

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 813**

51 Int. Cl.:

C11D 1/10 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08717747 .3**
96 Fecha de presentación: **13.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2132288**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Detergente o agente de lavado que contiene un medio de blanqueo**

30 Prioridad:

04.04.2007 DE 102007016709
27.11.2007 DE 102007057351

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

SCHMIEDEL, PETER;
SCHOLL, ELKE;
RYBINSKI VON, WOLFGANG;
ROSENKRANZ, CHRISTIAN;
HÖLSKEN, SÖREN y
GUCKENBIEHL, BERNHARD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 393 813 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

Detergente o agente de lavado que contiene un medio de blanqueo

La presente invención se refiere a medios de lavado o detergentes que contienen partículas de perácidos e inhibidores de la corrosión.

5 Los ácidos ftalimidoperoxoalcanicos, como por ejemplo, el ácido 6-ftalimidoperoxohehexánico (PAP) son agentes de blanqueo muy eficaces. Se han propuesto diferentes formas de empleo en detergentes líquidos o sólidos.

10 Cuando se utilizan fórmulas de detergentes que contienen ácidos ftalimidoperoxoalcanicos se suelen hallar residuos o trazas de corrosión en las lavadoras convencionales tras al menos unos 50 ciclos de lavado. Estos aparecen en las sujeciones de las varillas de calefacción y en las propias varillas de calefacción y son independientes de si se trata de material niquelado o no. En particular en el caso de varillas de calefacción niqueladas puede ocurrir que inicialmente la capa de Ni de la varilla de calefacción niquelada entre en contacto con la sujeción de acero cromado o de acero fino como por ejemplo Nirosta® 4301. Alrededor de este lugar se podrá hallar un "halo" parduzco, que se tratará supuestamente de óxido. Asimismo aparece óxido en la sujeción de la varilla de calefacción más próxima a esta zona de contacto. La varilla de calefacción propiamente puede estar recubierta de unas pequeñas manchas de color parduzco, que normalmente en otros lugares no son tan pronunciadas como en el lugar de contacto con la sujeción. Cuando aparecen señales de corrosión de este tipo se debe contar con una avería prematura de la varilla de calefacción. En el sentido literal del propio efecto de la corrosión este aparece también en las lavavajillas.

20 En las mediciones mediante EDX de las piezas de acero libres de ácido ftalimidoperoxoalcanico, y para comparar con las que se han tratado con lejía detergente que contiene ácido ftalimidoperoxoalcanico, se ha podido detectar nitrógeno en la superficie metálica después del tratamiento con jabón que contiene ácido ftalimidoperoxoalcanico. De ello se deduce que los ácidos ftalimidoperoxoalcanicos tienen una afinidad hacia la superficie metálica y son adsorbidas por ésta.

25 El potencial de corrosión entre el níquel y el acero en un jabón detergente que contiene ácido ftalimidoperoxoalcanico es independiente del tiempo. Esta modificación temporal del potencial se puede atribuir a la desintegración del ácido ftalimidoperoxoalcanico.

30 Sin haber querido constatar esta teoría, probablemente esta adsorción del ácido ftalimidoperoxoalcanico por la superficie metálica es la causa de la acción corrosiva, puesto que el ácido ftalimidoperoxoalcanico se encuentra directamente sobre la superficie del cátodo en una concentración elevada.

35 Sorprendentemente se ha averiguado que este problema se puede solucionar mediante el empleo de conocidos inhibidores de la corrosión.

40 El objetivo de la presente invención, que consiste en solventar este problema es un detergente que contenga un agente de blanqueo, que esté compuesto por ácido ftalimidoperoxoalcanico en forma de partículas e iones de Zn. Además se puede elegir un principio activo procedente del grupo compuesto por benzotriazol, iones nitrato, ácidos fosfonocarboxílicos, tensoactivos con grupos que contienen nitrógeno y sus mezclas. En lugar de los mencionados ácidos o adicionalmente a ellos se pueden presentar sus sales, en particular las sales de amonio, alquilamonio, hidroxialquilamonio y/o sales alcalinas.

45 Los iones de Zn se encontrarán en forma de sales de Zn solubles en agua, por ejemplo, acetato de zinc, nitrato de zinc y/o sulfato de zinc. Estas se combinarán en las configuraciones preferidas de la invención con al menos otra de las sustancias o principios activos mencionados, por lo que en el caso de los ácidos mencionados la combinación se puede hacer efectiva mediante el empleo de las correspondientes sales de zinc. La concentración de sal de zinc en el jabón detergente es del orden de 1 ppm hasta 500 ppm, en particular de 10 ppm hasta 200 ppm. Un medio conforme a la invención contiene preferiblemente un 0,05% en peso hasta un 4% en peso, en particular un 0,2% en peso hasta un 2% en peso de sal de zinc.

50 Los nitratos se pueden aplicar al medio conforme a la invención, por ejemplo, como el conocido nitrato de zinc o como una sal alcalina, por ejemplo, el nitrato sódico.

55 Los ácidos fosfonocarboxílicos pueden presentar una o varias funcionalidades como ácido carboxílico. Pueden contener además otras funcionalidades como, por ejemplo, grupos N-óxido, amino y/o hidroxilo. Entre los ácidos fosfonocarboxílicos preferidos se encuentran el ácido 2-hidroxifosfonoacético y el ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico. En los medios conforme a la invención el contenido en ácido fosfonocarboxílico es preferiblemente del 10% en peso, en particular del 2 hasta del 4% en peso.

60 Los ácidos fosfonocarboxílicos empleados pueden tener otras funcionalidades como, por ejemplo, grupos N-amino,

- 5 N-óxido y/o grupos hidroxilo. Respecto a los ácidos fosfónicos preferidos se destacan el ácido (1-hidroxi-etilideno)-difosfónico, ácido amino-(tri(metilenfosfónico)), ácido etilendiamina-tetra(metilenfosfónico) y/o ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) y los óxidos N de los mencionados compuestos que contienen nitrógeno. Los medios conforme a la invención contienen preferiblemente hasta un 10% en peso, en particular un 2 hasta un 4% en peso de ácido fosfónico. Los ácidos fosfónicos adecuados, las mezclas de ácidos fosfónicos y/o sus sales se encuentran en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación de Cublen® MA de la empresa Zschimmer & Schwarz (Alemania) o bien bajo la denominación Aquacid® 1084 EX de la empresa Aquapharm Chemical (India).
- 10 Entre los fosfatos preferidos se encuentran los ortofosfatos, trifosfatos y polifosfatos. Presentan los contraiones habituales, preferiblemente los iones de metales alcalinos como el sodio y/o el potasio. Los fosfatos se encuentran en cantidades del 40% en peso, en particular del 2 hasta el 20% en peso los medios conforme a la invención. El ácido poliasparagínico es comercializado bajo la denominación Baypure® CX.
- 15 Las aminas grasas son análogos de nitrógeno de los alcoholes grasos. Son fabricadas por amonólisis de los alcoholes grasos o de los ácidos grasos pasando por la etapa de los nitrilos de ácidos grasos. La hidrogenación de los nitrilos de ácidos grasos conduce según las condiciones de reacción a aminas grasas primarias o bien a aminas grasas secundarias y terciarias simétricas.
- 20 Por los tensoactivos con grupos que contienen nitrógeno se prefieren en particular los compuestos grasos de trimetilalquilamonio y los sarcosinatos de alquilo.
- 25 En los medios sólidos conforme a la invención se plantea el uso de compuestos como el mercaptobenzotiazol además de las clases de sustancias mencionadas. En los medios líquidos, estos se pueden emplear cuando el medio consta de varias composiciones guardadas por separado y éste se presenta en una composición parcial libre de ácido ftalimidoperoxoalcalcánico.
- 30 Corresponde a las configuraciones especialmente preferidas cuando el medio conforme a la invención contiene un 0,05% en peso hasta un 10% en peso, preferiblemente un 0,1% en peso hasta un 5% en peso, en particular un 0,2% en peso hasta un 4% en peso, especialmente un 0,3% en peso hasta un 3% en peso del principio activo mencionado, donde el porcentaje en peso se refiere al medio en su totalidad.
- 35 La concentración del principio activo mencionado en el jabón de lavado es de 2 ppm como mínimo, preferiblemente entre 5 ppm y 300 ppm, más preferiblemente del orden de 10 ppm hasta 250 ppm y en especial de 20 a 200 ppm.
- 40 Además la configuración puede contener policarboxilatos. Los policarboxilatos se encuentran en cantidades del 0,5% hasta el 15% en peso, en particular del 1% en peso hasta del 10% en peso, preferiblemente del 2 hasta el 8% en peso, especialmente del 3 hasta el 6% en peso. El porcentaje en peso se refiere al medio en su totalidad.
- 45 Las concentraciones de policarboxilatos en el jabón detergente equivalen preferiblemente a al menos 40 ppm, a ser posible entre 50 y 500 ppm, preferiblemente entre 100 y 400 ppm y muy en particular entre 150 hasta 300 ppm.
- Los policarboxilatos adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellas con una masa molar media M_w de 500 hasta 70 000 g/mol, de forma que sobre todo se prefieren aquellos policarboxilatos que tienen una masa molar baja, a ser posible inferior a 40000 g/mol.
- 50 Según una configuración preferida de la invención se prefieren aquellos policarboxilatos que presentan una masa molar media M_w inferior a 40000 g/mol, preferiblemente menor de 30000 g/mol, a poder ser menor de 20000 g/mol, preferiblemente del orden de 1000 hasta 15000 g/mol, preferiblemente entre 2000 y 10000 g/mol.
- 55 En lo que se refiere a este documento y a las masas molares mencionadas para los policarboxilatos se trata de masas molares de un peso medio M_w de la forma ácida correspondiente, que se ha determinado básicamente por medio de una cromatografía de permeación en gel (GPC). La medición se llevaba a cabo frente a un patrón estándar de ácido poliacrílico, el cual debido a su parentesco estructural con los polímeros analizados proporciona unos valores de peso molar reales. Estos datos difieren claramente de los pesos molares que se han empleado como valores modelo de los ácidos poliestirenosulfónicos. Las masas molares medidas frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son en general claramente superiores a las masas molares que se indican en este documento.
- 60 En el concepto de policarboxilato se incluyen también los policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos policarboxilatos a base de ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Son adecuados por ejemplo los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen entre un 50 y un 90% en peso de ácido acrílico y un 50 y un 10% en peso de ácido maleico.
- Para mejorar la solubilidad en agua, los policarboxilatos contienen también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo,

el ácido alloxibenzolsulfónico y el ácido metalilsulfónico como monómeros.

Se emplean también polímeros que se disgregan biológicamente a base de más de dos unidades monoméricas distintas, que contienen como monómeros las sales de ácido acrílico y de ácido maleico así como, por ejemplo, el alcohol de vinilo o los derivados del alcohol de vinilo o bien las sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilsulfónico así como, por ejemplo, derivados de azúcar.

Se prefiere en particular que como policarboxilatos se empleen los poliacrilatos (es decir los homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico) en un medio conforme a la invención, preferiblemente aquellos que tengan masas molares medias M_w inferiores a 40000 g/mol, preferiblemente inferiores a 30000 g/mol, en especial inferiores a 20000, comprendidas entre 1000 y 15000 g/mol, especialmente del orden de 2000 a 10000 g/mol, donde las masas molares se hayan determinado mediante la cromatografía de permeación en gel tal como se ha indicado antes. Esto corresponde a una configuración especialmente preferida. Los poliacrilatos adecuados se comercializan bajo nombres como Sokalan® PA 25 CI o bien Sokalan® PA 30 CI, ambos de BASF AG.

El contenido en ácido ftalimidoperoxoalcanico corresponde en los medios conforme a la invención a preferiblemente un 0,5% en peso hasta un 25% en peso, en particular a un 1% en peso hasta un 20% en peso, y en especial a un 1,5% en peso hasta un 15% en peso, respecto al medio en su totalidad.

La concentración de ácido ftalimidoperoxoalcanico en el jabón detergente es preferiblemente de 5 ppm como mínimo, a ser posible entre 10 y 400 ppm, preferiblemente entre 20 y 300 ppm y muy en particular entre 30 hasta 200 ppm.

El ácido ftalimidoperoxoalcanico se ha podido fabricar de un modo conocido mediante el empleo de materiales soporte, inertes, en forma de partículas; preferiblemente se emplean en forma enrollada. Por ejemplo, hablaremos del ácido 4-ftalimidoperoxobutánico, 5-ftalimidoperoxopentánico, 6-ftalimidoperoxohexánico, 7-ftalimidoperoxoheptánico, el ácido N,N'-tereftaloil-di-6-amino-peroxohexánico y mezclas de todos ellos. Entre los ácidos ftalimidoperoxoalcanicos preferidos se encuentra el 6-ftalimidoperoxohexánico (PAP).

En caso de que se quiera las partículas de ácido ftalimidoperoxoalcanico pueden ser recubiertas en un medio conforme a la invención. Por lo que es importante que el material de revestimiento libere el ácido peroxocarboxílico que envuelve en las condiciones de uso del medio (a una temperatura elevada, mediante la dilución con agua de un valor de pH alterador, o similar). Un material de revestimiento (Coating) preferido es aquel que conste de al menos un ácido graso saturado. La longitud de la cadena del ácido graso es preferiblemente mayor de C_{12} , en particular se prefiere el ácido esteárico. Otro material de revestimiento preferido es la parafina.

Un material envolvente se aplicará preferiblemente en aquellas cantidades sobre el ácido peroxocarboxílico en forma de partículas, de manera que las partículas de ácido peroxocarboxílico consten de un 1% hasta un 50% en peso de material envolvente. El diámetro de partículas de ácido peroxocarboxílico envueltas oscilará entre 100 y 4000 μm ; por ello se parte del supuesto de que el material de ácido peroxocarboxílico se encuentra en forma fina y se recubre del material envolvente. Preferiblemente se procede de manera que se pulveriza una capa o lecho fluidizado de las partículas de ácido peroxocarboxílico que se van a recubrir con una solución o bien una suspensión, preferiblemente una solución acuosa, o bien una masa fundida del material envolvente, y si existe, el medio de solución de suspensión, preferiblemente agua, se elimina por evaporación o bien el material envolvente fundido se fija mediante enfriamiento y las partículas de ácido peroxocarboxílico envolventes son eliminadas de la capa o del lecho fluidizado. En la envoltura correspondiente con ácidos grasos y/o parafina es preferible un revestimiento fundido.

Además de los mencionados principios activos y de las partículas de ácido peroxocarboxílico un detergente puede contener otras sustancias habituales como, por ejemplo, tensoactivos, sustancias soporte, enzimas y otros elementos auxiliares como repelentes de la suciedad, medios espesantes, sustancias aromáticas y colorantes o similares.

Una configuración preferida contiene tensoactivos no iónicos así como los tensoactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros.

Como tensoactivos aniónicos se emplean preferiblemente los tensoactivos del tipo sulfonato, sulfatos de alquenilo, sulfatos de alquenilo alcoxilados, sulfonatos de ésteres y/o jabones.

Como tensoactivos del tipo sulfonato se tienen en cuenta preferiblemente los benzolsulfonatos de alquilo C_9 - C_{13} , los sulfonatos de olefinas, es decir, mezclas de sulfonatos de alquenilo e hidroxialcanos así como disulfonatos que se obtienen por ejemplo de monoolefinas- C_{12} - C_{18} , con doble enlace interno o terminal por sulfonación con trióxido de azufre en forma de gas y posterior hidrólisis alcalina o ácida del producto de sulfonación.

Como sulfatos de alquenilo se emplean preferiblemente las sales alcalinas y en particular las sales sódicas de

- 5 semiéster de ácido sulfúrico de alcoholes grasos C₁₀-C₁₈, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol de laurilo, miristilo, cetilo o estearilo o bien oxoalcoholes C₈-C₂₀ y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de esta longitud de cadena. Además se prefieren los sulfatos de alqueno de la longitud de cadena mencionada, que contienen un radical alquilo de cadena lineal de base petroquímica. Desde el punto de vista técnico para el lavado se prefieren los alquilsulfatos C₁₂-C₁₆, así como los alquilsulfatos C₁₂-C₁₅, y los alquilsulfatos C₁₄-C₁₅ y los alquilsulfatos C₁₄-C₁₆. Los 2,3-alquilsulfatos, comercializados por Shell Oil Company bajo el nombre de DAN®, son tensoactivos aniónicos adecuados.
- 10 También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇-C₂₁ lineales o ramificados etoxilados con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, como los alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con un grupo 2-metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o bien los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 hasta 4 EO. Se encuentran en los detergentes en cantidades relativamente pequeñas del orden del 0 hasta el 5% en peso debido a su elevada capacidad espumante.
- 15 También son adecuados los ésteres de los ácidos α-sulfograsos (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres de metilo α-sulfonados de ácidos grasos hidrogenados de coco, sebo y palmiste.
- 20 Otros tensoactivos aniónicos habituales son los jabones. En particular son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados como las sales de ácido láurico, miristínico, palmítico, esteárico, ácidos erucácico y behénico hidrogenados así como los jabones de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiste o sebo, las mezclas de jabones. En particular se prefieren aquellas mezclas de jabones que se componen de un 50 hasta 100% en peso de jabones de ácidos grasos saturados C₁₂-C₂₄ y de un 0 hasta un 50% en peso de jabones de ácido oleico.
- 25 Otra clase de tensoactivos aniónicos es la clase accesible de los ácidos carboxílicos etéreos por reacción de los etoxilatos de alcoholes grasos con cloro acetato sódico en presencia de catalizadores básicos. Tienen la fórmula general: RO-(CH₂-CH₂-O)_p-CH₂-COOH con R=C₁-C₁₈ y p=0,1 hasta 20. Los ácidos carboxílicos etéreos son sensibles a la dureza del agua y presentan unas destacadas propiedades como tensoactivos.
- 30 Los tensoactivos con cationes activos contienen el radical hidrófobo de alto peso molecular que condiciona la actividad superficial en la disociación en solución acuosa. Los representantes más importantes de los tensoactivos catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario de fórmula general: (R¹R²R³R⁴N⁺)X⁻. En ella R¹ equivale a C₁-C₈-alqu(en)ilo, R² hasta R⁴ independientemente una de otra equivalen a C_n-H_{2n+1-p-x}-(Y¹(CO)R⁵)_p-(Y²H)_x, donde n corresponde a cifras enteras excepto el 0 y p y x a cifras enteras o bien el 0. Y¹ e Y² equivalen independientemente uno de otro a O, N o bien NH. R⁵ corresponde a una cadena C₃-C₂₃-alqu(en)ilo, X es una contraión, que preferiblemente se elige del grupo de los sulfatos de alquilo y carbonatos de alquilo. Se prefieren en particular tensoactivos catiónicos en los cuales el grupo de nitrógeno se sustituya por dos radicales acilo largos y dos radicales alqu(en)ilos cortos.
- 35 Los tensoactivos anfóteros o anfóliticos presentan varios grupos funcionales que se pueden ionizar en solución acuosa y por tanto – según las condiciones del medio – otorgan a los compuestos un carácter catiónico o aniónico. Cerca del punto isoeléctrico estos tensoactivos forman sales internas, que son poco o nada solubles en agua. Estos tensoactivos se subdividen en anfólitos y betainas, de manera que estos últimos se presentan como zwitteriones en solución. Los anfólitos son electrolitos anfóteros, es decir, compuestos que poseen tanto grupos hidrófilos ácidos como básicos y se comportan según las condiciones como ácidos o bases. Como betainas se conocen los compuestos con el grupo de átomos R₃N⁺-CH₂-COO⁻, que presentan las propiedades típicas de los zwitteriones.
- 40 Como tensoactivos no iónicos se emplean preferiblemente los alcoholes primarios, alcoxilados y/o propoxilados con preferiblemente 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) y/o 1 hasta 10 moles de óxido de propileno (PO) por mol de alcohol. Se prefieren en particular los alcoxilatos de alcoholes-C₈-C₁₆, preferiblemente los alcoxilatos de alcoholes-C₁₀-C₁₅, en particular alcoxilatos de alcoholes-C₁₂-C₁₄, con un grado de etoxilación entre 2 y 10, preferiblemente entre 3 y 8, y/o un grado de propoxilación entre 1 y 6, preferiblemente entre 1,5 y 5. Los grados de etoxilación y propoxilación indicados equivalen a valores medios estadísticos, que pueden ser una cifra entera o decimal para un producto en particular. Los etoxilatos y propoxilatos de alcoholes preferidos presentan una distribución reducida de homólogos (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). Adicionalmente a estos tensoactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de ello son los alcoholes grasos de sebo con 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO o bien 40 EO.
- 45 Como tensoactivos no iónicos se pueden emplear también los glucósidos de alquilo de fórmula general RO(G)_x, por ejemplo, como compuestos, en particular con tensoactivos aniónicos, en los cuales R equivale a un radical alifático primario de cadena lineal o bien ramificado en un metilo, en particular en posición 2, con 8 hasta 22, preferiblemente 12 hasta 18 átomos de C y G es el símbolo que equivale a una unidad de glicosa con 5 ó 6 átomos de C, preferiblemente la glucosa. El grado de oligomerización x, que da lugar a la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es una cifra cualquiera entre 1 y 10; preferiblemente x corresponde a 1,1 hasta 1,4.

Otra clase empleada preferiblemente de tensoactivos no iónicos, de uno solo o de una combinación con otros tensoactivos no iónicos, en especial junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o glucósidos de alquilo, son los ésteres alquílicos de ácidos grasos etoxilados o bien etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, en particular los ésteres metílicos de ácidos grasos. Se prefieren en particular los ésteres metílicos de ácidos grasos- C₁₂-C₁₈, con un promedio de 3 hasta 15 EO, en particular 5 hasta 12 EO.

También los tensoactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, N-coco-alquil-N,N-dimetil-aminoóxido y N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilaminoóxido y las alcanolamidas de ácidos grasos también pueden ser adecuadas. La cantidad de estos tensoactivos no iónicos no es superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no superior a la mitad de los mismos.

Otros tensoactivos que se tienen en cuenta son los llamados tensoactivos-Gemini. Son aquellos compuestos que poseen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula. En general estos grupos están separados por un "Espaciador". Este espaciador es en general una cadena hidrocarbonada, que debe ser suficientemente larga, para que los grupos hidrófilos se encuentren a una distancia suficiente y así puedan actuar independientemente uno de otro. Este tipo de tensoactivos se caracterizan en general por una concentración micelar crítica extraordinariamente pequeña, y tienen la capacidad de poder reducir la tensión superficial del agua. Sin embargo, en casos excepcionales, bajo la expresión de tensoactivos Gemini no solamente se habla de dímeros sino que también de trímeros.

Los tensoactivos Gemini adecuados son, por ejemplo, los éteres mixtos de hidroxil sulfatados o bien los bis-sulfatos de alcohol dímero, tris-sulfatos de alcohol trímero y éter sulfatos de alcohol trímero. Los éteres mixtos dímeros y trímeros con grupos terminales se caracterizan en particular por su bi- y multifuncionalidad. Así los mencionados tensoactivos con grupos terminales poseen buenas propiedades humectantes y son por ello poco espumosos, de manera que son adecuados para su empleo en procesos de lavado y limpieza. Pero también se pueden emplear polihidroxiamidas de ácidos grasos – Gemini o bien poli-poli-hidroxiamidas de ácidos grasos.

La cantidad de tensoactivos contenidos en los medios conforme a la invención es preferiblemente del 0,1% en peso hasta el 50% en peso, en especial del 10 al 40% en peso y en particular del 20 al 70% en peso. Se prefieren mezclas de tensoactivos aniónicos y no iónicos.

Como enzimas se tienen en cuenta las de la clase de las hidrolasas, como las proteasas, esterasas, lipasas o enzimas con acción lipolítica, amilasas, celulasas o bien otras hidrolasas de glucosilo y mezclas de las mencionadas enzimas. Todas estas hidrolasas contribuyen en el lavado a la eliminación de manchas, como las debidas a grasas, proteínas o almidón y engrisamiento. Las celulasas y otras hidrolasas de glucosilo pueden contribuir a la eliminación del peeling y de los componentes microfibrilares para mantener el color y aumentar la blancura de los tejidos. Para el blanqueo o para evitar la decoloración se pueden añadir también óxidoreductasas.

Son especialmente adecuadas las sustancias activas enzimáticas procedentes de cepas bacterianas o bien hongos, como el *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferiblemente se emplean las proteasas del tipo subtilisina y en particular las proteasas que se obtienen del *Bacillus lentus*. Las mezclas enzimáticas, por ejemplo, de proteasas y amilasas o proteasas y lipasas o bien enzimas de acción lipolítica o proteasas y celulasas o de celulasas y lipasas o bien de enzimas de acción lipolítica o de proteasas, amilasas y lipasas o de enzimas de acción lipolítica o de proteasas, lipasas o enzimas de acción lipolítica y celulasas, en particular mezclas que contengan proteasas y/o lipasas o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica de especial interés. Ejemplos de este tipo de enzimas de acción lipolítica son las conocidas cutinasas. Las peroxidasas o las oxidasas también han resultado ser adecuadas en algunos casos. Entre las amilasas adecuadas se encuentran en particular las α -amilasas, iso-amilasas, pululaninas y pectinasas. Como celulasas se emplean preferiblemente las celobiohidrolasas, endoglucanasas y beta-glucosidasas, que también se conocen como celobiasas, o bien mezclas de las mismas. Puesto que los distintos tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa- y Avicelasa, se pueden ajustar las actividades deseadas mediante distintas mezclas de celulasas.

La proporción enzimática puede oscilar, por ejemplo, entre un 0,1 y un 5% en peso, preferiblemente entre un 0,1 y un 3% en peso. En los medios conforme a la invención se emplean preferiblemente en forma de partículas.

Otros componentes de los detergentes pueden ser las sustancias soporte, los repelentes de la suciedad, las sales alcalinas como los inhibidores de espuma, los formadores de complejos, los estabilizadores enzimáticos, los inhibidores del engrisamiento, los blanqueadores ópticos y los absorbentes de rayos UV.

Como sustancias soporte se pueden emplear las zeolitas que contienen agua ligada y sintética, finamente cristalina, preferiblemente zeolita A y/o P. Como zeolita P se prefiere, por ejemplo, la zeolita MAP® (comercializada por la empresa Crosfield). Sin embargo., también son adecuadas la zeolita X así como mezclas de A, X y/o P. Tiene también un interés especial un silicato de sodio/potasio-aluminio co cristalizado a base de zeolita A y zeolita X, que

- 5 se comercializa como VEGOBOND AX® (comercializado por la empresa Condea). La zeolita se puede emplear como polvo seco. En el caso de que se utilice la zeolita como suspensión, esta puede contener unos pocos aditivos en forma de tensoactivos no iónicos como estabilizadores, es decir, un 1 hasta 3% en peso respecto a la zeolita de alcoholes grasos etoxilados C₁₂-C₁₈ con 2 hasta 5 grupos de óxido de etileno, alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ con 4 hasta 5 grupos de óxido de etileno o bien isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño medio de partícula inferior a 10 µm (distribución del volumen; método de medición: Coulter Counter) y contienen preferiblemente un 18 hasta un 22% en peso, en particular un 20 hasta un 22% en peso de agua ligada. También se pueden emplear fosfatos como sustancias soporte.
- 10 Los sustitutos adecuados o los sustitutos parciales de fosfatos y zeolitas son los silicatos de sodio cristalinos, en forma de capas, de fórmula general NaMSi_xO_{2x+1} y H₂O, donde M corresponde a sodio o hidrógeno, x es una cifra de 1,9 hasta 4 e y es una cifra de 0 a 20 y los valores preferidos para x son 2,3 y 4. Los silicatos de capa cristalinos preferidos de la fórmula mencionada son aquellos en los cuales M es sodio y x corresponde a 2 o 3. En particular se prefieren tanto los disilicatos de sodio β como δ, Na₂Si₂O₅ y H₂O.
- 15 Entre las sustancias soporte preferidas se encuentran los silicatos de sodio amorfos con un módulo Na₂O:SiO₂ de 1:2 hasta 1:3,3, preferiblemente de 1:2 hasta 1:2,8 y en particular de 1:2 hasta 1:2,6, que retrasan la disolución y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso en la solución frente a los silicatos de sodio amorfos convencionales puede atribuirse a distintos factores como el tratamiento superficial, la formación de compuestos, la compactación/espesamiento. En el ámbito de esta invención se entiende bajo el concepto de "amorfo" también el de "amorfo frente a rayos X". Es decir que los silicatos no dan reflejos de rayos X notables en los experimentos de difracción de rayos X, como los propios de las sustancias cristalinas, sino que presentan uno o varios picos de los rayos X dispersados, que tienen una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción. Sin embargo es probable que las propiedades de las sustancias soporte sean buenas cuando las partículas de silicato en los experimentos de difracción de electrones proporcionan unos máximos de difracción agudos. Esto se interpreta de tal forma que los productos presentan zonas micro cristalinas de tamaño 10 hasta algunos cientos de nm, de manera que se prefieren valores de hasta un máximo de 50 nm y en particular de hasta 20 nm. Se prefieren especialmente silicatos amorfos, compactados, y silicatos amorfos por rayos X sobresecados.
- 20 Como sustancias estructurales orgánicas tipo soporte son útiles los ácidos policarboxílicos que se emplean en forma de sus sales de sodio, donde por ácidos policarboxílicos se entienden los ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácida. Por ejemplo, el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitroacético (NTA) y sus derivados así como mezclas de estos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas de los mismos.
- 25 También se pueden emplear ácidos. Los ácidos poseen además de su efecto soporte la propiedad de un componente de acidificación y sirven por tanto también para ajustar un valor de pH bajo y suave de los detergentes. En particular vale la pena nombrar aquí los ácidos cítrico, succínico, glutárico, adípico, glucónico y mezclas de los mismos. Otras medios de acidificación empleados son los conocidos reguladores del pH como el bicarbonato sódico y el bisulfato sódico.
- 30 Como sustancias soporte son asimismo adecuados los policarboxilatos poliméricos, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o polimetacrílico, como las que tiene una masa molecular relativa de 500 a 70 000 g/mol.
- 35 En lo que respecta a las masas molares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se trata, tal como se ha aclarado antes, en el sentido de este documento, de masas molares M_w de la correspondiente forma ácida, que básicamente se han determinado mediante cromatografía de gel de permeación, por lo que se emplea un detector de rayos UV. La medición se ha llevado a cabo frente a un estándar externo de ácido poliacrílico, el cual debido a su parentesco estructural con los polímeros investigados aporta unos valores de peso molar reales. Estos datos difieren claramente de los valores de peso molar con los cuales se ha empleado el ácido poliestireno sulfónico como estándar. Las masas molares medidas frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son en general claramente superiores a las masas molares que se indican en este escrito.
- 40 Polímeros adecuados como material soporte son en particular los poliacrilatos que presentan preferiblemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su elevada solubilidad se prefieren los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 hasta 20000 g/mol y en particular los que tienen una masa molar entre 3000 y 5000 g/mol.
- 45 Los polímeros adecuados pueden comprender también sustancias que se componen parcial- o totalmente de unidades de alcohol vinílico o de sus derivados.
- 50 Como sustancias soporte son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos a base de ácido

acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Son especialmente adecuados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen un 50 hasta un 90% en peso de ácido acrílico y un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, respecto a los ácidos libres, es en general de 2000 hasta 7000 g/mol, preferiblemente de 20 000 hasta 50 000 g/mol y en particular de 30 000 hasta 40 000 g/mol. Los policarboxilatos copolímeros se pueden emplear o bien como solución acuosa o preferiblemente como polvo.

Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros contienen como monómeros los ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo, el ácido aliloxibenzolsulfónico y el ácido metalilsulfónico.

En particular se prefieren los polímeros que se disgregan biológicamente a base de dos o más unidades monoméricas distintas, por ejemplo, aquellos que como monómeros contienen sales de ácido acrílico y ácido maleico así como alcohol de vinilo o derivados de alcohol de vinilo o bien sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros adecuados como sustancias soporte son aquellos que presentan como monómeros a la acroleína y a sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

Otras sustancias soporte adecuadas son los poliacetatos, que se obtienen por reacción de dialdehídos con ácidos policarboxílicos que presentan 5 hasta 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetatos preferidos se obtienen de los dialdehídos como el glioxal, glutaraldehído, tereftaldehído y sus mezclas y de los ácidos policarboxílicos como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias soporte orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo, los oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por la hidrólisis parcial de los almidones. La hidrólisis se puede llevar a cabo según un procedimiento convencional, mediante catálisis enzimática o ácida. Preferiblemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares medias entre 400 y 500 000 g/mol. Para ello se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) del orden de 0,5 hasta 40, en particular de 2 a 30, donde DE es una medida típica del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Son típicas las maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa seca con un DE entre 20 y 37 así como las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares superiores del orden de 2000 a 30 000 g/mol.

En el caso de derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de sus productos de reacción con los medios de oxidación, los cuales son capaces de oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido a ácido carboxílico. Se trata de productos oxidados en un C₆ y/o bajo la abertura del anillo en C₂/C₃ del anillo sacárido. Se prefiere especialmente un producto oxidado en el C₆ del anillo sacárido.

También los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente el disuccinato de etilendiamina, son sustancias soporte adecuadas. Se emplea preferiblemente el etilen-diamin-N,N'-disuccinato (EDDS) en forma de sus sales de sodio o magnesio. En este contexto se prefieren también los succinatos de glicerina y trisuccinatos de glicerina. Las cantidades adecuadas en las fórmulas que contienen zeolita y/o silicato equivalen al 3 hasta el 15% en peso.

Otras sustancias soporte orgánicas habituales son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que si se diera el caso se pueden presentar en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como un máximo de dos grupos ácidos.

Además los medios pueden contener también componentes que influyan positivamente en la capacidad de lavado para eliminar grasas y aceites de los tejidos. Se trata de los llamados Soil repellents. Este efecto se pone de manifiesto cuando un tejido se ensucia, el cual ya se ha lavado antes varias veces con un detergente conforme a la invención. Entre los componentes preferidos para disolver grasa y aceite se encuentran los éteres de celulosa no iónicos como la metilcelulosa y la metil hidroxipropilcelulosa con un porcentaje de grupos hidroxipropoxilo del 1 al 15% en peso, respecto al éter de celulosa no iónico, así como los polímeros conocidos de ácido ftálico y/o tereftálico o sus derivados, en particular los polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietileno o sus derivados modificados aniónica y/o no iónicamente. De estos se prefieren los derivados sulfonados de polímeros de ácido ftálico y tereftálico.

En el empleo en procedimientos de lavado a máquina puede ser una ventaja añadir los inhibidores convencionales de la espumación. Los más adecuados son los jabones de origen natural y sintético, que presentan un elevado porcentaje en ácidos grasos-C₁₈-C₂₄. Los inhibidores de la formación de espuma no tensoactivos adecuados son los organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico silanizado, microfino, así como las parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o bien biesteariletildiamina. Se emplean preferiblemente mezclas de diferentes inhibidores, por ejemplo, de siliconas, parafinas o ceras.

Un medio conforme a la invención puede ser líquido o sólido. Los medios líquidos suelen contener agua. El valor del pH del medio líquido conforme a la invención se sitúa preferiblemente entre 2 y 6, en particular entre 3 y 5,5 y especialmente entre 3,5 y 5. En dichos medios la cantidad de agua si se desea puede oscilar entre cantidades de hasta el 90% en peso, en especial del 20% en peso hasta el 75% en peso; sin embargo estos márgenes se pueden exceder. Los medios líquidos preferidos presentan densidades de 0,5 hasta 2,0 g/cm³, en especial de 0,7 a 1,5 g/cm³. La diferencia en la densidad entre las partículas de ácido ftalimidoperoxoalcanico y la fase líquida del medio no es superior al 10% de la densidad de una de ambas y es tan baja que las partículas de ácido ftalimidoperoxoalcanico y preferiblemente las partículas de sustancias sólidas contenidas en los medios flotan en la fase líquida.

Como disolventes orgánicos se pueden emplear en particular en los medios líquidos conforme a la invención, preferiblemente polidíoles, éteres, alcoholes, cetonas, amidas y/o ésteres, en cantidades de hasta un 80% en peso, entre el 0,1 y el 70% en peso, entre el 0,1 y el 60% en peso. Se prefieren sustancias polares de bajo peso molecular, como por ejemplo el metanol, etanol, carbonato de propileno, cetona, acetoniacetona, alcohol de diacetona, acetato de etilo, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicolmonometiléter y dimetilformamida o sus mezclas.

Los inhibidores del engrisamiento tienen el cometido de mantener suspendida en el baño la suciedad disuelta por la fibra y de esta forma evitar que se vuelva a incrustar la suciedad. Para ello son adecuados los coloides solubles en agua de naturaleza orgánica, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos copoliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos carboxílicos etéreos o bien ácidos sulfónicos etéreos de almidón o de celulosa o bien sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de celulosa o de almidón. También son adecuados para esta finalidad las poliamidas que contienen grupos ácidos. Además se pueden emplear preparados solubles de almidón y otros productos de almidón como los mencionados antes, por ejemplo, almidón descompuesto, almidones de aldehído etc. También se utiliza polivinilpirrolidona. Sin embargo se prefieren el éter de celulosa, como la carboximetilcelulosa (sal sódica), la metilcelulosa, la hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, como la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, así como la polivinilpirrolidona, por ejemplo, en cantidades del 0,1 hasta el 5% en peso, respecto al medio.

Los medios pueden contener blanqueadores ópticos como, por ejemplo, derivados de ácido diaminestilbenodisulfónico o sus sales de metales alcalinos. Por ejemplo, son adecuadas las sales de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos sintetizados de modo similar, que en lugar del grupo morfolino poseen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o bien un grupo metoxietilamino. También pueden estar presentes los blanqueadores del tipo de los estililos de difenilo sustituidos, por ejemplo las sales alcalinas de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o bien 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También se pueden emplear mezclas de los blanqueadores mencionados.

Además se pueden emplear absorbedores de rayos UV. Se trata de compuestos con una pronunciada capacidad de absorción para la radiación ultravioleta, que colaboran como fotoprotectores (estabilizadores de rayos UV) tanto para mejorar la resistencia a la luz de los colorantes y pigmentos así como de las fibras textiles y también protegen la piel del usuario del tejido ante la radiación UV que penetra en el mismo. En general se trata de compuestos activos en la desactivación desencadenada por los rayos, de derivados de benzofenona, cuyos sustituyentes como los grupos hidroxilo y/o alcoxi se encuentran mayoritariamente en la segunda y cuarta posición. Además también son adecuados los benzotriazoles, los acrilatos con un grupo fenilo en tercera posición (derivados de ácido cinámico), los salicilatos si fuera preciso con un grupo ciano en segunda posición, los complejos metálicos de níquel así como sustancias naturales como la umbeliferona y el ácido urocánico corporal. En una configuración preferida los absorbedores de rayos UV absorben radiación UV-A y UV-B así como si se diera el caso radiación UV-C y reverberan con longitudes de onda de luz azul, de manera que tienen además el efecto de un blanqueador óptico. Los absorbedores de rayos UV preferidos son los derivados de triazina, por ejemplo, hidroxiaril-1,3,5-triazina, 1,3,5-triazina sulfonada, o-hidroxifenilbenzotriazol y 2-aril-2H-benzotriazol así como el ácido bis(anilino-triazinilamino)estilbenodisulfónico y sus derivados. Como absorbedores de rayos UV se pueden emplear también los pigmentos que absorben la radiación ultravioleta como el dióxido de titanio.

Los medios líquidos conforme a la invención pueden contener medios espesantes convencionales y medios antisedimentación así como reguladores de la viscosidad como los poliácridatos, ácidos policarboxílicos, polisacáridos y sus derivados, poliuretanos, polivinilpirrolidonas, derivados de aceite de ricino, derivados de poliamina como las hexametilendiaminas cuaternizadas y/o etoxiladas así como cualquier mezcla de las mismas. Los medios líquidos preferidos contienen como espesantes la goma de xantano y poseen en las mediciones con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 20°C y a una velocidad de corte de 20 min⁻¹ una viscosidad entre 100 y 10.000 mPa.s

Los medios líquidos conforme a la invención pueden constar de al menos dos, preferiblemente exactamente dos composiciones parciales que se mantienen separadas, que se presentan en un recipiente de varias cámaras, de

manera que una cámara contiene una dispersión de ácido ftalimidoperoxoalcalcánico en forma de partículas que contiene agua, que tiene un principio activo que se elige del grupo compuesto por iones de Zn, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos fosfónicos, fosfatos, ácidos poliasparagínicos, aminas grasas, tensoactivos con grupos que contienen nitrógeno y sus mezclas, y en la segunda cámara o bien en otras cámaras se encuentran las sustancias restantes de composición de detergente ya preparadas. Las sustancias inhibitoras de la corrosión se encuentran en principio también en la segunda cámara, es decir no es la misma cámara en la cual se encuentra la dispersión de ácido ftalimidoperoxoalcalcánico en forma de partículas.

Los medios pueden contener otros componentes del lavado como perfumes y/o colorantes, de manera que dichos colorantes preferiblemente ejerzan una acción colorante mínima sobre los tejidos que se van a lavar. Las cantidades preferidas de la totalidad de colorantes a emplear son inferiores al 1% en peso, preferiblemente inferiores al 0,1% en peso respecto al medio. Los medios pueden contener también pigmentos blancos como el TiO₂.

Otro objetivo de la invención reside en la utilización de una dispersión que contiene agua d un ácido ftalimidoperoxoalcalcánico en forma de partículas, que tenga iones de Zn además de policarboxilato, para la fabricación de medios de lavado o limpieza líquidos.

Otro objetivo de la invención consiste en la utilización de iones Zn, si fuera preciso mezclados con policarboxilato, para disminuir los efectos de la corrosión en las piezas de las máquinas en el lavado de tejidos en una lavadora automática, utilizando detergente que contenga ácido ftalimidoperoxoalcalcánico.

Ejemplos

Ejemplo 1: Los medios E1 y E2 no se encuentran dentro de las reivindicaciones

En el caso del detergente líquido E1 se trataba de un detergente líquido que contenía tensoactivos y sustancias aromatizantes, que se ajustaba a un valor de pH de 5,0 y a un porcentaje de tensoactivos (tensoactivo aniónico y no iónico) de alrededor del 27% en peso. E1 contenía además un 2,5% en peso de granulado PAP (Eureco®, Solvay), así como un 0,6% en peso de ácido hidroxifosfono-acético (BioLab Water Additives), respecto a todo el medio. Además de agua, sulfato sódico, citrato sódico y formadores de complejos contenía un inhibidor de espuma y un espesante. No contenía otros blanqueantes que no fueran el granulado PAP.

En el caso del detergente líquido E2 se trataba de un detergente líquido que contenía tensoactivos y sustancias aromatizantes, que se ajustaba a un valor de pH de 5,0 y a un porcentaje de tensoactivos (tensoactivo aniónico y no iónico) de alrededor del 27% en peso. E2 contenía además un 2,5% en peso de granulado PAP (Eureco®, Solvay), así como un 0,6% en peso de ácido fosfónico (Aquacid 1084 EX, Aquapharm Chemical Indien) y un 3% en peso de sal sódica de ácido poliacrílico, Mw 4000 g/mol (Solakan PA 25 CL, BASF) respecto a todo el medio. Contenía además de agua, sulfato sódico, citrato sódico y un formador de complejos así como un inhibidor de espuma y un espesante. No contenía otros blanqueantes que no fueran el granulado PAP.

Ejemplo 2: Ejemplos comparativos V1 y V2

El medio V1 correspondía al medio E1 con la diferencia de que V1 no contenía ácido fosfónico. El medio V2 correspondía al medio E2 con la diferencia de que V2 no contenía ni ácido fosfónico ni poliacrilato. Estos componentes ausentes se sustituían por agua.

Ejemplo 3: Ejemplo comparativo V3

El medio V3 correspondía al medio V2 con la diferencia de que V3 no contenía ningún granulado PAP. Este componente se sustituía por agua.

Ejemplo 4: Realización de los ensayos o pruebas de corrosión

Las pruebas de corrosión se llevaban a cabo con los productos antes descritos V1, V2, V3, E1 y E2 en una dosificación de 80 g/15 l de agua del modo siguiente:

Ensayo de prueba: En una lavadora del fabricante BSH se efectuaban 50 ciclos de lavado de un programa de lavado a 60°C con 3,5 kg de ropa. A continuación se desmontaba la varilla de calefacción y su soporte y visualmente se analizaban las trazas de corrosión. La varilla calefactora es de acero fino Nirosta® 4301, y está recubierta de una capa de Ni y el soporte consta asimismo de Nirosta® 4301.

Ensayo modelo: En un recipiente de acero fino en el que caben 17 l de agua con un dispositivo agitador se montaba una varilla de calefacción equipada con un dispositivo de control del fabricante BSH (la varilla de calefacción consta de acero fino Nirosta® 4301, que está recubierto de una capa de Ni, la sujeción consta de un acero fino cromado sin Ni según un análisis XPS) , con la correspondiente sujeción dispuesta horizontalmente cerca del suelo. Este recipiente se agitaba 50 veces durante 1 hora con la colada de los productos que se iban a analizar. La temperatura se elevaba a 70°C con la varilla de calefacción y se mantenía constante. A continuación se desmontaba la varilla de calefacción con las sujeciones y se analizaban las trazas de la corrosión.

ES 2 393 813 T3

El valor del pH de los baños de lavado era respectivamente de 7,0

- 5 Al utilizar las fórmulas comparativas V1 o bien V2 se observaban en el ensayo modelo unas trazas de corrosión detectables al cabo de 10 ciclos de lavado, que dejaban un halo parduzco alrededor de la zona de contacto del acero fino-Ni en la sujeción de la varilla de calefacción. Después de 50 ciclos de lavado en el ensayo de prueba y en el ensayo modelo la capa de Ni de la varilla de calefacción en la zona de la sujeción de la varilla se veía gastada y el soporte estaba claramente oxidado. Además se observaban pequeños restos de óxido en otros puntos de la varilla de calefacción. En el ensayo modelo era visible una coloración parduzca y unas asperezas alrededor de la zona de contacto del acero fino-Ni.
- 10
- Al emplear la fórmula comparativa V3 no se observaba ningún tipo de corrosión. En el ensayo de prueba y en el ensayo modelo la varilla de calefacción seguía intacta después de 50 ciclos de lavado.
- 15 Al emplear las fórmulas E1 ó E2 la zona de contacto Ni-acero fino estaba totalmente libre de trazas de corrosión después de 50 ciclos tanto en el ensayo modelo como en el ensayo de prueba.
- 20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Medio o agente de lavado o detergente que contiene un medio de blanqueo, que contiene un ácido ftalimidoperoxoalcánico en forma de partículas, que se caracteriza por que presenta iones de Zn.
2. Medio conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que además tiene un principio activo elegido del grupo compuesto por benzotriazol, iones nitrato, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos fosfónicos, fosfatos, ácidos poliasparagínicos, aminas grasas, tensoactivos con grupos que contienen nitrógeno y sus mezclas.
- 10 3. Medio conforme a la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza por que contiene un 0,5% en peso hasta un 25% en peso, en particular un 1% en peso hasta un 20% en peso de ácido ftalimidoperoxoalcánico.
- 15 4. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza por que el ácido ftalimidoperoxoalcánico es el ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico (PAP).
5. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, que se caracteriza por que contiene un 0,05% en peso hasta un 4% en peso, en particular un 0,2% en peso hasta un 2% en peso de sal de zinc.
- 20 6. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza por que contiene hasta un 10% en peso, en particular un 2% en peso hasta un 4% en peso de ácido fosfonocarboxílico.
7. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se caracteriza por que contiene hasta un 10% en peso, en particular un 2% en peso hasta un 4% en peso de ácido fosfónico.
- 25 8. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se caracteriza por que contiene adicionalmente un 0,5% en peso hasta un 15% en peso, preferiblemente un 1% en peso hasta un 10% en peso, en particular un 2% en peso hasta un 8% en peso, y en especial un 3% en peso hasta un 6% en peso de policarboxilato.
- 30 9. Medio conforme a la reivindicación 8, que se caracteriza por que como policarboxilatos contiene los poliacrilatos, preferiblemente aquellos con masas molares M_w medias inferiores a 40000 g/mol, preferiblemente inferiores a 30000 g/mol, en particular menores a 20000, preferiblemente del orden de 1000 hasta 15000 g/mol, y en especial del intervalo de 2000 hasta 10000 g/mol, de forma que las masas molares son determinadas por medio de cromatografía de permeación en gel.
- 35 10. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se caracteriza por que contiene una mezcla de tensoactivos aniónicos y no iónicos y/o porque contiene un 0,1% en peso hasta un 50% en peso, en particular un 10% en peso hasta un 40% en peso de tensoactivos.
- 40 11. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 10, que se caracteriza por que es líquido y tiene un valor de pH del orden de 2 y 6, en particular de 3 hasta 5,5.
- 45 12. Medio conforme a la reivindicación 11, que se caracteriza por que las densidades de las partículas de ácido ftalimidoperoxoalcánico y de la fase líquida del medio no se desvían en más del 10% unas de otras.
- 50 13. Medio conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 12, que se caracteriza por que es líquido y consta de al menos dos, preferiblemente exactamente dos composiciones parciales separadas una de otra, que se encuentran en un recipiente de varias cámaras, separadas una de otra, de manera que en una cámara se encuentra una dispersión de ácido ftalimidoperoxoalcánico que contiene agua, en forma de partículas, que tiene iones de Zn, y en la segunda cámara o bien en otras cámaras se encuentran el resto de sustancias de la composición detergente.
- 55 14. Utilización de una dispersión de ácido ftalimidoperoxoalcánico que contiene agua, en forma de partículas, que tiene iones de Zn, para la fabricación de detergentes o medios de lavado líquidos.
- 60 15. Utilización de iones de Zn para frenar el fenómeno de la corrosión en las piezas de las máquinas en el lavado de tejidos en una lavadora automática al emplear un detergente que contiene ácido ftalimidoperoxoalcánico.