO unidos alifáticos.

20 Como poliisocianatos pueden emplearse también isocianatos que aparte de grupos NCO libres, portan otros grupos derivados de grupos NCO, como por ejemplo grupos isocianurato, biuret, urea, alofanato, uretdiona o carbodiimida.

25 Los macrooles descritos, polioles iónicos o potencialmente iónicos así como isocianatos y dado el caso polioles de cadena corta reaccionan hasta dar un prepolímero terminado en NCO. La reacción puede ser ejecutada dado el caso en un solvente inerte, por ejemplo acetona, metiletilcetona, dietilcetona o acetato de etilo. Para esto se emplean preferiblemente polioles que contienen elementos estructurales difuncionales. La relación de los grupos NCO a grupos NCO reactivos debería estar de acuerdo con la invención entre 1,1:1 y 2:1, preferiblemente entre 1,15:1 y 1,9:1, particularmente preferido entre 1,2:1 y 1,5:1.

30 De modo ventajoso se emplea de acuerdo con la invención un exceso de NCO.

35 Este prepolímero reacciona nuevamente en la etapa b. Como componentes de reacción pueden emplearse todos los compuestos alifáticos y/o cicloalifáticos, que portan por lo menos dos grupos amino reactivos frente a los isocianatos. Se prefiere el empleo de diaminas. Para esto entran en consideración en particular etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, isoforondiamina (IPDA), p-xililendiamina, 4,4-diaminodieciclohexilmetano y 4,4-diamino-3,3-dimetildieciclohexilmetano.

El prepolímero reacciona con los mencionados compuestos preferiblemente en una relación de grupos NCO /grupos NH de 0,9:1 a 1:1. Particularmente preferida es, de acuerdo con la invención, una relación de 0,95:1 a 1:1, muy particularmente 1:1. De allí sigue que el contenido de NCO después de la etapa b) es 0, máximo 0,2 % en peso referido al prepolímero.

40 A continuación de la reacción del prepolímero ocurre una neutralización. Para esto son adecuados por ejemplo amoniaco, N-metilmorfolina, dimetilisopropanolamina, trietilamina, diemtiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, morfolina, tripropilamina, etanolamina, dietanolamina, trisopropanolamina, n-etildisopropanilamina y mezclas de ellos.

De acuerdo con la invención, se prefiere particularmente el uso de amoniaco. El contenido de grupos de carboxilato de amonio ($\text{COO}^- \text{NH}^+$), que se obtiene mediante la neutralización debería estar de acuerdo con la invención entre 100 y 600 mmol/kg, preferiblemente 200 a 500, particularmente preferido 250 a 500.

5 El sistema de blanqueo acorde con la invención, que está revestido en forma de capas con por lo menos un polímero, tiene preferiblemente forma de partículas. En tantos los componentes individuales del sistema de blanqueo tengan forma de partículas, ello significa que las partículas individuales en cada caso exhiben un revestimiento discreto de polímero. Dado el caso debería entenderse por partícula también un aglomerado de partículas individuales. El diámetro promedio de partícula de la partícula individual del sistema de blanqueo revestida con polímero es preferiblemente de 0,01 a 5 mm, mas preferiblemente 0,1 a 3 mm, aún más preferiblemente 0,7 a 2,5 mm, de modo particularmente preferido un 1,2 a 2,5 mm.

El espesor de capa de un polímero individual que reviste el sistema de blanqueo es preferiblemente de 10 a 2000 μm , más preferiblemente 10 a 1500 μm y particularmente preferido 20 a 800 μm . En tanto el sistema de blanqueo esté revestido con varias capas de polímero, independientemente una de otra las capas individuales de polímero exhiben los espesores de capas previamente mencionados.

15 Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción del sistema de blanqueo acorde con la invención. El método acorde con la invención es ejecutado aplicando sobre el sistema de blanqueo una dispersión, preferiblemente una suspensión que contiene polímero, que exhibe grupos uretano y grupos urea. Como ya se mencionó previamente, los polímeros así como sus métodos de producción son ya conocidos. Se emplean preferiblemente dispersiones acuosas que contienen los polímeros previamente mencionados, donde el contenido de polímero de la dispersión es preferiblemente de 10 a 65 % en peso, más preferiblemente 10 a 50 % en peso del polímero. Dado el caso, en la dispersión pueden estar presentes aún sustancias adicionales, las cuales son aplicadas a continuación conjuntamente con el polímero sobre el sistema de blanqueo.

20 Los métodos para aplicación de dispersiones que contienen polímeros sobre sistemas de blanqueo son conocidos por los expertos. Preferiblemente, la aplicación de las dispersiones ocurre de modo conveniente mediante atomización. Las dispersiones empleadas de acuerdo con la invención pueden ser usadas para métodos de revestimiento en procesos de elevada temperatura. Las presiones de vapor de agua esencialmente más altas a temperaturas elevadas elevan considerablemente la capacidad de una instalación de revestimiento. El revestimiento ocurre preferiblemente a una temperatura de 10 a 110 °C, preferiblemente 30 a 70 °C.

30 Para evitar que durante la aplicación de la dispersión acuosa el agente acorde con la invención se disuelva, por unidad de tiempo se aplica sólo una cantidad limitada de las dispersiones y se cuida para ello que la mezcla agua-amoniaco pueda evaporar rápidamente.

35 Esto es alcanzado de modo conveniente mediante la atomización de un lecho fluido, el cual es generado mediante formación de un remolino del granulado de fertilizante de partida con un gas de turbulencia, a una temperatura de 10 a 110 °C, preferiblemente 30 a 70 °C, con las dispersiones. Después de la atomización de las soluciones o bien las dispersiones, se mantiene el lecho fluido por el tiempo necesario hasta que se evapora el agente dispersante.

40 Tales métodos de carga en lecho fluido son conocidos en general y son descritos en la US-A 5,211,985 para la producción del granulado de fertilizante revestido. Con este método se generan revestimientos particularmente homogéneos y delgados, que exhiben en general un espesor de aproximadamente 10 a aproximadamente 1500 μm , preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 μm y en particular aproximadamente 20 a aproximadamente 800 μm .

45 De acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre el agente una o varias capas. En una variante de la invención, se aplica sobre el agente por lo menos una capa inferior y una capa exterior, donde preferiblemente se produce la capa exterior de una dispersión, la cual contiene los poliurea-poliuretanos. En una variante de la invención, como capa(s) interna(s) puede(n) emplearse en principio todas las sustancias que pueden utilizarse para revestimiento de sistemas de blanqueos, que son diferentes de las dispersiones empleadas de acuerdo con la invención de poliurea-poliuretano. Preferiblemente la capa interna contiene por lo menos una sustancia biológicamente degradable, la cual sin embargo es diferente de la dispersión de poliurea-poliuretano empleada en la capa exterior.

En una forma preferida de operar del método acorde con la invención se emplean dispersiones de polímero, que son obtenibles mediante

50 a) producción de un prepolímero terminado en NCO a partir de macrooles, polioles iónicos o potencialmente iónicos y exceso de poliisocianatos,

b) reacción de éste prepolímero con compuestos que exhiben por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos, en una relación de grupos NCO/grupos NH de $\leq 1 : 1$ y

c) se neutraliza.

5 En tanto en la etapa a) ocurra la producción del prepolímero en un solvente, preferiblemente puede separarse por destilación este solvente a continuación de la etapa de neutralización c). Como solventes son adecuados por ejemplo acetona, metiletilcetona (MEK) o acetato de etilo

Otro objetivo de la presente invención son formulaciones detergentes (mezclas de detergentes), que contienen por lo menos uno de los previamente mencionados sistemas de blanqueo.

10 En el marco de la presente invención, en éstas formulaciones detergentes pueden estar presentes también componentes individuales o varios componentes del sistema de blanqueos en forma no revestida y pueden estar presentes componentes individuales con un polímero revestido en forma de capas, donde el polímero exhibe grupos uretano y grupos urea. Es un requerimiento único que por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo esté revestido en forma de capas con por lo menos un polímero y el polímero exhiba grupos uretano y grupos urea.

15 En una forma preferida de operar, las formulaciones detergentes acordes con la invención contienen un sistema de blanqueo (revestido) acorde con la invención, el cual contiene por lo menos un agente de blanqueo, pero ningún activador de blanqueo y ningún catalizador de blanqueo. Sin embargo los activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo pueden estar presentes en forma no revestida en la formulación detergente acorde con la invención.

20 En ello, dependiendo del campo de aplicación, las formulaciones detergentes pueden ser líquidas, en forma de gel, en forma de polvo, granulares o en forma de tabletas. Dado el caso, ellas pueden estar presentes también como barras de lavado. En ello, las formulaciones detergentes son adaptables en su composición, dependiendo del uso previsto, al propósito deseado de empleo. Son conocidas por el experto formulaciones detergentes comunes por ejemplo para textiles o para el lavado de vajillas. En tanto no se diga otra cosa, las formulaciones detergentes acordes con la invención contienen ingredientes detergentes convencionales que corresponden el estado de la

25 técnica. A continuación se describen ejemplos representativos de tales ingredientes adicionales.

Dado el caso, en las formulaciones detergentes acordes con la invención puede estar incorporado el sistema de blanqueo acorde con la invención con otros componentes de formulación en determinados compartimientos de la formulación detergente, donde los compartimientos en el caso de formulaciones detergentes en forma de tabletas, determinadas capas de tabletas y/o cuerpos moldeados pueden estar incorporados en la tableta, unidos a la

30 tableta o revistiendo la tableta

El sistema de blanqueo está presente en las formulaciones detergentes acordes con la invención en 0,1 a 95 % en peso. Los datos % en peso se refieren al peso total de la formulación detergente.

35 Los componentes individuales del sistema de blanqueo están presentes, en tanto ellos estén presentes en las formulaciones detergentes acordes con la invención y en ello estén revestidos en forma de capas con por lo menos un polímero, donde el polímero exhibe grupos uretano y grupos urea, en las siguientes cantidades.

El agente de blanqueo es empleado en las formulaciones detergentes acordes con la invención preferiblemente en cantidades de hasta 95 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 80 % en peso, particularmente 0,5 a 80 % en peso y particularmente preferido 0,8 a 75 % en peso, referido a la formulación total.

40 Los activadores de blanqueo son empleados en cantidades de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 15 % en peso, particularmente preferido de 1,5 a 10 % en peso, referido al peso total de la formulación detergente.

En tanto estén presentes catalizadores de blanqueo, en particular complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, estos pueden emplearse en cantidades comunes, preferiblemente en una cantidad de hasta 5 % en peso, en particular de 0,0025 % en peso a 1 % en peso y particularmente preferido de 0,01 % en peso a 0,25 % en peso, referido en cada caso a la formulación detergente total.

45 Otros componentes de formulación detergente, los cuales aparte de los sistemas de blanqueo pueden estar presentes en las formulaciones detergentes de la presente invención, son definidos como sigue. Los respectivos datos de concentración se refieren a todos los ejemplos de operación en los cuales están presentes estos componentes opcionales.

Surfactantes

En principio en las formulaciones detergentes acordes con la invención pueden emplearse todos los surfactantes conocidos por los expertos. Sin embargo los surfactantes se diferencian preferiblemente en dos campos principales de aplicación.

5 a) surfactantes para detergentes para textiles domésticos

La concentración total de surfactantes en las formulaciones de agentes de lavado listas puede ser de 0,1 a 99 % en peso, preferiblemente de 5 a 80 % en peso. Los surfactantes empleados pueden ser aniónicos, no iónicos, anfóteros o catiónicos. También pueden emplearse mezclas de los mencionados surfactantes. Las formulaciones de agentes de lavado preferidos contienen surfactantes aniónicos y/o no iónicos y sus mezclas con otros surfactantes.

Como surfactantes aniónicos entran en consideración sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos y sus mezclas. Son cationes adecuados para esto los metales alcalinos, como por ejemplo sodio o potasio o metales alcalinotérreos, como por ejemplo calcio, magnesio así como amonio, compuestos sustituidos de amonio incluyendo cationes de mono, di o trietanolamio y mezclas de ellos. Entre los surfactantes aniónicos se prefieren alquilestersulfonatos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y jabones. Estos son descritos en lo que sigue.

Los alquilestersulfonatos son entre otros, ésteres lineales de ácidos carboxílicos C₁₈-C₂₀ (ácidos grasos), los cuales son sulfonados por medio de SO₃ gaseoso, como se describe por ejemplo en "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), p. 323-329. Son materiales de partida adecuados las grasas como por ejemplo sebo, aceite de coco y aceite de palma, pero también las grasas pueden ser de naturaleza sintética. Son alquilestersulfonatos preferido los compuestos de la fórmula (III)



donde R¹ representa un radical hidrocarburo C₈-C₂₀, preferiblemente alquilo y R representa un radical hidrocarburo C₁-C₆, preferiblemente alquilo. M representa un catión que forma una sal soluble en agua con el alquilestersulfonato. Son cationes adecuados sodio, potasio, litio o cationes de amonio como por ejemplo monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Preferiblemente R¹ representa alquilo C₁₀-C₁₆ y R representa metilo, etilo o isopropilo. Mayormente se prefieren los metilestersulfonatos, en los cuales R¹ significa alquilo C₁₀-C₁₆.

Alquilsulfatos son sales solubles en agua o ácidos de la fórmula ROSO₃M, donde R es un radical hidrocarburo C₁₀-C₂₄, preferiblemente un radical alquilo o hidroxialquilo con componente alquilo C₁₀-C₂₀, de modo particular preferiblemente un radical alquilo C₁₂-C₁₈ o hidroxialquilo. M es hidrógeno o un catión adecuado, por ejemplo un catión de metal alcalino, preferiblemente sodio, potasio, litio o un catión de amonio o de amonio sustituido, preferiblemente un catión metil-, dimetil- y trimetilamio o un catión de amonio cuaternario, como por ejemplo los cationes de tetrametilamio- y dimetilpiperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina y mezclas de ellos. Para bajas temperaturas de lavado (por ejemplo por debajo de aproximadamente 50 °C) se prefieren cadenas de alquilo con C₁₂-C₁₆ y se prefieren cadenas de alquilo con C₆-C₁₈ para temperaturas más altas de lavado (por ejemplo por encima de aproximadamente 50 °C).

Los alquiletersulfatos son sales solubles en agua o ácidos de la fórmula RO(A)_mSO₃M, donde R representa un radical alquilo o un radical hidroxialquilo C₁₀-C₂₄ no sustituidos, preferiblemente un radical alquilo o hidroxialquilo C₁₂-C₂₀, particularmente preferido un radical alquilo o hidroxialquilo C₁₂-C₁₈. A es una unidad etoxi o propoxi, m es un número mayor de 0, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6, de modo particularmente preferido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3 y M es un átomo de hidrógeno o un catión como por ejemplo sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, amonio o un catión de amonio sustituido. Los ejemplos de cationes de amonio sustituidos incluyen cationes de metil-, dimetil-, trimetilamio- y amonio cuaternario como cationes tetrametilamio y dimetilpiperidinio así como aquellos derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina o mezclas de ellas. Como ejemplos de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ se mencionan etersulfatos, donde el contenido de unidades de óxido de etileno es de 1, 2, 2,5, 3 o 4 mol por mol de etersulfato de alcohol graso y en los cuales M es sodio o potasio.

5 En los alcanosulfonatos secundarios, los grupos alquilo pueden ser bien sea saturados como insaturados, ramificados o lineales y dado el caso sustituidos con un grupo hidroxilo. Los grupos sulfo pueden estar en una posición cualquiera de la cadena de carbono, donde los grupos metilo primarios no poseen grupos sulfonato al principio y al final de la cadena. Los alcanosulfonatos secundarios preferidos contienen cadenas alquilo lineales con aproximadamente 9 a 25 átomos de carbono, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono y de modo particularmente preferido aproximadamente 13 a 17 átomos de carbono. El catión es por ejemplo sodio, potasio, amonio, mono-, di- o trietanolamonio, calcio o magnesio y mezclas de ellos. Como catión se prefiere sodio.

10 Otros surfactantes aniónicos adecuados son alquenoil- o alquilbencenosulfonatos. Los grupos alquenoil o alquilo puede ser ramificados o lineales y dado el caso están sustituidos con un grupo hidroxilo. Los alquilbencenosulfonatos contienen cadenas alquilo lineales con aproximadamente 9 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 13 átomos de carbono, el catión es sodio, potasio, amonio, mono-, di- o trietanolamonio, calcio o magnesio y mezclas de ellos. Para sistemas de surfactante suaves se prefiere magnesio como catión, por el contrario para aplicaciones estándar de lavado se prefiere sodio. Yo mismo aplica para alquenoilbencenosulfonatos.

15 El concepto de surfactante aniónico incluye también olefinsulfonatos, los cuales son obtenidos mediante sulfonación de olefinas C_{12} - C_{24} , preferiblemente α -olefinas C_{14} - C_{16} con trióxido de azufre y subsiguiente neutralización. Condicionado por el método de producción, estos olefinsulfonatos pueden contener pequeñas cantidades de hidroxialcanosulfonatos y alcanodisulfonatos. En US-A 3,332,880 se describen mezclas especiales de α -olefinsulfonatos.

20 Otros surfactantes aniónicos preferidos son los carboxilatos, por ejemplo jabones de ácidos grasos y surfactantes comparables. Los jabones pueden ser insaturados o saturados y pueden contener diferentes constituyentes como grupos hidroxilo o grupos α -sulfonato. Se prefieren radicales hidrocarburo lineales saturados o insaturados como fracción hidrófoba con aproximadamente 6 a aproximadamente 30, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

25 Como surfactantes aniónicos entran además en consideración: sales de ácidos acilaminocarboxílicos; los acilsarcosinatos que surgen mediante reacción de cloruros de ácidos grasos con sarcosinato de sodio en medio alcalino; productos de condensación de ácidos grasos y proteína de huevo, los cuales son obtenidos mediante reacción de cloruros de ácido graso con oligopéptidos; sales de ácidos alquilsulfamidocarboxílicos; sales de ácidos alquil- y alquilariletercarboxílicos; olefinsulfonatos C_8 - C_{24} ; ácidos policarboxílicos sulfonados, producidos mediante sulfonación de los productos de hidrólisis de metacrilatos de metales alcalinotérreos, como se describen por ejemplo en GB-A 1 082 179; alquilglicerinsulfatos; oleilglicerinsulfatos; alquifenoletersulfatos; sulfonatos primarios de parafina; alquilfosfatos; alquileterfosfatos; isotionatos, como acilisotionatos; N-aciltaururos; alquilsuccinatos; sulfosuccinatos; monoésteres de los sulfosuccinatos (particularmente mono ésteres C_{12} - C_{18} saturados e insaturados) y diésteres de los sulfosuccinatos (particularmente diésteres C_{12} - C_{18} saturados e insaturados); acilsarcosinatos; sulfatos de alquilpolisacáricos como por ejemplo sulfatos de alquilpoliglicósidos, alquilsulfato y alquilpolietoxicarboxilato ramificados primarios como los de la fórmula $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^+M^+$, donde R es alquilo C_8 a C_{22} , k es un número de 0 a 10 y M es un catión; ácidos resínicos o ácidos resínicos hidrogenados como por ejemplo rosina o rosina hidrogenada o resina de aceite de tallol y ácido resínico de tallol. En "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II, Schwartz, Perry y Berch) se describen otros ejemplos.

Un ejemplo de surfactante aniónico obtenible comercialmente es Lutensit A-LBS de la compañía BASF Aktiengesellschaft.

Como surfactantes no iónicos entran en consideración por ejemplo los siguientes compuestos:

- Condensados de óxido de polietileno, polipropileno y polibutileno de alquifenoles.

45 Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquifenoles con un grupo alquilo lineal C_6 - C_{20} , el cual puede ser bien sea lineal o ramificado, con óxidos de alqueno. Se prefieren compuestos con aproximadamente 5 a 25 mol de óxido de alqueno por mol de alquifenol.

- Productos de condensación de alcoholes alifáticos con aproximadamente 1 a aproximadamente 25 mol de óxido de etileno.

50 La cadena alquilo de alcoholes alifáticos puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y contiene en general aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los productos de condensación de alcoholes C_{10} - C_{20} con aproximadamente 2 a aproximadamente 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. La cadena alquilo puede ser saturada o también insaturada. Los etoxilatos de

alcohol pueden exhibir una distribución homóloga estrecha ("etoxilatos de distribución estrecha") o una distribución homóloga amplia de óxido de etileno ("etoxilatos de distribución amplia").

5 Son ejemplos de surfactantes no iónicos obtenibles comercialmente de este tipo por ejemplo las marcas Lutensol® de la compañía BASF Aktiengesellschaft, como Lutensol AO 7, Lutensol TO 7 o Lutensol XP 50 o Edenor K8-18 así como Edenor K12-18 de la compañía Cognis, Alemania.

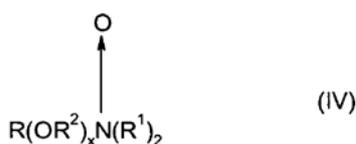
- Productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba, formados por condensación de óxido de propileno con propilenglicol.

10 La parte hidrófoba de estos compuestos exhibe preferiblemente un peso molecular entre aproximadamente 1.500 y aproximadamente 1.800. La adición de óxido de etileno sobre esta parte hidrófoba conduce a un mejoramiento de la solubilidad en agua. El producto es líquido hasta un contenido de polioxietileno de aproximadamente 50 % del peso total del producto de condensación, lo cual corresponde a una condensación con hasta aproximadamente 40 mol de óxido de etileno. Los ejemplos comercialmente obtenibles de esta clase de productos son por ejemplo las marcas Pluronic® de la compañía BASF Aktiengesellschaft.

15 La unidad hidrófoba de estos compuestos consiste en los productos de reacción de etilendiamina con exceso de óxido de propileno y exhibe en general un peso molecular de aproximadamente 2.500 a 3.000. Sobre esta unidad hidrófoba se añade óxido de etileno hasta un contenido de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 % en peso polioxietileno y un peso molecular de aproximadamente 5.000 a 11.000. Son ejemplos comercialmente obtenibles de esta categoría de compuestos por ejemplo las marcas Tetronic® de la compañía BASF Corp.

- Surfactantes no iónicos semipolares

20 Esta categoría de compuestos no iónicos incluye óxidos de amina solubles en agua, óxidos de fosfina solubles en agua y sulfóxidos solubles en agua, en cada caso con un radical alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Los surfactantes no iónicos semipolares son también óxidos de amina de la fórmula (IV)

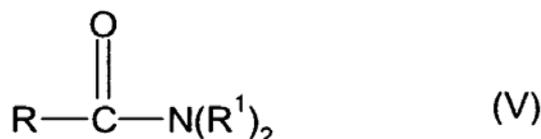


25 R es para esto un grupo alquilo, hidroxialquilo o alquilfenol con una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. R² es un grupo alquileo o hidroxialquileo con aproximadamente 2 a 3 átomos de carbono o mezclas de ellos, cada radical R¹ es un grupo alquilo o hidroxialquilo con aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono o un grupo u óxido de polietileno con aproximadamente 1 a aproximadamente 3 unidades de óxido de etileno, y x es un número de 0 a aproximadamente 10. Los grupos R¹ pueden estar unidos mutuamente por un átomo de oxígeno o nitrógeno y con ello formar un anillo. Los óxidos de amina de este tipo son particularmente óxidos de alquildimetilamina C₁₀-C₁₈ y óxidos de alcoxiöldihidroxiethylamina C₈-C₁₂.

30

- Amidas grasas

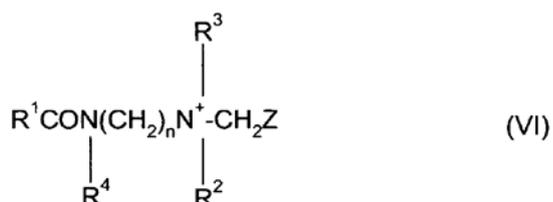
35 Las amidas grasas poseen la fórmula (V)



40 donde R es un grupo alquilo con aproximadamente 7 a aproximadamente 21, preferiblemente aproximadamente 9 a aproximadamente 17 átomos de carbono y R¹ significa independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ hidroxialquilo C₁-C₄ o (C₂H₄)_xH, donde x varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. Se prefieren amidas-, monoetanolamidas-, dietanolamidas. e isopropanolamidas C₈-C₂₀.

Otros surfactantes no iónicos adecuados son alquil- y alqueniloligoglicósidos así como poliglicolésteres de ácidos grasos o poliglicolésteres de aminas grasas con en cada caso 8 a 20, preferiblemente 12 a 18 átomos de C el radical alquilo graso, triglicamidas alcoxiladas, éteres mixtos o formales mixtos, alquiloligoglicósidos, alqueniloligoglicósidos, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, óxidos de fosfina, dialquilsulfóxidos e hidrolizados de proteína.

Son ejemplos típicos de surfactantes anfóteros o bien zwitteriónicos las alquilbetainas, alquilamidbetainas, aminopropionatos, aminoglicinatos o compuestos anfóteros de imidazolinio de la fórmula (VI)



donde R¹ significa alquilo o alqueno C₈-C₂₂, R² es hidrógeno o CH₂CO₂M, R³ CH₂CH₂OH o CH₂CH₂OCH₂CH₂CO₂M, R⁴ es hidrógeno, CH₂CH₂OH o CH₂CH₂COOM, Z es CO₂M o CH₂CO₂M, n es 2 o 3, preferiblemente 2, M es hidrógeno o un catión como cationes de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o alcanolamonio.

Son surfactantes anfóteros preferidos de esta fórmula los monocarboxilatos y dicarboxilatos. De esto son ejemplos cocoanfocarboxipropionato, ácido cocoamidocarboxipropiónico, cocoanfocarboxiglicinato (también definido como cocoanfodiacetato) y cocoanfocetato.

Son otros surfactantes anfóteros preferidos alquildimetilbetainas y alquidipolietoxibetainas con un radical alquilo con aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, los cuales pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente con 8 a 18 átomos de carbono y particularmente preferido con 12 a 18 átomos de carbono.

Son surfactantes catiónicos adecuados sales de amonio cuaternario sustituidas o no sustituidas de cadena recta o ramificada del tipo R¹N(CH₃)₃ X, R R N(CH₃)₂ X, R R R N(CH₃) X o R R R R N X. Los radicales R, R, R³ y R⁴ son independientemente unos de otro preferiblemente alquilo no sustituido con una longitud de cadena de 8 a 24 átomos de C, en particular de 10 a 18 átomos de C, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de C, fenilo, alqueno C₂-C₁₈, aralquilo C₇-C₂₄, (C₂H₄O)_xH, donde x es un número entero de 1 a 3, son radicales alquilo que contienen uno o varios grupos éster o sales de amonio cuaternario cíclico. X es un anión adecuado conocidos por los expertos.

b) surfactante para limpiador para el lavadora de vajillas

Preferiblemente se emplean surfactantes no iónicos con débil o ninguna producción de espuma en proporciones de 0, 1 a 20 % en peso (preferiblemente 0, 1 a 10 % en peso, 0,25 a 4 % en peso). Estos son por ejemplo surfactantes del grupo de los etoxilatos de alcoholes grasos, como están disponibles comercialmente por ejemplo bajo las denominaciones de producto Plurafac® (BASF Aktiengesellschaft) o Dehypon® (Cognis). Además pueden emplearse copolimerizados di- y multibloque construidos a partir de óxido de etileno y óxido de propileno, como son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo la denominación Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) o Tetronic® (BASF Corporation). Además pueden emplearse productos de reacción de ésteres de sorbitan con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Así mismo son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. La EP-A 0851 023 y la DE-A 198 19 187 dan por ejemplo una visión de surfactantes no iónicos adecuados. La formulación puede contener además surfactantes aniónicos o zwitteriónicos, preferiblemente en mezcla con surfactantes no iónicos. Así mismo en los escritos EP-A 0851 023 y DE-A 198 19 187 se mencionan surfactantes aniónicos y zwitteriónicos adecuados.

Solventes

Las formulaciones detergentes acordes con la invención pueden contener también solventes. Preferiblemente ellas contienen 0,1 a 50 % en peso, mas preferiblemente 1 a 20 % en peso de por lo menos un solvente, referido al peso total de la formulación detergente.

Como solventes son adecuados alcoholes como etanol así como agua. Preferiblemente se emplea como solvente agua. En tanto en las formulaciones detergentes acordes con la invención estén presentes enzimas, la cantidad de solvente empleado, en particular agua, es preferiblemente no mayor a 10 % en peso referido al peso total de la formulación detergente.

Enzimas

Se emplean enzimas en cantidades de preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, referido al peso total de la formulación detergente.

5 En principio pueden emplearse todas las enzimas conocidas por los expertos, se emplean usualmente en formulaciones detergentes.

10 En una forma preferida de operar de la presente invención se emplean enzimas que hacen posible la degradación enzimática del polímero, que revisten en forma de capas el sistema de blanqueo. Preferiblemente las enzimas que hacen posible la degradación enzimática del polímero son enzimas lipolíticas. En el sentido de la presente invención, se definen como enzimas lipolíticas las hidrolasas [EC 3.x.x.x], por ejemplo lipasas, cutinasas, esterases, poliesterasas, peptidasas, fosfolipasas y lisofosfolipasas, preferiblemente las hidrolasas son esterases [EC 3.1.x.x] o peptidasas [EC 3.4.x.x]. Los números precedentes EC son presentados según la clasificación EC (número de comisión de enzimas) y familiares para los expertos. Además, los expertos pueden tomar secuencias concretas de aminoácidos de las hidrolasas de bancos adecuados de genes. Esto se refiere en particular a los respectivos números de acceso a los bancos de genes gi de NCBI, USA (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/que-ry.fcgi>)

15 Las enzimas lipolíticas descienden preferiblemente de microorganismos. Ellas descienden en particular de bacterias, hongos o levaduras. En una forma preferida de operar, las enzimas lipolíticas pueden descender de Absidia, en particular Absidia blakesleyna y Absidia corymbifera, Aspergillus, en particular Aspergillus niger y Aspergillus flavus, Achromobacter, en particular Achromobacteriofagus, Aureobasidium, en particular Aureobasidium pullulans, Bacillus, en particular Bacillus pumilus y Bacillus stearothermophilus, Brochotrix, en particular Brochotrix thermosofata, Candida, en particular Candida cilindracea (Candida rugosa), Candida paralyolitica y Candida antarctica, Chromobacter, en particular Chromobacter viscosum, Coprinus, en particular Coprinus cinerius, Fusarium, en particular Fusarium oxysporum y Fusarium solani, Geotricum en particular Geotricum penicillatum, Hansenula en particular Hansenula anomala, Humicola, en particular Humicola brevispora, Humicola brevis var. thermoidea y Humicola insolens, Hyfozyma, Lactobacillus, en particular Lactobacillus curvatus, Penicillium en particular Penicillium ciclopium, Penicillium crustosum y Penicillium expansum, Pseudomonas, en particular Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas cepacia, Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas fragi, Pseudomonas mephitica, Pseudomonas alcaligenes, Pseudomonas plantari, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas putida, Pseudomonas mendocina o Pseudomonas stutzeri, Rhizomucor, en particular Rhizomucor miehei, Rhizopus en particular Rhizopus japonius, Rhizopus microsporus, Rhizopus delemar, Rhizopus niveus, Rhizopus arhizus y Rhizopus nodosus, Rhodotorula, en particular Rhodotorula glutinis, Sporobolomyces, en particular Sporobolomyces shibatanus, Thermomyces, en particular Thermomyces lanuginosus (antes Humicola lanuginosa), Tiarosporella, en particular Tiarosporella fasaolina y/o Trichoderma en particular Trichoderma harzanium, Trichoderma reesei. Además, las enzimas lipolíticas pueden ser también de origen vegetal o animal. Por ejemplo, en WO 02/095127 se manifiestan enzimas lipolíticas adecuadas y son registradas bajo la referencia en la presente invención.

35 En una forma muy particularmente preferidas de operar, las enzimas lipolíticas según ésta invención son lipasas [3.1.1.3] de la cepa de Candida cilindracea, una cepa de Candida antarctica en particular la lipasa B de Candida antarctica (WO 88/02775), de una cepa de Pseudomonas cepacia, una cepa de Hyfozyma, una cepa de Aspergillus niger y/o una cepa de Mucor mihei.; o las enzimas son elegidas de entre los tipos de enzimas de la subtilisina [EC 3.4.21.62], como por ejemplo las formulaciones comercialmente disponibles de subtilisina "Savinasa" o "Alcalasa" de la compañía Novozymes. Las savinasas son obtenibles comercialmente por ejemplo como productos comerciales Savinasa 16L, tipo X de Novozymes A15, Bøgsvaerd, Dinamarca.

45 Las lipasas de la fracción B de Candida antarctica, que pueden ser empleadas en el método acorde con la invención tienen preferiblemente una secuencia de aminoácidos como se alberga en uno de los siguientes números de acceso al banco de genes [número de acceso al banco de genes gi de NCBI, USA (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>): gi:1085991, gi: 1170790, gi: 1311320, gi:576303, gi:567302, gi:576301, gi:576300, gi:576299 o gi:515792.

Las savinasas que pueden ser empleadas en el método acorde con la invención tienen preferiblemente una secuencia de aminoácidos como se alberga en uno de los siguientes números de acceso al banco de genes: gi:267048, gi:50513761, gi: 50513760, gi:1827586, gi:85362336, gi:85362332, gi:85362328 o gi:85362326.

50 Alcalasas, que pueden ser empleadas en el método acorde con la invención tienen preferiblemente una secuencia de aminoácidos como se alberga en uno de los siguientes números de acceso al banco de genes: gi:135016 o gi:135015.

En otra forma preferida de operar, la enzima lipolítica es una esterasa, de una cepa de Rhodosporidium, en particular Rhodosporidium toruloides o una cepa de Pseudomonas en particular Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas putida y Pseudomonas maltophilia.

Preferiblemente las proteasas descienden de bacterias del género *Bacillus*, son adecuadas de modo particularmente preferido las proteasas de los organismos *Bacillus alcalophilus* y *Bacillus licheniformis*.

5 Los microorganismos adecuados para la producción de las enzimas adecuadas de acuerdo con la invención, como por ejemplo *Candida antarctica*, puede ser aislados según los métodos comunes de microbiología, por ejemplo mediante cultivo sobre medios nutritivos comunes y ensayo de la actividad de lipasa. El aislamiento y purificación de las enzimas ocurre asimismo según los métodos comunes (ver por ejemplo WO 88/02775).

En otra forma preferida de operar se emplean poliesterasas como enzimas, las cuales hacen posible una degradación del polímero que reviste en forma de capas el sistema de blanqueo. En WO 01/14629 se describen por ejemplo poliesterasas adecuadas y son registradas bajo la referencia en la presente invención.

10 Las poliesterasas preferidas son poliesterasas de *Absidia* species, *Acremonium* species, *Agaricus* species, *Anaeromyces* species, *Aspergillus* species, *Aeurobasidium* species, *Cefalosporum* species, *Chaetomium* species, *Coprinus* species, *Dactillum* species, *Fusarium* species, *Gliocladium* species, *Humicola* species, incluyendo *H. insolens* y *H. lanuginose*, *Mucor* species, *Neurospora* species, *Neocallimastix* species, *Orpinomyces* species, *Penicillium* species, *Fanerochaete* species, *Phlebia* species, *Piromyces* species, *Pseudomonas* species, *Rhizopus* species, *Schizophyllum* species, *Trametes* species, *Trichoderma* species, *Zygorhynchus* species, *Bacillus* species, *Cellulomonas* species, *Clostridium* species, *Myceliopftora* species, *Thermomonospora* species, *Streptomyces* species, *Fibrobacterspecies*, *Candida* species, *Pichia minuta*, *Rhodotorula glutinis*, *R. mucilaginosa*, *Sporobolomyces holsaticus* o *Thermomyces* species.

20 En otra forma preferida de operar para la degradación enzimática de los polímeros que revisten en forma de capas el sistema de blanqueo, se emplea la lipasa de *Candida antarctica* componente B, la lipasa de *Aspergillus niger* o la lipasa Lipozyme 20.000 L o una mezcla de ellas. Estas enzimas pueden ser empleadas también en cada caso o en mezcla con otras enzimas.

25 La relación en la que se emplean las enzimas en combinación es determinada por su actividad frente al polímero o sus productos de degradación. Las enzimas pueden ser empleadas en una relación de actividad 5 : 95 a 95 : 5, preferiblemente la relación es de 20 : 80 a 80 : 20 y de modo particularmente preferido 40 : 60 o 60 : 40. La determinación de la actividad ocurre mediante titulación por ejemplo por liberación de grupos ácidos durante la degradación enzimática del polímero. Pueden emplearse también otras enzimas lipolíticas y/o proteolíticas.

Además pueden adicionarse iones metálicos, como por ejemplo iones sodio o calcio. Así mismo, pueden añadirse también surfactantes aniónicos o no iónicos como por ejemplo etoxilatos de alcoholes secundarios.

30 En WO 88/02775 se describe la lipasa (B) que puede ser utilizada de acuerdo con la invención, de la cepa *Candida antarctica* componente B. La lipasa Lipozyme 20.000 L es un producto comercial de la compañía Novozymes, Dinamarca. La lipasa de la cepa *Aspergillus niger* está disponible para la compra por ejemplo por la compañía Fluka, Buchs, Liechtenstein.

35 Aparte de las enzimas previamente mencionadas, que hacen posible una degradación enzimática del polímero, que revisten en forma de capas el sistema de blanqueo, las formulaciones detergentes acordes con la invención pueden contener también otras enzimas que comúnmente están presentes en las formulaciones detergentes y son conocidas por los expertos. Para formulaciones detergentes que son adecuadas como detergentes para textiles domésticos, éstas son en particular proteasas, amilasas y celulasas. Para ello son preferiblemente adecuadas las celulasas. Las celulasas empleadas para esto pueden ser obtenidas de bacterias u hongos y deberían exhibir un rango óptimo de pH entre 5 y 9,5. En US 4.435.307 se manifiestan celulasas adecuadas. Para esto son celulasas las que son producidas de una cepa de *Humicola insolens*, en particular de la cepa *Humicola* DSM 1800 u otro hongo que produce celulasa-212, el cual pertenece al género *Aeromonas* así como celulasas que fueron extraídas a partir del hepatopancreas de determinados moluscos marinos. Así mismo en GB-A 2 075 028, GB-A 2 085 275 y DE-OS 2 247 832 se manifiestan celulasas.

45 En WO-91/17243 se describen celulasas preferidas. Las mezclas de detergentes acordes con la invención contienen tales otras enzimas en cantidades de hasta aproximadamente 50 mg, preferiblemente de aproximadamente 0,01 mg a aproximadamente 10 mg por gramo de la mezcla detergente. Referido al peso de la mezcla detergente, la proporción de enzima, en tanto esté presente, es de por lo menos 0,001 % en peso, preferiblemente aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, en particular de aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, en especial de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 1 % en peso. En el caso de limpiadores para máquinas lavadoras de vajillas son adecuadas las siguientes enzimas, donde pueden añadirse para una formulación detergente tal entre 0 y 5 % en peso de enzima referido a la totalidad de la preparación, para aumentar el poder del detergente o garantizar bajo condiciones suaves la misma calidad del poder limpiador. A las enzimas más frecuentemente empleadas pertenecen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además pueden emplearse también
55 estererasas, pectinasas, lactasas y peroxidadas. Son por ejemplo proteasas preferidas BLAP[®]140 de la compañía

Biozym, Optimasa[®] M-440 y Opticlean[®] M-250 de la compañía Solvay Enzymes; Maxaca[®] CX y Maxapem[®] o Esperasa[®] de la compañía Gist Brocades o Savinasa[®] de la compañía Novo o Purafect OxP de la compañía Genencor. Son celulasas y lipasas particularmente adecuadas Celluzym[®] 0,7T y Lipolasa[®] 30T de la compañía Novozymes. Encuentran particular aplicación como amilasas Duramil[®] y Termamil[®] 60 T, y Termamil[®] 90 T de la compañía Novo, Amilasa-LT[®] de la compañía Solvay Enzymes, Maxamil[®] P5000 de la compañía Gist Brocades o Purafect[®] OxAm de la compañía Genencor. También pueden emplearse otras enzimas.

Otros aditivos

Las formulaciones detergentes acordes con la invención pueden contener además 0,1 a 90 % en peso, referido al peso total de la formulación detergente, de por lo menos otro aditivo.

10 Como otros aditivos son adecuados en particular: reforzadores de espuma, retardadores de espuma, agentes protectores contra el deslustre y/o corrosión, agentes de suspensión, colorantes, agentes de relleno, aclaradores ópticos, desinfectantes, álcalis, compuestos hidrotropos, antioxidantes, estabilizadores de la enzima, perfumes, solventes, promotores de disolución, sustancias que impiden la redeposición, agentes dispersantes, inhibidores de la transmisión de color, por ejemplo N- óxidos de poliamina como tal vez N- óxido de poli-(4-vinilpiridina), polivinilpirrolidona, poli-N-vinil-N-metilacetamida y copolímeros de N-vinilimidazol y N-vinilpirrolidona, sustancias auxiliares de la elaboración, agentes humectantes, suavizantes y agentes antiestáticos. Como se describió ya previamente, las formulaciones detergentes acordes con la invención pueden contener además también agentes de blanqueo, activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, que no están revestidos en forma de capas con por lo menos un polímero y donde el polímero exhibe grupos uretano y grupos urea (por consiguiente componentes no revestidos del sistema de blanqueo).

En el caso de formulaciones detergentes que son adecuadas como detergentes para textiles domésticos, se prefieren materiales estructurales inorgánicos y/u orgánicos, que reducen el grado de dureza del agua.

25 Estos materiales estructurales pueden estar presentes en las mezclas de detergentes y de lavado con proporciones en peso de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 %. Los materiales estructurales inorgánicos incluyen por ejemplo sales alcalinas, de amonio y de alcanolamónio de polifosfatos como por ejemplo tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos tipo vidrio, fosfonatos, silicatos, carbonatos incluyendo bicarbonatos y sesquicarbonatos, sulfatos y aluminosilicatos.

30 Son ejemplos de materiales estructurales de silicato los silicatos de metales alcalinos, en particular aquellos con una relación SiO₂:Na₂O entre 1,6 : 1 y 3,2 : 1 así como silicatos de placas, por ejemplo los silicatos de placa de sodio descritos en US 4,664,839, obtenibles de de Clariant GmbH bajo las marcas SKS[®]. SKS-6[®] es un material estructural del silicato de placas particularmente preferido.

Para la presente invención son particularmente preferidos los materiales estructurales de aluminosilicato. En ello, son en particular zeolitas con la fórmula Na_z[(AlO₂)_z(SiO₂)_y xH₂O, donde z y y son números enteros de por lo menos 6, la relación de z a y es de aproximadamente 1,0 a 0,5 y x es un número entero de 15 a 264.

35 En el comercio son obtenibles intercambiadores iónicos adecuados a base de aluminosilicatos. Estos aluminosilicatos puede ser de estructura cristalina o amorfa y pueden ser de origen natural o también ser producidos sintéticamente. En US 3,985,669 y US 4,605,509 se describen por ejemplo métodos para la producción de intercambiadores iónicos a base de aluminosilicatos. Son obtenibles intercambiadores iónicos preferidos a base de aluminosilicatos cristalinos sintéticos, bajo la denominación Zeolith A, Zeolith P (B) (incluyendo los manifestados en EP-A 0 384 070) y Zeolith X. Se prefieren los aluminosilicatos con un diámetro de partícula entre 0,1 y 10 µm.

Los materiales estructurales orgánicos adecuados incluyen compuestos de policarboxilo como por ejemplo eterpolicarboxilatos y oxidisuccinatos, como se describen por ejemplo en US 3,128,287 y US 3,635,830. Así mismo son adecuados los materiales estructurales TMS/TDS conocidos a partir de US 4,663,071.

45 Otros materiales estructurales adecuados incluyen los eterhidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, las sales alcalinas, de amonio y de amonio sustituido de ácidos poliacéticos como por ejemplo ácido etilendiamintetraacético y ácidos nitrilotriacéticos así como ácidos policarboxílicos como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico así como sus sales solubles.

50 Materiales estructurales a base de citrato, por ejemplo ácido cítrico y sus sales solubles, en particular las sales de sodio, son materiales estructurales preferidos de ácidos policarboxílicos, los cuales pueden ser empleados también en formulaciones granuladas, en particular junto con zeolitas y/o silicatos de placas.

Otros materiales estructurales adecuados son los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexandioato y compuestos relacionados que son manifestados en US 4,566,984.

5 Cuando pueden emplearse materiales estructurales a base de fósforo y en particular, debieran formularse barras para lavado para el lavado de manos, pueden emplearse diferentes fosfatos de metales alcalinos como acaso tripolifosfato de sodio, pirofosfato de sodio y ortofosfato de sodio. Así mismo pueden emplearse materiales estructurales de fosfonato como etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos, como por ejemplo se manifiestan en US 3,159,581, US 3,213,030, US 3,422,021, US 3,400,148 y US 3,422,137.

Otros aditivos que son adecuados para las formulaciones detergentes, que son empleadas como detergentes para el lavado en máquinas lavadoras, son definidos preferiblemente como sigue.

10 Sustancias amplificadoras del poder de lavado:

Pueden emplearse materiales amplificadores del poder de lavado solubles en agua e insolubles en agua cuya tarea principal consiste en ligar calcio y magnesio. Los amplificadores comunes del poder de lavado, que pueden estar presentes entre 10 y 90 % en peso referido a la totalidad de la preparación, son enumerados a continuación.

15 Fosfatos como por ejemplo fosfatos alcalinos y fosfatos alcalinos poliméricos, los cuales pueden estar presentes en forma de su sal alcalina, neutra o ácida de sodio o potasio. Son ejemplos aquí de ello fosfato de trisodio, fosfato de tetrasodio, dihidrogenofosfato de disodio, tripolifosfato de pentasodio, denominado hexametafosfato de sodio, fosfato oligomérico de trisodio con grados de oligomerización de 5 a 1000, en particular de 5 a 50, así como las correspondientes sales de potasio o bien mezclas de hexametafosfato de sodio y las correspondientes sales de potasio o bien mezclas de sales de sodio y potasio. Estos fosfatos son empleados preferiblemente en el rango de 25
20 % en peso a 65 % en peso referido a la receta total y calculados como sustancia activa anhidra.

25 Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, como por ejemplo citratos alcalinos (como por ejemplo citrato de trisodio o dihidrato de citrato de trisodio anhidros), succinatos alcalinos, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinatos, alquil- o alquenildisuccinatos, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartratomonosuccinato, tartratodisuccinato, tartratomoacetato, tartratodiacetato, ácido α -hidroxipropionico, almidones oxidados, polisacáridos oxidados; ácidos policarboxílicos homo- y copoliméricos y sus sales, como por ejemplo ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímero de ácido maleico/ácido acrílico, copolímero de ácido maleico/ácido acrílico/vinilacetato; polimerizado injerto de ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados sobre monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos o ácido poliasparagínico;
30 aminopolicarboxilato y ácido poliasparagínico; carbonatos, como por ejemplo carbonato de sodio y bicarbonato de sodio.

35 Formadores de complejos y fosfonatos y sus sales, como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiamintriacético, ácido metilglicindiacético, ácido 2-fosfono 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido aminotri-(metilfosfonico), ácido 1-hidroxietilen(1,1-difosfonico), ácido etilendiaminotetrametilenfosfonico, ácido hexametilendiamintetrametilenfosfonico y ácido dietilentriaminpentametilenfosfonico.

40 Silicatos como por ejemplo disilicato de sodio y metasilicato de sodio. Entre los amplificadores del poder de lavado insolubles en agua se cuentan las zeolitas y silicatos cristalinos de placas, donde estos últimos corresponden en particular a la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, donde M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente 1,9 a 4, y n representa un número de 0 a 33. Son ejemplos conocidos de esto en particular α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Así mismo para esto cuentan mezclas de las sustancias amplificadores del poder de lavado previamente mencionadas. Se emplean preferiblemente citrato de trisodio y/o tripolifosfato de pentasodio y/o carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio y/o gluconato y/o amplificadores del poder de lavado tipo silicato de la categoría de los disilicatos y/o metasilicatos.

45 Un ejemplo para amplificadores del poder de lavado obtenibles comercialmente es Sokalan HP 25 de la compañía BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania.

Soportes alcalinos:

50 Como otros componentes pueden estar presentes soportes alcalinos. Como soportes alcalinos aplican los hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos y mezcla de los materiales previamente mencionados, donde se emplean preferiblemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Son combinaciones preferidas de amplificadores del

poder de lavado y soportes alcalinos las mezclas de tripolifosfato de sodio y carbonato de sodio o bien tripolifosfato de sodio, carbonato de sodio y disilicato de sodio.

Inhibidores de corrosión:

5 En particular pueden emplearse protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de los complejos o sales de metales de transición. Son particularmente preferidos para emplear benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además en las formulaciones detergentes se encuentran frecuentemente agentes que contienen cloro activo, los cuales pueden reducir claramente la corrosión de las superficies de plata. En limpiadores libres de cloro se emplean preferiblemente compuestos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno con actividad redox, como fenoles di y 10 trivalentes, por ejemplo hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol, pirogalol o bien derivados de estas categorías de compuestos. También encuentran aplicación frecuente compuestos inorgánicos del tipo de sales de complejos, como sales de los metales Mn, Ti, Zr Hf, V, Co y Ce. Son preferidos para esto las sales de metales de transición que son elegidas de entre el grupo de las sales de manganeso y cobalto y sus complejos, particularmente preferido los complejos de cobalto(amina), los complejos de cobalto(acetato), los 15 complejos de cobalto(carbonilo), los cloruros de cobalto y de manganeso y el sulfato de manganeso. Así mismo pueden emplearse compuestos de zinc o compuestos de bismuto para impedir la corrosión del material que se va a lavar.

Otros aditivos:

20 Pueden emplearse opcionalmente aceites de parafina y aceites de silicona como antiespumantes y para la protección de superficies plásticas y metálicas. En general los antiespumantes son dosificados en proporciones de 0,001 % a 5%.

25 Los tipos comerciales de detergentes contienen mayormente un sistema amplificador del poder de lavado a base de trifosfato de pentasodio y/o citrato de sodio y/o formadores de complejos como por ejemplo nitrilotriacetato. En contraste, como soporte alcalino frecuentemente se trabaja en los limpiadores domésticos con soda cáustica o potasa cáustica.

Las formulaciones detergentes preferidas contienen hasta

- i) 0,1 a 30% en peso de por lo menos un sistema de blanqueo
- ii) 0,1 a 99.9% en peso de por lo menos un surfactante
- iii) 0 a 50% en peso de por lo menos un solvente
- 30 iv) 0 a 10% en peso de por lo menos una enzima y
- v) 0 a 90% en peso de por lo menos otro aditivo

donde la relación de los componentes i) a v) es elegida de modo que la suma es 100 % en peso.

35 Otro objetivo de la presente invención es el empleo de uno de los sistemas de blanqueo previamente descritos o una de las formulaciones detergentes previamente descritas que contiene por lo menos tal sistema de blanqueo para la limpieza o lavado de textiles domésticos o de vajillas en el campo doméstico o en el ámbito comercial, como sales para remoción de manchas, como agente desinfectante y en el blanqueo de pasta de celulosa, el blanqueo de pasta de madera, el blanqueo de fibras de algodón y el blanqueo del cabello.

40 Se emplea de modo particularmente preferido el sistema de blanqueo acorde con la invención como componente de una formulación detergente (o bien la formulación detergente acorde con la invención en sí misma) en forma de un detergente o agente para el lavado textil, en forma de gel o líquido.

En virtud de los siguientes ejemplos, la presente invención debería ser ilustrada en más detalles.

Producción del polímero (en forma de dispersión)

Ejemplo la

En un matraz con agitación se colocan previamente:

800 g (0,40 mol) de un poliesterol de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,6-hexanodiol de número OH igual a 56 mg/g, 80,4 g (0,60 mol) de DMPA y 36,0 g (0,40 mol) de butanodiol-1,4.

5 Para ello se añaden a 105°C, 400 g (1,80 mol) de IPDI y 160 g de acetona. Después de cuatro horas a 105°C se diluye con 1600 g de acetona. El contenido residual de -NCO de la solución se determina en 1,11% (calculado: 1,08%).

Se enfría la solución a 45°C y se añaden 68,0 g (0,40 mol) de IPDA. Después de 90 minutos se neutraliza con 50,0 g (0,73 mol) de amoníaco acuoso al 25%, se dispersan con 3000 g de agua y se retira la acetona **i.V.**

Se obtiene una dispersión casi transparente con un contenido de materia seca de 30 % en peso.

10 Una película colada de ésta dispersión exhibe una tensión de rasgado de 29 MPa a una elongación de ruptura de 415% (prueba de tracción según DIN 53504).

Producción de un sistema de blanqueo, que está revestido en forma de capas con polímero

Ejemplo Ib

15 En un secador del lecho fluido se revisten 2615 g de ácido 6-(ftalimido)peroxihexanoico [Eureco® de la compañía Solvay; PAP; CAS Nr. 128275-31-0] con 7,5 kg de una dispersión al 25% según el ejemplo la bajo las condiciones enumeradas:

Temperatura de suministro de aire 45-47 °C; temperatura de salida de aire 39-41 °C; presión de aire 1004 mbar; humedad relativa 42 %; cantidad de aire 415 m3/h; tiempo justo de atomización 6 h.

Pesada diferencial 4360 g (base 1745g, al 40%); hogazas 140 g.

20 Para concluir se atempera el granulado por 10 min a 50°C. Se obtiene un granulado blanco que fluye libremente, el cual es almacenado en concentrado líquido de detergente subyacente sin coloración del indicador de peróxido (ácido índigo-5,5',7,7'trisulfónico, sal de tripotasio) a temperatura ambiente por 20 semanas.

Concentrado líquido de detergente

Se probaron diferentes concentrados de detergente (datos en % en peso)

		W1	W2	W3	W4
25	Lutensit A-LBS (98%)	28	22	22	20
	Lutensol AO 7, TO 7	20	27	27	10,8
	Lutensol XP 50				16,2
	Ac. graso Edenor K8-18	20			
	Ac. graso Edenor K12-18		15	15	15
	Sokalan HP 25 (45%)				4
	Monopropilenglicol	17	10	20	10
	Emulan HE 50		10		10
30	Etanol		4	4	2,7
	Monoetanolamina	11,63	9,21	9,21	8,76
	Agua	3,37	2,79	2,79	2,54

Producción de concentrado líquido detergente

35 Se colocan surfactante no iónico (Lutensol AO7; TO7), monopropilenglicol (suavizante) y dado el caso Emulan HE50 (humectante), se balancea a Lutensit A-LBS, se neutraliza con monoetanolamina (dado el caso puede reemplazarse parte de la monoetanolamina por KOH), se balancea a ácido graso y se neutraliza con la cantidad residual de monoetanolamina, se añade agua, etanol, Sokalan HP25.

Formulaciones detergentes

5 Prueba estándar en el equipo para pruebas de lavado a 50°C sobre tejidos con té, vino rojo, pasto y curry. Adicionalmente se investiga la eliminación de manchas de trioleína y aceite de oliva de tejidos de algodón. Para ello se tiñen trioleína y aceite de oliva con 0,1% de rojo Sudán 7 B (= rojo solvente 19). Previamente se disuelve y homogeniza éste colorante bajo suave calentamiento. La preparación ocurre mediante adición por goteo con una pipeta, donde el tejido en prueba es estirado. Se añade por goteo 0,1 g de la solución y durante la noche se dispersa sobre el tejido. Todas las muestras de prueba fueron determinadas por duplicado.

10 Para ello se mezclan los concentrados líquidos de detergente (W1 - W4) al 15 % en peso del ejemplo Ib y 0,1 % en peso de Savinase (producto comercial Savinase 16L, tipo Ex de Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca) y se homogeniza en seco.

La valoración del ensayo de blanqueo en el equipo para pruebas de lavado ocurre por medición de la reflexión difusa y cómputo del efecto de blanqueo sobre la suciedad empleada que puede ser blanqueada (té, vino rojo, pasto, curry, trioleína y aceite de oliva). La desviación estándar de la reflexión difusa R es <1%.

Condiciones de lavado

15	Equipo de lavado	Launder-O-Meter
	Dureza del agua	3 mmol Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺ /l = 16,8 °dH
	Relación Ca : Mg : NaHCO ₃	4:1:8 mol
	Temperatura de lavado 1	25°C
	Temperatura de lavado 2	50°C
20	Tiempo de lavado	30 min
	Ciclos de lavado	cada 1
	Dosificación de detergente	4,5 g/l
	Relación de licor	1:20
	Licor total	250 ml
25	Tejido	2,5 g BW/Tee
		2,5 g BW/vino rojo (EMPA 114)
		2,5 g BW/pasto (CFT-AS 4, clorofila-aceite vegetal)

Preparación del tejido

30 Para el tejido para blanqueo EMPA 114 tiene que aplicarse en el programa de evaluación (CGTec) una carga de tejido. Se midieron previamente en forma individual suciedades obtenibles comercialmente como te, clorofila.

Dureza

Se ensayan preparaciones de dureza madre 1 (Ca⁺⁺⁺ Mg⁺⁺) y dureza madre 2 (NaHCO₃) cada una de 0,8 mol/l. Se ensaya el agua dura antes del uso. Aplica la determinación de la dureza del agua con solución Titriplex.

35	Dureza madre 1	94,09 g de cloruro de calcio* 2 H ₂ O y
		32,53 g de cloruro de magnesio* 6 H ₂ O completada a 1 litro en el matraz aforado con agua desmineralizada

ES 2 386 650 T3

Dureza madre 2 67,2 g de hidrogenocarbonato de sodio completada a 1 litro en el matraz aforado con agua desmineralizada

Agua dura 1: 39,06 g de dureza madre 1 completada a 1 l con agua desmineralizada

Agua dura 2: 62,50 g de dureza madre 2 completada a 1 l con agua desmineralizada

5 El agua de enjuague es agua potable

Lavado

Lavado 50°C:

Temperatura inicial 25°C, tiempo de rampa de calentamiento 10 min (2,5 °C/min)

10 Temperatura de lavado 20 min a 50°C

Temperatura final 25°C, aproximadamente 6 min de tiempo de enfriamiento

15 El siguiente procedimiento describe la ejecución del ensayo de blanqueo. El ensayo de blanqueo consiste en 2 lavados con las formulaciones detergentes líquidas previamente descritas, a las cuales se añaden separadamente en cada caso la sustancia de blanqueo y la enzima. Se investiga el efecto de blanqueo a diferentes tejidos de prueba-blanqueo a diferentes temperaturas.

Reproducibilidad bajo condiciones de repetición

Para revisar la repetibilidad del método, se ejecutó la prueba de blanqueo 6 veces. Aditivo significa ejemplo lb y enzima.

	Formulación [W1] sin lb	Rango de confianza del efecto de blanqueo en %
20	Tejido de algodón/Té	28,8 ± 7,7
	Tejido de algodón /vino rojo	54,6 ± 3,5
	Tejido de algodón /pasto	39,8 ± 5,7
	Tejido de algodón /curry	63,7 ± 4,5
	Tejido de algodón /aceite de oliva	39,1 ± 3,5
25	Formulación [W1] con lb	Rango de confianza del efecto de blanqueo en %
	Tejido de algodón /té	53,2 ± 6,7
	Tejido de algodón /vino rojo	67,7 ± 5,5
	Tejido de algodón /pasto	42,8 ± 4,7
	Tejido de algodón /curry	70,7 ± 3,5
30	Tejido de algodón /aceite de oliva	48,1 ± 3,5

REIVINDICACIONES

1. Sistema de blanqueo que contiene por lo menos un componente elegido de entre agente de blanqueo, activador de blanqueo o catalizador de blanqueo, **caracterizado porque** el sistema de blanqueo está revestido en forma de capas con por lo menos un polímero y el polímero exhibe grupos uretano y urea.
- 5 2. Sistema de blanqueo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sistema de blanqueo revestido en forma de capas con por lo menos un polímero tiene forma de partículas.
3. Sistema de blanqueo según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el diámetro promedio de partículas es 0,01 a 5 mm.
- 10 4. Sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero exhibe un espesor de capa de 10 a 2000 μm .
5. Sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el sistema de blanqueo contiene por lo menos un agente blanqueador, pero no contiene activador de blanqueo ni catalizador de blanqueo.
- 15 6. Sistema de blanqueo según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la gente blanqueador es elegido de entre ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaprónico, ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP), ácido nonilimidperoxisuccínico, ácido nonilimidperoxiadípico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico y ácido 2-decil-diperoxibutano-1,4-dioico.
7. Sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero es obtenible en lo cual
- 20 a) se produce un prepolímero terminado en NCO a partir de macrooles, polioles iónicos o potencialmente iónicos y exceso de poliisocianatos,
- b) se hace reaccionar este prepolímero con compuestos que exhiben por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianato, en la relación de grupos NCO/grupos NH de $\leq 1:1$ y
- c) se neutraliza.
- 25 8. Sistema de blanqueo según la reivindicación 7, **caracterizado porque** en la etapa c) se emplea amoníaco para la neutralización.
9. Método para la producción de un sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** sobre el sistema de blanqueo se aplica una dispersión que contiene polímeros, los cuales exhiben grupos uretano o grupos urea.
- 30 10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el polímero es obtenible según la reivindicación 7.
11. Formulación detergente que contiene por lo menos un sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Formulación detergente según la reivindicación 11, que contiene hasta
- i) 0,1 a 30% en peso de por lo menos un sistema de blanqueo
- 35 ii) 0,1 a 99.9% en peso de por lo menos un surfactante
- iii) 0 a 50% en peso de por lo menos un solvente
- iv) 0 a 10% en peso de por lo menos una enzima y
- v) 0 a 90% en peso de por lo menos otro aditivo
- donde se elige la relación de los componentes i) a v) de modo que la suma es 100 % en peso.

13. Formulación detergente según la reivindicación 12, **caracterizada porque la** enzima es elegida de entre el grupo de las hidrolasas [EC 3.x.x.x], particularmente esterases [EC 3.1.x.x] o peptidasas [EC 3.4.x.x], preferiblemente lipasas [EC 3.1.1.3] o subtilisina [EC 3.4.21.62].
- 5 14. Formulación detergente según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada porque** la formulación es líquida, en forma de gel, en forma de polvo, granular o en forma de tabletas y/o dado el caso del sistema de blanqueo está incorporado con otros componentes de formulación en compartimientos determinados, donde los compartimientos en el caso de formulaciones detergentes en forma de tabletas, determinadas capas de tabletas y/o cuerpos moldeados pueden estar incorporados en la tableta, unidos a la tableta o revistiendo la tableta.
- 10 15. Empleo de un sistema de blanqueo según una de las reivindicaciones 1 a 8 o una formulación detergente según una de las reivindicaciones 11 a 14 para la limpieza o lavado de textiles domésticos o de vajillas en el ámbito doméstico o en el ámbito comercial como sal para remoción de manchas, como agente desinfectante y en el blanqueo de pasta de celulosa, el blanqueo de pasta madera, el blanqueo de fibras de algodón o el blanqueo del cabello.
- 15 16. Empleo según la reivindicación 15 en forma de un detergente para textiles o limpiador, como gel o en forma líquida.