(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 453 117**

(51) Int. CI.:

C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10709715 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2411498**

(54) Título: **Blanqueante protector**

(30) Prioridad:

24.03.2009 DE 102009001788

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2014

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

NORDSKOG, ANETTE;
ERPENBACH, SIGLINDE;
SENDOR-MÜLLER, DOROTA;
SCHMIEDEL, PETER;
RYBINSKI VON, WOLFGANG;
HUCHEL, URSULA;
MIDDELHAUVE, BIRGIT y
WEBER, THOMAS

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Blanqueante protector

La presente invención se refiere a la utilización de creatina para reducir el deterioro de complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo durante el tratamiento de materiales celulósicos, en especial durante el lavado de textiles, a un procedimiento protector o moderado para tratar materiales celulósicos en presencia de un blanqueante peroxigenado y de un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo así como a productos, que contienen blanqueantes peroxigenados, complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo y creatina.

Los compuestos peroxigenados inorgánicos, en especial el peróxido de hidrógeno y los compuestos peroxigenados sólidos, que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno, por ejemplo el perborato sódico y carbonato sódico perhidratado, se utilizan desde hace mucho tiempo como agentes oxidantes con fines de desinfección y blanqueo. El efecto oxidante de estas sustancias en soluciones diluidas depende en gran manera de la temperatura; por ejemplo por tratamiento con H_2O_2 o perborato en baños alcalinos no se consigue un blanqueo suficientemente rápido de los materiales textiles sucios hasta que la temperatura no supera aprox. 80ºC. A temperaturas inferiores puede mejorarse la acción oxidante de los compuestos peroxigenados inorgánicos con la adición de los llamados activadores de blanqueo, para ello por la bibliografía técnica se conocen numerosas propuestas, sobre todo de los grupos de compuestos N- u O-acilados, por ejemplo las alquilenodiaminas multiaciladas, en especial la tetraacetil-etilenodiamina, glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, hidrotriazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, también los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los ésteres de ácidos carboxílicos, en especial el nonanoiloxi-bencenosulfonato sódico, el isononanoiloxi-bencenosulfonato sódico y los derivados acilados de azúcar, por ejemplo la pentaacetil-glucosa. Por adición de estas sustancias puede intensificarse la acción blanqueante de baños acuosos de peróxidos en el supuesto de que a una temperatura en torno a 60ºC en lo esencial se obtengan los mismos efectos que con el baño de peróxido solo a 95ºC. El deterioro del tejido se mantiene de este modo en un nivel todavía aceptable para el usuario.

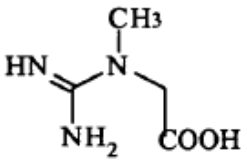
En el empeño por procedimientos de lavado y blanqueo que ahorren energía están alcanzando una importancia creciente en los últimos años las temperaturas de aplicación claramente inferiores a 60ºC, en especial inferiores a 45ºC e incluso hasta la misma temperatura del agua fría.

En estas temperaturas bajas por lo general se reduce considerablemente el efecto de los compuestos activadores conocidos hasta el presente. No han faltado, pues, esfuerzos por desarrollar sistemas de blanqueo más eficaces para este intervalo de temperaturas. Una estrategia para ello se deriva de la utilización de compuestos que generan peróxido de hidrógeno junto con sales y complejos de metales de transición como los así llamados catalizadores de blanqueo. De todos modos, en este caso se corre el riesgo de deterioro oxidantes de los materiales textiles, presumiblemente por la gran reactividad de los compuestos intermedios generados a partir de ellos y de los compuestos peroxigenados. Hasta el presente la utilización de tales catalizadores de metales de transición en los detergentes se ha obstaculizado en la práctica porque en tal caso el deterioro del tejido es claramente mayor que cuando se emplea un sistema convencional generador de ácido, formado por un blanqueante y un activador de blanqueo. Algo parecido puede aplicarse a los procesos de blanqueo, que se realizan durante la fabricación de materiales celulósicos, por ejemplo la celulosa o el papel.

La presente invención tiene como objetivo reducir el deterioro del material celulósico, por ejemplo de un textil de algodón, durante el tratamiento blanqueante del material celulósico, por ejemplo durante el lavado de materiales textiles de algodón, cuando se emplean catalizadores que activan el blanqueo, sin incidir negativamente en la eficacia de blanqueo.

En un primer aspecto es objeto de la invención un procedimiento de tratamiento blanqueante de materiales celulósicos, en especial durante la fabricación de celulosa o papel o durante el lavado de materiales textiles de algodón, en presencia de un blanqueante peroxigenado y de un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo, que está caracterizado porque se realiza en presencia de creatina.

La creatina es un derivado de glicina de la fórmula (I):



(I)

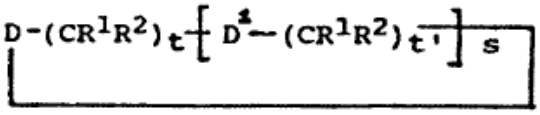
que puede utilizarse en forma anhidra o hidratada. En una forma preferida de la invención, el grupo carboxi puede estar presente en forma de sal, en especial de sal alcalina, por ejemplo de sal sódica o potásica.

Como compuestos complejos de metales de transición que activan el blanqueo se toman en consideración en especial los de los metales Fe, Mn, Co, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu y/o Cr, por ejemplo los complejos saleno de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno, los complejos carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio o cobre con ligandos trípode nitrogenados, los complejos amínicos de cobalto, hierro, cobre o rutenio y los complejos de hierro o manganeso con ligandos poliazacicloalcano, por ejemplo el TACN.

Pertenecen a los compuestos complejos de metales de transición preferidos que intensifican el blanqueo los complejos metálicos de la fórmula (II):

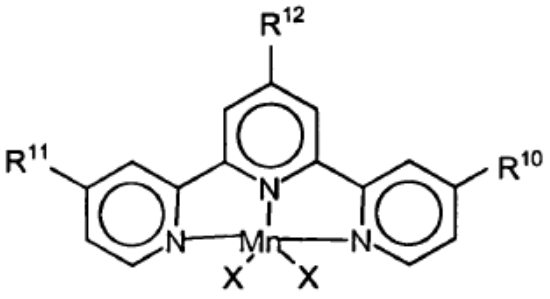
$$[L_nM_mX_p]^ZY_q \quad (II)$$

en la que M significa manganeso o hierro o mezclas de estos metales, que se pueden hallar en un estado de oxidación II, III, IV o V, o en mezclas de los mismos; n y m con independencia entre sí son número enteros entre 1 y 4; X es un grupo coordinador o de ponteado; p es un número entero entre 0 12; Y es un contraión, cuyo tipo dependerá de la carga z del complejo, que puede ser positiva, cero o negativa; q = z/[carga Y]; y L es un ligando, que tiene una molécula orgánica macrocíclica de la fórmula general:



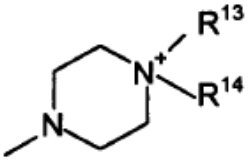
en la que cada uno de los restos R^1 y R^2 puede ser cero, H, alquilo o arilo, eventualmente sustituido; t y t' con independencia entre sí son el número 2 ó 3; D y D' con independencia entre sí son N, NR, PR, O o S, en los que R significa H, alquilo o arilo, eventualmente sustituido; y s es un número entero de 2 a 5, en los que, cuando D es igual a N, uno de los compuestos heterocarbono unido al ligando es insaturado, lo cual se traduce en la aportación de un fragmento N = CR'. El metal M preferido es el manganeso. El grupo coordinador o de puenteado X es con preferencia un ion coordinador pequeño o una molécula de puenteado o una mezcla de ambos, por ejemplo agua, OH-, O^{2-}, S^{2-}, -S(=O)-, N^{3-}, HOO-, O_2^{2-}, O_2-, amina, Cl^-, SCN^-, $N3^-$ y carboxilato, por ejemplo acetato o mezclas de los mismos. Si la carga z es positiva, entonces Y es un anión, por ejemplo cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, sulfocianuro, hexafluorfosfato, sulfato, alquilsulfato, alquilsulfonato o acetato; si la carga z es negativa, entonces Y es un catión, por ejemplo un ion de metal alcalino, ion amonio o ion de metal alcalinotérreo. Pertenecen a los ligandos L preferidos el 1,4,7-triazaciclononano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano y 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano.

En otra forma preferida de ejecución, el compuesto complejo de metal de transición intensificador del blanqueo se ajusta a de la fórmula general (III),



A (III)

en la que R^{10} y R^{11} con independencia entre sí significan hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-18}, un grupo $-NR^{13}R^{14}$, un grupo $-N^+ R^{13}R^{14}R^{15}$ o un grupo



R^{12} significa hidrógeno, -OH o un grupo alquilo C_{1-18}, R^{13}, R^{14} y R^{15} con independencia entre sí significan hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} y X significa halógeno; y A es un ligando anión que compensa la carga y que en función de su carga y del tipo y número de las demás cargas, en especial de la carga del átomo central de manganeso, puede incluso estar ausente o presente varias veces. Al igual que en los complejos de la fórmula (II), el manganeso puede estar presente en un estado de oxidación II, III, IV o V. Si se desea, a pesar de que es menos preferido, en los compuestos complejos de este tipo, en lugar del átomo central de Mn, puede estar presentes también otros metales de transición, por ejemplo Fe, Co, Ni, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu y/o Cr.

Si se desea, el procedimiento de la invención puede realizarse a una temperatura entre 10ºC y 95ºC. La temperatura se sitúa con preferencia entre 20ºC y 40ºC.

Si se desea, el procedimiento de la invención puede llevarse a la práctica en valores de pH neutros o básicos, en especial entre pH 7 y pH 12, con preferencia entre pH 9 y pH 11.

En un procedimiento de la invención, en la solución acuosa de tratamiento se emplean con preferencia concentraciones de creatina de 0,001 g/l a 50 g/l, en especial de 0,01 g/l a 25 g/l.

En un procedimiento de lavado textil de la invención, las concentraciones preferidas de compuesto peroxigenado (calculadas como H_2O_2) en el baño de lavado se sitúa entre 0,001 g/l y 10 g/l, en especial entre 0,1 g/l y 1 g/l. La concentración de complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo dentro del baño de lavado se sitúa con preferencia entre 0,1 µmoles/l y 50 µmoles/l, en especial entre 0,5 µmoles/l y 10 µmoles/l.

El procedimiento de la invención puede llevarse a la práctica por ejemplo añadiendo los blanqueantes peroxigenados, los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo y la creatina en cada caso por separado a una solución de tratamiento de material celulósico, por ejemplo a una solución de lavado, que puede contener un detergente habitual. También es posible utilizar no los complejos de metales de transición acabados, que intensifican el blanqueo, sino por separado uno o varios ligandos que en el proceso con un metal de transición pueden formar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo; en tal caso el material de transición puede añadirse por dosificación por separado en forma de una sal o de un complejo que no intensifica el blanqueo, o se introduce en el proceso como componente del agua utilizada para ello, o se introduce a través del material celulósico a tratar, junto con los textiles a lavar, por ejemplo como componente de la suciedad a eliminar. Para ello es posible y preferido introducir juntos y al mismo tiempo el complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo y la creatina, en especial en forma de mezcla previa con preferencia acuosa o bien existente en forma de solución acuosa.

Un segundo objeto de la invención es la utilización de creatina para reducir el deterioro del material celulósico, por ejemplo de textiles de algodón, con la presencia de complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo durante el tratamiento blanqueante del material celulósico, por ejemplo durante el lavado de textiles.

En otra forma preferida de ejecución de la invención se utiliza un producto que contiene blanqueantes peroxigenados, complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo o un ligando, que durante el proceso de lavado con un metal de transición puede formar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo, y creatina. Tal detergente protector de material textil es otro objeto de la invención.

Los detergentes de la invención, que pueden presentarse en forma sólida o de líquido o de pasta, puede utilizase como tales en los procedimientos de lavado mecánicos o manuales, pero también pueden utilizarse como aditivos de detergentes y/o como productos de tratamiento previo de la colada o de los textiles.

Como aditivo de detergente se utilizan los productos de la invención junto con un detergente habitual. Esto es conveniente sobre todo cuando el usuario quiere mejorar la eficacia blanqueante del detergente convencional. Durante el tratamiento previo de la colada se emplean los productos de la invención para mejorar la eliminación de suciedad incrustada o de manchas, en especial de “manchas problemáticas”, como son las manchas de café, té, vino tinto, hierba o zumos de fruta, que son difíciles de eliminar por lavado con los detergentes convencionales de máquinas lavadoras de textiles, pero que son susceptibles de un ataque oxidante. Otro ámbito de aplicación de tales productos es la eliminación de manchas locales de superficies que por lo demás están limpias, de modo que pueda evitarse el proceso costoso de lavado o limpieza de la estructura total en cuestión, ya sea una pieza de ropa, una alfombra o una pieza de tapizado de un mueble. Para ello se aplica de manera sencilla un producto de la invención, eventualmente junto con una cantidad de agua, que no basta para la disolución completa del producto, sobre la superficie textil o sobre la zona a limpiar, eventualmente se aplica energía mecánica, por ejemplo por frote con un paño o una esponja, y después de un tiempo que el usuario deberá determinar se elimina el producto y la suciedad soltada por oxidación por lavado con agua, por ejemplo mediante un paño humedecido o una esponja. En una forma preferida de ejecución de la invención, el producto de la invención, en especial en forma de producto de tratamiento previo, es un producto acuoso y líquido y tiene un pH comprendido entre 1 y 12, en especial un pH entre 5 y 11.

Los productos de la invención contienen con preferencia del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso, en especial del 0,02 % en peso al 0,3 % en peso de un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo. Como alternativa o eventualmente también en forma adicional, el producto de la invención puede contener solamente uno o varios ligandos, que durante el proceso de lavado con un metal de transición pueden formar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo. El metal de transición puede estar presente eventualmente en el detergente en forma de una sal o de un complejo que no intensifica el blanqueo o puede introducirse en el proceso de lavado como componente del agua utilizada para ello o a través del material textil a lavar, por ejemplo como componente de la suciedad a eliminar.

Aparte del blanqueante peroxigenado, el complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo o el ligando, que puede formar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo, y la creatina, los detergentes y productos de limpieza de la invención pueden contener en principio todos los ingredientes conocidos y habituales en los productos de este tipo. Los detergentes y productos de limpieza de la invención pueden contener en especial sustancias soporte (builder), tensioactivos, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH, polímeros de efectos especiales, por ejemplo polímeros antisuciedad (soil release), inhibidores de transferencia de color, inhibidores de agrisado, agentes antiarrugas, sustancias de conservación de forma y auxiliares diversos, por ejemplo blanqueantes ópticos, reguladores de espumación, otros activadores peroxigenados, colorantes y fragancia.

Como compuestos peroxigenados apropiados para el uso en el procedimiento de la invención, en el uso de la invención o en los productos de la invención se toman en consideración en especial los perácidos orgánicos o las sales de perácidos orgánicos, por ejemplo el ácido ftalimidopercaprónico, el ácido perbenzoico o las sales del ácido diperdodecanodioico, el peróxido de hidrógeno y las sales inorgánicas que en las condiciones de lavado liberan peróxido de hidrógeno, a las que pertenecen los perboratos alcalinos, los percarbonatos alcalinos, los persilicatos y/o persulfatos alcalinos, por ejemplo el caroato. En el supuesto de que se vayan a utilizar compuestos peroxigenados sólidos, estos pueden utilizarse en forma de polvo o de granulado, que además pueden estar revestidos de una forma de por sí conocida. Puede ser útil para la finalidad propuesta la adición de pequeñas cantidades de estabilizadores de blanqueo conocidos, por ejemplo fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos y las sales magnésicas, por ejemplo el sulfato magnésico. Un producto de la invención contiene con preferencia del 15 % en peso al 50 % en peso, en especial del 18 % en peso al 35 % en peso de blanqueante peroxigenado, en especial un percarbonato alcalino. Como alternativa o eventualmente de modo adicional, en el procedimiento de la invención, el peróxido de hidrógeno puede generarse también por un sistema enzimático, a saber, por una oxidasa en combinación con su sustrato, que en una forma preferida de ejecución de la invención es un ingrediente del producto de la invención y en él puede sustituir parcial o con preferencia totalmente al blanqueante peroxigenado.

Además del compuesto complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo pueden utilizarse en los productos de la invención, si se desea, otros compuestos conocidos que actúan como sustancias activadores de blanqueo, en especial los activadores de blanqueo convencionales, es decir, los compuestos, que en condiciones de perhidrólisis generan ácido perbenzoico y/o ácidos peroxocarboxílicos de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, eventualmente sustituidos. Son apropiados los activadores de blanqueo habituales, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C indicado y/o grupos benzoílo eventualmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas multiaciladas, en especial la tetraacetiletilenodiamina (TAED), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), los derivados de triazina acilados, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los fenilsulfonatos acilados, en especial el nonanoiloxi- o el isononanoiloxi-bencenosulfonato, las caprolactamas o valerolactamas N-aciladas, en especial la N-acetilcaprolactama, los alcoholes polivalentes acilados, en especial la triacetina, el diacetato de etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano así como la sorbita y la manita acetiladas, y los derivados de azúcar acilados, en especial la pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y la octaacetil-lactosa y también la glucamina y la gluconolactona acetiladas, eventualmente N-alquiladas. Pueden utilizarse también los nitrilos que en condiciones de perhidrólisis forman ácidos perimidícos, por ejemplo el 4-morfolinacarbonitrilo o los acetonitrilos que llevan grupos amonio. Pero son preferidos los productos de la invención que están exentos de tales activadores convencionales de blanqueo.

Los productos de la invención pueden contener uno o varios tensioactivos, tomándose en consideración en especial los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos y sus mezclas. Los tensioactivos no iónicos apropiados son en especial los alquilglicósidos y los productos de etoxilación y/o de propoxilación de alquilglicósidos o de alcoholes lineales o ramificados que tengan en cada caso de 12 a 18 átomos de C en la parte alquilo y de 3 a 20 grupos éter de alquilo, con preferencia de 4 a 10. Pueden utilizarse también los correspondientes productos de etoxilación y/o de propoxilación de N-alquilaminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, que en lo referente a la parte alquilo equivalen a los derivados de alcoholes de cadena larga mencionados, así como de alquilfenoles que tienen de 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

Los tensioactivos aniónicos apropiados son en especial jabones y los que contienen grupos sulfato o sulfonato con preferencia con iones alcalinos como cationes. Los jabones que pueden utilizarse son con preferencia las sales alcalinas de ácidos grados de 12 a 18 átomos de C, saturados o insaturados. Semejantes ácidos grasos pueden utilizarse también en forma no totalmente neutralizada. Pertenecen a los tensioactivos utilizables del tipo sulfato las sales de los semiésteres de ácidos sulfúrico con alcoholes grasos de 12 a 18 átomos de C y los productos de

sulfatación de dichos tensioactivos no iónicos que tienen un grado bajo de etoxilación. Pertenecen a los tensioactivos utilizables de tipo sulfonato los alquilbencenosulfonatos lineales que tienen de 9 a 14 átomos de C en la parte alquilo, los alcanosulfonatos de 12 a 18 átomos de c y los olefinasulfonatos que tienen de 12 a 18 átomos de C, que se forman durante la reacción de las monoolefinas en cuestión con trióxido de azufre, así como los ésteres de ácidos alfa-sulfograsos, que se generan durante la sulfonación de los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos.

Tales tensioactivos están presentes en los detergentes o productos de limpieza de la invención en una cantidad con preferencia del 5 % en peso al 50 % en peso, en especial del 8 % en peso al 30 % en peso.

Un producto de la invención contiene con preferencia por lo menos una sustancia soporte (builder) soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánica y/o inorgánica. Pertenecen a las sustancias soporte orgánicas solubles en agua los ácidos policarboxílicos, en especial el ácido cítrico y los ácidos de azúcar, los ácidos aminopolicarboxílicos monómeros y polímeros, en especial el ácido metilglicinadiacético, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilenodiamina-N,N'-disuccínico y el ácido etilenodiaminotetracético así como el ácido poliaspártico, los ácidos polifosfónicos, en especial el ácido aminotris(metilenofosfónico), el ácido etilenodiaminotetrakis(metilenofosfónico) y el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, los compuestos hidroxi polímeros, como la dextrina y los ácidos (poli)carboxílicos polímeros, en especial los policarboxilatos que pueden obtenerse por oxidación de polisacáridos o de dextrinas, los acrílicos polímeros, los ácidos metacrílicos, los ácidos maleicos y los polímeros mixtos de los mismos, que pueden contener además insertadas por polimerización pequeñas cantidades de sustancias polimerizables sin grupos funcionales ácido carboxílico. El peso molecular relativo de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se sitúa en general entre 5 000 y 200 000, el peso molecular de los copolímeros entre 2 000 y 200 000, con preferencia entre 50 000 y 120 000, cantidades referidas en cada caso al ácido libre. Un copolímero especialmente preferido de ácido acrílico y ácido maleico tiene un peso molecular relativo de 50 000 a 100 000. Los compuestos idóneos, aunque menos preferidos de este grupo, son los copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico con éteres de vinilo, por ejemplo con éteres de vinilo y metilo, con ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno, cuya porción de ácido se sitúa por lo menos en el 50 % en peso. Como sustancias soporte orgánicas solubles en agua pueden utilizarse también los terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales y como tercer monómero contienen alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado y con preferencia de un ácido monocarboxílico C_3-C_4, en especial del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C_4-C_8, siendo especialmente preferido el ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico que esté sustituido en posición 2 por un resto alquilo o arilo. Tales polímeros tienen en general un peso molecular relativo entre 1 000 y 200 000. Otros copolímeros preferidos son los que, como monómeros, tienen con preferencia acroleína y ácido acrílico o sales de ácido acrílico o acetato de vinilo. Todos los ácidos mencionados se utilizan por lo general en forma de sus sales solubles en agua, en especial de sus sales alcalinas.

Tales sustancias soporte (builder) orgánicas pueden estar presentes, si se desea, en una cantidad de hasta el 40 % en peso, en especial de hasta el 25 % en peso y con preferencia del 1 % en peso al 8 % en peso.

Como materiales soporte (builder) inorgánicos solubles en agua se toman en consideración en especial los fosfatos alcalinos polímeros, que están presentes en forma de sus sales sódicas o potásicas básicas, neutras o ácidas. Son ejemplos de ello el difosfato tetrasódico, el dihidrogenodifosfato disódico, el trifosfato pentasódico, el llamado hexametafosfato sódico, así como las correspondientes sales potásicas o las mezclas de sales sódicas y potásicas. Como materiales soporte inorgánicos insolubles en agua pero dispersables en agua se emplean en especial los alumosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, con preferencia en una cantidad no superior al 40 % en peso y en los productos líquidos en especial en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre ellos son preferidos los alumosilicatos sódicos cristalinos en una calidad para lavado de ropa, en especial la zeolita A, P y eventualmente X. Las cantidades próximas a los límites superiores mencionados se emplean con preferencia en los agentes sólidos, divididos en partículas. Los alumosilicatos no presentan en especial partículas de tamaño superior a 30 µm y están formados con preferencia por lo menos en un 80 % en peso por partículas de un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de fijación del calcio, que puede determinarse con arreglo a la patente alemana DE 24 12 837, se sitúa normalmente en el intervalo comprendido entre 100 y 200 mg de CaO por gramo. Los sustitutos o sustitutos parciales apropiados del alumosilicato antes mencionado son los silicatos alcalinos cristalinos, que pueden presentarse solos o en forma de mezclas con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden utilizarse en los productos de la invención en calidad de materiales de soporte tienen con preferencia una relación molar entre el óxido alcalino y el SiO_2 inferior 0,95, en especial de 1:1,1 a 1:12 y pueden presentarse en forma cristalina o amorfa. Son silicatos alcalinos preferidos los silicatos sódicos, en especial los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar Na_2O:SiO_2 de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en forma de mezcla con silicatos amorfos, se emplean con preferencia los silicatos laminares de la fórmula general $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, en la que x, también llamado módulo, es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, e "y" es un número de 0 a 20, y los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4. Los silicatos laminares cristalinos preferidos son aquellos, en los que x de la anterior fórmula general adopta un valor de 2 ó 3. Son preferidos en especial no solo los disilicatos sódicos ß sino también los δ ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$). Pueden utilizarse también en los productos de la invención los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, de la anterior fórmula general, en la que x es un número de 1,9 a 2,1. En otra forma preferida de ejecución de los productos de la

invención se emplea un silicato laminar sódico cristalino, que tiene un módulo de 2 a 3, que puede fabricarse a partir de arena y carbonato sódico (sosa). En una forma preferida de ejecución de los agentes de la invención se emplea un compuesto granulado de silicato alcalino y un carbonato alcalino, que se suministra por ejemplo con el nombre comercial de Nabion® 15. En el caso de que como sustancia soporte esté también presente un alumosilicato alcalino, en especial una zeolita, entonces el proporción ponderal entre el alumosilicato y el silicato se sitúa con preferencia entre 1:10 y 10:1, referida en cada caso a las sustancias activas anhidras. En los productos que contienen silicatos alcalinos amorfos y también cristalinos, la proporción ponderal entre el silicato alcalino amorfo y el silicato alcalino cristalino se situará con preferencia entre 1:2 y 2:1, en especial entre 1:1 y 2:1.

Las sustancias soporte estarán presentes en los detergentes o productos de limpieza de la invención con preferencia en cantidades de hasta el 60 % en peso, en especial del 5 % en peso al 40 % en peso, mientras que los desinfectantes de la invención están con preferencia libres de las sustancias soportes que solamente secuestran los componentes de la dureza del agua y están presentes con preferencia en una cantidad no superior al 20 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 5 % en peso, de sustancias secuestrantes de metales pesados, con preferencia del grupo formado por los ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos y ácidos hidroxipolifosfónicos y sus sales solubles en agua y sus mezclas.

En una forma preferida de ejecución de la invención, un producto de la invención contiene un bloque de sustancia soporte soluble en agua. Con el término “bloque de sustancia soporte” se indica que el producto no contiene más sustancias soporte que aquellas que son solubles en agua, es decir, todas las sustancias soporte presentes en el producto están incluidas en el “bloque” caracterizado de este modo, exceptuándose de todos modos las cantidades de sustancias que puedan comercialmente estar presentes como impurezas o como aditivos estabilizadores en pequeñas cantidades en los demás ingredientes de los productos. Se entiende por el término “soluble en agua” que el bloque de sustancia soporte se disuelve sin dejar residuos en la concentración que resulta de la cantidad empleada del producto que lo contiene en las condiciones habituales. Los productos de la invención contienen con preferencia por lo menos un 15 % en peso y como máximo un 55 % en peso, en especial del 25 % en peso al 50 % en peso de bloque de sustancia soporte soluble en agua. Este bloque está formado con preferencia por los componentes siguientes:

a) del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido cítrico, un citrato alcalino y/o un carbonato alcalino, que por lo menos en parte puede haberse sustituido por un hidrogenocarbonato alcalino,
b) hasta un 10 % en peso de un silicato alcalino que tiene un módulo comprendido entre 1,8 y 2,5,
c) hasta un 2 % en peso de ácido fosfónico y/o un fosfonato alcalino,
d) hasta un 50 % en peso de un fosfato alcalino y
e) hasta un 10 % en peso de un policarboxilato polímero,

dichos datos de cantidades se refieren al peso total del detergente o producto de limpieza. Esto se aplica también a todos los datos de cantidades, a menos que se indique explícitamente otra cosa.

En una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, el bloque de sustancia soporte soluble en agua contiene por lo menos 2 de los componentes b), c), d) y e) en cantidades superiores al 0 % en peso.

En lo relativo al componente a) en una forma preferida de ejecución, los productos de la invención contienen del 15 % en peso al 25 % en peso de un carbonato alcalino, que por lo menos en parte puede haberse sustituido por un hidrogenocarbonato alcalino, y hasta un 5 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 2,5 % en peso de ácido cítrico y/o un citrato alcalino. En una forma de ejecución alternativa, los productos de la invención contienen como componente a) del 5 % en peso al 25 % en peso, en especial del 5 % en peso al 15 % en peso de ácido cítrico y/o de un citrato alcalino y hasta el 5 % en peso, en especial del 1 % en peso al 5 % en peso de un carbonato alcalino, que por lo menos en parte puede haberse sustituido por un hidrogenocarbonato alcalino. Si están presentes un carbonato alcalino y también un hidrogenocarbonato alcalino, entonces el componte a) contienen un carbonato alcalino y un hidrogenocarbonato alcalino con preferencia en una proporción ponderal de 10:1 a 1:1.

En lo que respecta al componente b), en una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, estos contienen del 1 % en peso al 5 % en peso de un silicato alcalino de un módulo comprendido entre 1,8 y 2,5.

En lo que respecta al componente c), en una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, estos contienen del 0,05 % en peso al 1 % en peso de ácidos fosfónicos y/o de fosfonatos alcalinos. Se entiende por ácidos fosfónicos los ácidos alquil- o arilfosfónicos incluso eventualmente sustituidos, por ejemplo el ácido fenilfosfónico, que pueden llevar incluso varios grupos ácido fosfónico (los llamados ácidos polifosfónicos). Se eligen con preferencia entre los ácidos hidroxi- o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales alcalinas, por ejemplo el ácido dimetilaminometanodifosfónico, el ácido 3-aminopropano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, el ácido 1-amino-1-fenilmetano-difosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), el ácido amino-tris(metilenofosfónico) y los derivados acilados del ácido fosforoso, que pueden utilizarse también en cualquier mezcla.

En lo que respecta al componente d), en una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, estos contienen del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato alcalino, en especial de polifosfato trisódico. El fosfato alcalino es la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en especial sódicas y potásicas) de diversos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir entre los ácidos metafosfóricos $(HPO_3)_n$ y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de los representantes de peso molecular más elevado. Los fosfatos aúnan en sí varias ventajas: actúan como vehículos alcalinos, impiden la deposición de cal sobre las partes de las máquinas o las incrustaciones de cal en los tejidos y además contribuyen a la eficacia limpiadora. El dihidrogenofosfato sódico, NaH_2PO_4, existe en forma dihidratada (densidad: 1,91 gcm^{-3}, punto de fusión: 60ºC) y monohidratada (densidad: 2,04 gcm^{-3}). Ambas sales son polvos blancos, muy solubles en agua, que al calentar pierden el agua de cristalización y a 200ºC se convierten en el difosfato ligeramente ácido (hidrogenodifosfato disódico, $Na_2H_2P_2O_7$), a temperatura más elevada en el trimetafosfato sódico ($Na_3P_3O_9$) y en la sal de Madrell. El NaH_2PO_4 es un compuesto ácido; se forma cuando el ácido fosfórico se ajusta a pH 4,5 con hidróxido sódico y se pulveriza el material “macerado”. El dihidrogenofosfato potásico (fosfato potásico primario o monobásico, bifosfato potásico, KDP), KH_2PO_4, es una sal blanca, que tiene una densidad de 2,33 gcm^{-3}, un punto de fusión de 253ºC (se descompone forman el $(KPO_3)_x$, polifosfato potásico) y se disuelve fácilmente en agua. El hidrogenofosfato disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4, es una sal cristalina incolora, muy fácilmente soluble en agua. Existe en forma anhidra y con 2 moles de agua (densidad: 2,066 gcm^{-3}, pérdida de agua a 95ºC), 7 moles de agua (densidad: 1,68 gcm^{-3}, punto de fusión: 48ºC con pérdida de 5 H_2O) y 12 moles de agua (densidad: 1,52 gcm^{-3}, punto de fusión: 35ºC con pérdida de 5 H_2O), a partir de 100º es anhidra y si se somete a un fuerte calentamiento se convierte en el difosfato $Na_4P_2O_7$. El hidrogenofosfato disódico se obtiene por neutralización de ácido fosfórico con una solución de sosa cáustica empleando la fenolftaleína como indicador. El hidrogenofosfato dipotásico (fosfato potásico secundario o dibásico), K_2HPO_4, es una sal blanca, amorfa, que es fácilmente soluble en agua. El fosfato trisódico, fosfato sódico terciario, Na_3PO_4, forma cristales incoloros, que en forma dodecahidratada tienen una densidad de 1,62 gcm^{-3} y un punto de fusión de 73-76ºC (descomposición), en forma decahidratada (equivalente a un 19-20% de P_2O_5) tiene un punto de fusión de 100ºC y en forma anhidra (equivalente a un 39-40% de P_2O_5) tiene una densidad de 2,536 gcm^{-3}. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua dando un pH alcalino y se obtiene por concentración de una solución formada por exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato potásico terciario o tribásico), K_3PO_4, es un polvo granular, delicuescente, blanco, que tiene una densidad de 2,56 gcm^{-3}, un punto de fusión de 1340ºC y es fácilmente soluble en agua dando un pH básico. Se forma p.ej. por calentamiento de la escoria básica de Thomas con carbón y sulfato potásico. A pesar de su precio más elevado, la industria de los productos de limpieza prefiere más los fosfatos potásicos más fácilmente solubles y, por tanto, muy eficaces que los compuestos sódicos equivalentes. El difosfato tetrasódico (pirofosfato sódico), $Na_4P_2O_7$, existe en forma anhidra (densidad: 2,534 gcm^{-3}, punto de fusión: 988ºC, también se ha indicado: 880ºC) y en forma decahidratada (densidad: 1,815-1,836 gcm^{-3}, punto de fusión: 94ºC con pérdida de agua). Estas sustancias forman cristales incoloros, solubles en agua que dan pH básico. El $Na_4P_2O_7$ se forma por calentamiento del fosfato disódico a >200ºC o haciendo reaccionar el ácido fosfórico con sosa cáustica en proporción estequiométrica y deshidratando la solución por pulverización. La forma decahidratada forma complejos con sales de metales pesados y compuestos generadores de la dureza del agua y, por tanto, reduce la dureza del agua. El difosfato potásico (pirofosfato potásico), $K_4P_2O_7$, existe en forma trihidratada y es un polvo higroscópico incoloro que tiene una densidad de 2,33 gcm^{-3} y es fácilmente soluble en agua, el pH de una solución al 1 % a 25ºC se sitúa en 10,4. Por condensación del NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se forman los fosfatos sódico y potásico de peso molecular elevado, entre ellos cabe distinguir los representantes cíclicos, los metafosfatos sódico o potásico, y los tipos en forma de cadena lineal, los polifosfatos sódico o potásico. Estos últimos reciben en especial un gran número de denominaciones en el uso práctico: fosfatos de fusión o de calcinación, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Madrell. Todos los fosfatos sódicos y potásicos superiores reciben la denominación genérica de fosfatos condensados. El trifosfato pentasódico, industrialmente importante, $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato sódico), es una sal blanca, soluble en agua, no higroscópica, anhidra o que cristaliza con 6 H_2O de la fórmula general $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$, en la que n = 3. A temperatura ambiente en 100 g de agua se disuelven unos 17 g, a 60ºC unos 20 g, a 100ºC unos 32 g de la sal exenta de agua de cristalización; después de calentar la solución a 100ºC durante dos horas se forman por hidrólisis aprox. un 8% de ortofosfato y un 15% de difosfato. Para la obtención del trifosfato pentasódico se hace reaccionar el ácido fosfórico con una solución de sosa o con sosa cáustica en una proporción estequiométrica y se deshidrata la solución por atomización. De modo similar a la sal de Graham y al difosfato sódico, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (incluso los jabones cálcicos, etc.). El trifosfato pentapotásico, $K_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato potásico), se comercializa por ejemplo en forma de una solución al 50 % en peso (> 23% de P_2O_5, 25% de K_2O). Los polifosfatos potásicos se emplean en grandes cantidades en la industria de los detergentes y productos de limpieza. Existen además los tripolifosfatos sódico-potásicos, que pueden utilizarse también en el contexto de la presente invención. Estos se obtienen por ejemplo por hidrolización del trimetafosfato sódico con KOH:

$$(NaPO_3)_3 + 2\ KOH \rightarrow Na_3K_2P_3O_{10} + H_2O$$

Estos pueden utilizarse según la invención exactamente igual que el tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico o las mezclas de ambos; pueden utilizarse también según la invención las mezclas de tripolifosfato sódico y tripolifosfato sódico-potásico o las mezclas de tripolifosfato potásico y tripolifosfato sódico-potásico o las mezclas de tripolifosfato sódico y tripolifosfato potásico con tripolifosfato sódico-potásico.

En lo que respecta al componente e), en una forma preferida de ejecución de los productos de la invención, estos contienen del 1,5 % en peso al 5 % en peso de policarboxilatos poliméros, elegidos en especial entre los productos de polimerización o de copolimerización del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre ellos son preferidos los homopolímeros del ácido acrílico y entre estos son especialmente preferidos a su vez los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 5 000 D bis 15000 D (patrón de PA).

Como enzimas que pueden utilizarse en los productos se toman en consideración, aparte de las oxidasas ya mencionadas previamente, las del grupo de las proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanasas, mananasas, celulasas, hemicelulasas, xilanasas y peroxidasas así como sus mezclas, por ejemplo las proteasas del tipo BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® y/o Purafect® OxP, las amilasas del tipo Termamyl®, Amylase® LT, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, las lipasas del tipo Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®, las celulasas del tipo Celluzyme® y/o Carezyme®. Son especialmente apropiadas las sustancias activas enzimáticas obtenidas de hongos y bacterias, por ejemplo del *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* o *Pseudomonas cepacia*. Las enzimas eventualmente utilizadas pueden adsorberse sobre sustancias soporte y/o incrustarse en sustancias de tipo vaina, para protegerlas de una inactivación prematura. Los detergentes, productos de limpieza y desinfectantes de la invención contienen las enzimas con preferencia en cantidades de hasta el 10 % en peso, en especial del 0,2 % en peso al 2 % en peso, utilizándose con preferencia especial las enzimas estabilizadas contra la degradación oxidante.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el producto contiene del 5 % en peso al 50 % en peso, en especial del 8 al 30 % en peso de tensioactivo aniónico y/o no iónico, hasta el 60 % en peso, en especial del 5 al 40 % en peso de sustancia soporte (builder) y del 0,2 % en peso al 2 % en peso de enzima elegida entre las proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanasas, mananasas, celulasas, oxidasas y peroxidasas así como sus mezclas.

Para ajustar el pH deseado, que no se obtiene por sí solo con el mezclado de los demás componentes y la adición de agua, los productos de la invención podrán contener ácidos compatibles con el sistema y con el medio ambiente, en especial ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos inorgánicos, en especial ácido sulfúrico, o bases, en especial hidróxido amónico o hidróxidos alcalinos. Los productos de la invención contienen estos reguladoras con preferencia en una cantidad no superior al 20 % en peso, en especial del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los polímeros capaces de soltar la suciedad, que a menudo se llaman sustancias activas “soil release”, o que por su capacidad de dotar las superficies tratadas, por ejemplo de las fibras, para que sean repelentes de la suciedad, se denominan “soil repellents”, son por ejemplo los derivados de celulosa no iónicos o catiónicos. Pertenecen a los polímeros capaces de soltar la suciedad, en especial los polímeros activos de tipo poliéster, los copoliésteres formados a partir de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo el ácido adípico, el ácido ftálico o el ácido tereftálico, y de dioles, por ejemplo el etilenglicol o propilenglicol, y de polidioles, por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol. Pertenecen a los poliésteres capaces de soltar la suciedad, que se emplean con preferencia, aquellos compuestos que pueden obtenerse formalmente por esterificación de dos partes monómeras, de ellas el primer monómero es un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero es un diol HO-(CHR^{21}-)$_a$OH, que puede presentarse también en forma de diol polímero H-(O-(CHR^{21})$_a$)$_b$OH. En dichas fórmulas, Ph significa un resto o-, m- o p-fenileno, que puede llevar de 1 a 4 sustituyentes elegidos entre restos alquilo de 1 a 22 átomos de C, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo y sus mezclas, R^{21} significa hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 22 átomos de C y sus mezclas, “a” es un número de 2 a 6 y “b” es un número de 1 a 300. En los poliésteres que pueden obtenerse a partir de ellos, existen con preferencia no solo unidades diol monómero -O-(CHR^{21}-)$_a$O-, sino también unidades diol polímero -(O-(CHR^{21})$_a$)$_b$O-. La proporción molar entre las unidades diol monómero y las unidades diol polímeros se sitúa con preferencia entre 100:1 y 1:100, en especial entre 10:1 y 1:10. En las unidades diol polímero, el grado de polimerización “b” se situará con preferencia entre 4 y 200, en especial entre 12 y 140. El peso molecular o el peso molecular medio o el máximo de la distribución de pesos moleculares de los poliésteres preferidos capaces de soltar la suciedad se sitúa entre 250 y 100.000, en especial entre 500 y 50.000. El ácido que lleva el resto Ph se elige con preferencia entre el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, del ácido sulfoisoftálico y del ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. En el supuesto de que los grupos ácido no formen parte de los enlaces éster del polímero, entonces estarán con preferencia en forma de sal, en especial de sal alcalina o amónica. Entre ellas son especialmente preferidas las sales sódicas y potásicas. Si se desea, en el poliéster capaz de soltar la suciedad en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros ácidos, en especial no superiores al 10 % molar con respecto a la cantidad de Ph que tiene el significado recién indicado, dichos ácidos tendrán por lo menos dos grupos carboxilo. Pertenecen a ellos por ejemplo los ácidos alquileno- y alquenilenodicarboxílicos, por ejemplo el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico y el ácido sebácico. Pertenecen a los dioles HO-(CHR^{21}-)$_a$OH preferidos aquellos, en los que R^{21} significa hidrógeno y “a” es un número de 2 a 6, y aquellos, en los que “a” tiene el valor 2 y R^{11} se elige entre nitrógeno y los restos alquilo de 1 a 10 átomos de C, en especial de 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles mencionados en último lugar son especialmente preferidos los de la fórmula HO-CH_2-CHR^{11}-OH, en la que R^{11} tiene el significado recién definido. Son ejemplos de componentes diol el etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol,

1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-docecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles polímeros es especialmente preferido el polietilenglicol de un peso molecular medio entre 1000 y 6000. Si se desea, estos poliésteres pueden estar también cerrados con grupos terminales, tomándose en consideración como grupos terminales los grupos alquilo de 1 a 22 átomos de C y los ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales unidos a través de los enlaces éster pueden basarse en ácidos alquil-, alquenil- o aril-monocarboxílicos de 5 a 32 átomos de C, en especial de 5 a 18 átomos de C. Pertenecen a ellos el ácido valeriánico, el ácido caprónico, el ácido enántico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido undecanoico, el ácido undecenoico, el ácido láurico, el ácido lauroleico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido miristoleico, el ácido pentadecanoico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido petroselínico, el ácido petroselaidínico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolaidiníco, el ácido linolénico, el ácido eleoesteárico, el ácido aráquico, el ácido gadoleico, el ácido araquidónico, el ácido behénico, el ácido erúcico, el ácido brasidínico, el ácido clupanodónico, el ácido lignocérico, el ácido cerotínico, el ácido melísico, el ácido benzoico, que puede llevar de 1 a 5 sustituyentes que totalizan como máximo 25 átomos de C, en especial de 1 a 12 átomos de C, por ejemplo el ácido tert-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden basarse también en ácido hidroximonocarboxílicos de 5 a 22 átomos de C, a los que pertenecen por ejemplo el ácido hidroxivaleriánico, el ácido hidroxicaprónico, el ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación el ácido hidroxiesteárico y los ácidos o-, m- y p-hidroxibenzoicos. Los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden a su vez estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo, por consiguiente pueden estar presentes varios en un grupo terminal. El número de unidades ácido hidroximonocarboxílico en un grupo terminal, es decir, el grado de oligomerización se situará con preferencia entre 1 y 50, en especial entre 1 y 10. En una forma preferida de ejecución de la invención los polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno), cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares entre 750 y 5000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de poli(óxido de etileno) se sitúa entre 50:50 y 90:10, se emplean solos o en combinación con derivados de celulosa.

Pertenecen a los inhibidores de transferencia de color que se toman en consideración para el uso en los productos de la invención para el lavado de textiles en especial las polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles, N-óxidos polímeros, por ejemplo el poli-(N-óxido de vinilpiridina) y los copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol y eventualmente otros monómeros.

Los productos de la invención para el uso en el lavado de textiles pueden contener productos antiarrugas, porque las estructuras textiles planas, en especial de rayón, lana, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, porque las fibras individuales son sensibles a la flexión, al doblado, a la presión y al aplastamiento en sentido perpendicular a la dirección de las fibras. Entre ellos se cuentan por ejemplo los productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos o los alcoholes grasos, que en la mayoría de casos han reaccionado con óxido de etileno, o productos basados en la lecitina o en ésteres modificados de ácido fosfórico.

Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener en suspensión en el baño la suciedad arrancada de una superficie dura o en especial de las fibras textiles. Para ello son idóneos los coloides solubles en agua, por lo general de naturaleza orgánica, por ejemplo el almidón, la cola, la gelatina, las sales de ácidos etercarboxílicos o de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o las sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también idóneos para esta finalidad las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácido. Pueden utilizarse también otros derivados de almidón distintos de los ya mencionados, por ejemplo los aldehído-almidones. Son preferidos los éteres de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa (sal sódica), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, porcentajes referido al peso del producto.

Los productos pueden contener blanqueantes ópticos, entre ellos en especial los derivados de ácido diamino-estilbenodisulfónico o de sus sales con metales alcalinos. Son idóneas por ejemplo las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructuras similares, que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Pueden estar presentes además los blanqueantes ópticos del tipo difenilestirilo sustituido, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden utilizarse también mezclas de los blanqueantes ópticos recién mencionados.

En especial para el uso en procesos mecánicos de lavado y limpieza puede ser ventajoso añadir a los productos los inhibidores de espumación habituales. Como inhibidores de espumación son apropiados por ejemplo los jabones de origen natural o sintético, que tienen una parte importante de ácidos grasos C_{18}-C_{24}. Los inhibidores de espumación idóneos, que no pertenecen al grupo de los tensioactivos, son por ejemplo los organopolisiloxanos y sus mezclas con ácidos silícicos microfinos, eventualmente silanizados así como las parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácidos silícicos silanizados o las alquilenodiamidas de bis(ácido graso). Se emplean también con ventaja las mezclas de diversos inhibidores de espumación, por ejemplo las formadas por siliconas, parafinas o ceras. Los inhibidores de espumación, en especial los que contienen silicona y/o parafina, están fijados con preferencia sobre una sustancia soporte granulada, soluble o dispersable en agua. Son preferidas en especial las mezclas de parafinas y bisestearileti lenodiamida.

En los productos de la invención pueden utilizarse además las sustancias activas para impedir el empañamiento de objetos de plata, también llamados inhibidores de corrosión de la plata. Los compuestos protectores preferidos contra la corrosión de la plata son disulfuros orgánicos, fenoles bivalentes, fenoles trivalentes, triazoles eventualmente sustituidos por alquilo o por aminoalquilo, por ejemplo el benzotriazol, también las sales y/o complejos de cobalto, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio o cerio, en los que los metales citados se hallan en un estado de oxidación II, III, IV, V o VI.

Para intensificar el efecto desinfectante contra gérmenes especiales, un producto de la invención, aparte de los componentes ya mencionados previamente, puede contener las sustancias activas antimicrobianas habituales. Estos aditivos antimicrobianos estarán presentes en los productos de la invención con preferencia en cantidades no superiores al 10 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 5 % en peso.

Ejemplos

En una prueba de lavado miniaturizada se ensayan la capacidad primaria de lavado y la pérdida de fuerza de desgarro en húmedo. Se trabaja con un baño de lavado simplificado, formado por H_2O_2 y catalizador (un complejo de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano-manganeso, Mn-Me_3TACN). Se emplean soluciones de 0,35 g/l de H_2O_2 y 5 µmoles/l de Mn-Me_3TACN y en cada caso 0 g/l (V1) o 0,5 g/l (M1) de creatina en agua (dureza: 3ºdH), cuyo pH se ajusta en cada caso a 10,5 con NaOH.

Para determinar la capacidad primaria de lavado se tratan sustratos de algodón, afectados con una suciedad estandarizada de té, con las soluciones en cuestión a 20ºC durante 30 minutos. Se enjuaga el sustrato de tela tratado con agua corriente, después se seca y se determinan sus valores colorimétricos. En la tabla siguiente se indica el valor de luminosidad de las piezas de algodón sometidas al ensayo.

Para la medición de la pérdida de fuerza de desgarro en húmedo se tratan tiras de algodón de una anchura (número de hilos) definida 20 veces con las soluciones en cuestión a 60ºC durante 45 minutos cada vez. Se secan las tiras, se sumergen en una solución de humectación, después se colocan en el dinamómetro, cuyas mordazas se separan a una velocidad constante, hasta que la fuerza de tracción las rompe. Se compara la fuerza requerida para el desgarro o rotura del algodón tratado con la fuerza de rotura del algodón sin tratar y se calcula la pérdida de fuerza de desgarro en húmedo, expresada en %.

Se realizan en cada caso 5 determinaciones de la capacidad primaria de lavado y de la pérdida de fuerza de desgarro en húmedo. En la tabla siguiente se recogen los valores promedio.

	capacidad de blanqueo [valor Y]	pérdida de fuerza de desgarro en húmedo [%]
V1	57,6	88
M1	56,9	75

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de blanqueo de un material celulósico, en especial durante la fabricación de celulosa o papel o durante el lavado de textiles, en presencia de un blanqueante peroxigenado y de un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de creatina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 10ºC y 95ºC, en especial entre 20ºC y 40ºC.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se realiza a un pH entre pH 7 y pH 12, en especial entre pH 9 y pH 11.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque se emplean concentraciones de creatina de 0,001 g/l a 50 g/l, en especial de 0,01 g/l a 25 g/l.

5. Procedimiento de lavado textil según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque las concentraciones de sustancias peroxigenadas (calculadas como H_2O_2) en el baño de lavado se sitúan entre 0,001 g/l y 10 g/l, en especial entre 0,1 g/l y 1 g/l.

6. Procedimiento de lavado textil según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la concentración de complejo de metal de transición, que intensifica el blanqueo, en el baño de lavado se sitúa entre 0,1 µmoles/l y 50 µmoles/l, en especial entre 0,5 µmoles/l y 10 µmoles/l.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque no se emplea el complejo acabado de metal de transición que intensifica el blanqueo, sino que se emplean por separado uno o varios ligandos, que durante el proceso de lavado con un metal de transición pueden generar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo y el metal de transición se dosifica eventualmente por separado en forma de una sal o de un complejo que no intensifica el blanqueo o bien se incorpora el proceso como componente del agua utilizada para ello o a través del material celulósico a tratar.

8. Uso de creatina para reducir el deterioro del material celulósico con la presencia de complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo durante el tratamiento de blanqueo del material celulósico.

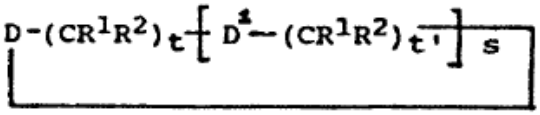
9. Detergente protector textil, que contiene un blanqueante peroxigenado, un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo o uno o varios ligandos, que durante el proceso de lavado con un metal de transición pueden generar “in situ” un complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo, y creatina.

10. Producto según la reivindicación 9, caracterizado porque es acuoso y líquido y tiene un pH entre pH 1 y pH 12, en especial entre pH 5 y pH 11.

11. Procedimiento, uso o producto según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizados porque el compuesto complejo de metal de transición que intensifica el blanqueo es un complejo metálico de la fórmula (II):

$$[L_nM_mX_p]^zY_q \quad (II)$$

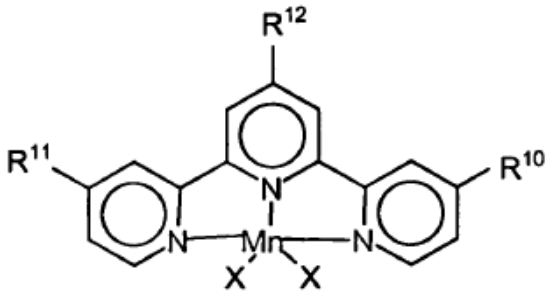
en la que M significa manganeso o hierro o mezclas de estos metales, que se pueden hallar en un estado de oxidación II, III, IV o V, o en mezclas de los mismos; n y m con independencia entre sí son número enteros entre 1 y 4; X es un grupo coordinador o de ponteado; p es un número entero entre 0 12; Y es un contraión, cuyo tipo dependerá de la carga z del complejo, que puede ser positiva, cero o negativa; q = z/[carga Y]; y L es un ligando, que tiene una molécula orgánica macrocíclica de la fórmula general:



en la que cada uno de los restos R^1 y R^2 puede ser cero, H, alquilo o arilo, eventualmente sustituido; t y t’ con independencia entre sí son el número 2 ó 3; D y D’ con independencia entre sí son N, NR, PR, O o S, en los que R significa H, alquilo o arilo, eventualmente sustituido; y s es un número entero de 2 a 5, en los que, cuando D es igual a N, uno de los compuestos heterocarbono unido al ligando es insaturado, lo cual se traduce en la aportación de un fragmento N = CR’.

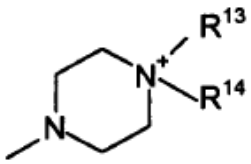
12. Procedimiento, uso o producto según la reivindicación 11, caracterizado porque el complejo se ajusta a la fórmula (I), en la que M = manganeso y L es el 1,4,7-triazaciclononano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano o el 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano.

13. Procedimiento, uso o producto según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizados porque el compuesto complejo de metal de transición intensificador del blanqueo es un complejo de manganeso de la fórmula (III):



A (III)

en la que R^{10} y R^{11} con independencia entre sí significan hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-18}, un grupo $-NR^{13}R^{14}$, un grupo $-N^{+}R^{13}R^{14}R^{15}$ o un grupo



R^{12} significa hidrógeno, -OH o un grupo alquilo C_{1-18}, R^{13}, R^{14} y R^{15} con independencia entre sí significan hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} y X significa halógeno; y A es un ligando anión que compensa la carga y que en función de su carga y del tipo y número de las demás cargas, en especial de la carga del átomo central de manganeso; también puede faltar o estar presente varias veces.