

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 719**

51 Int. Cl.:

**D06F 35/00** (2006.01)

**A47L 15/00** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

**D06F 39/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011 E 11709743 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2550389**

54 Título: **Lavadora, procedimiento, combinación de lavado textil electroquímico y bola de blanqueo electrolítico**

30 Prioridad:

**25.03.2010 EP 10157748**

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

**02.07.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GRIESBACH, ULRICH;  
MAAS, STEFFEN;  
STECKER, FLORIAN y  
FISCHER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 472 719 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

Lavadora, procedimiento, combinación de lavado textil electroquímico y bola de blanqueo electrolítico

La presente invención se refiere a una lavadora con celdas electroquímicas, a un procedimiento para la limpieza electroquímica de fibras, a detergentes para la limpieza electroquímica de fibras y a las fibras así limpiadas, al correspondiente procedimiento, a una combinación y a una bola de blanqueo electrolítico. En los últimos años, la concienciación de la población sobre la influencia del hombre sobre el medio ambiente ha crecido constantemente. La evitación de residuos dañinos, así como procedimientos para reducir y reciclar (reciclado), están en primer plano y son cada vez más importantes. Una gran parte de las emisiones del ámbito privado está ligada a la limpieza y cuidado textil, para los que se utilizan complejas mezclas de detergentes. Ya que algunos constituyentes de estos detergentes pueden tener impactos negativos a largo plazo sobre el medio ambiente, crece la demanda de detergentes que sean menos peligrosos para el medio ambiente. La reducción de los ingredientes no debería a este respecto sin embargo conducir a un rendimiento de lavado reducido. Una solución se basa en detergentes especiales para determinados colores o fibras, lo que conduce sin embargo a un número elevado de detergentes en el hogar y por tanto es poco atractivo para el usuario.

Como alternativa, puede elevarse la funcionalidad de las lavadoras.

Particularmente los compuestos activos blanqueantes representan un desafío. Los detergentes actuales contienen catalizadores de blanqueo o precursores de blanqueo y una fuente de peróxido, de modo que el blanqueador se activa solo durante el proceso de lavado.

Un desafío en la formulación de un detergente consiste en proteger a los constituyentes sensibles del detergente (por ejemplo, enzimas, perfumes) de los componentes blanqueantes.

Una posibilidad para ello consiste en proteger los constituyentes sensibles mediante encapsulación del efecto del blanqueante. Esto es especialmente difícil de diseñar en detergentes líquidos, con los que el medio de reacción agua ya está a disposición en la formulación. La separación de componentes blanqueantes y sustancias sensibles se logra aquí a menudo solo con la ayuda de depósitos de almacenamiento que presentan sistemas multicamerales de diseño costoso y poco atractivos para el usuario. También debe garantizarse que el blanqueante se forme exclusivamente durante el proceso de lavado y no ya anteriormente, ya que las sustancias activas blanqueantes como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno en las condiciones alcalinas presentes típicamente, son inestables y se descomponen con formación de gas. Además, muchos componentes blanqueantes utilizados en detergentes en polvo no son suficientemente solubles en detergentes líquidos.

Representa una posibilidad de superar las limitaciones descritas la generación *in situ* de sustancias activas blanqueantes en la lavadora. Es conocido que se forma peróxido de hidrógeno mediante electrolisis (documento US 6.387.238) y puede hacerse reaccionar con TAED (tetraacetiletilendiamina) hasta ácido peracético, como es sabido un compuesto activo blanqueante. En el documento US 2002/0.166.177, se describe una lavadora que está equipada con una unidad de producción de peróxido. En el documento EP 1.739.207, se reivindica una unidad de electrolisis para la producción *in situ* de peróxido y la aplicación al campo de los blanqueantes textiles. Se describe el uso de electrodos de diamante en celdas divididas en relación con lavados textiles en el documento JP 2003211104. Los electrodos de diamante sirven en este caso para el tratamiento electroquímico del agua de lavado al final del ciclo de lavado en el sentido de un procesamiento del efluente (degradación del COT). En otro aspecto, se forma mediante electrolisis agua ácida (anolito) y básica (catolito) para conseguir mediante un uso secuencial y repetido de estas soluciones de lavado un mejor resultado de lavado. Sin embargo, todos los sistemas se basan en una celda electrolítica dividida. Una celda electrolítica dividida requiere, además de una membrana, también recipientes y bombas adicionales para poder manejar las distintas circulaciones (anolito y catolito) separadas entre sí. Los flujos de material por permeación y electroósmosis, es decir mediante el transporte de moléculas de disolvente, que se arrastran con los iones a través de la membrana como cubierta de solvato y por un efecto de fricción, deben compensarse correspondientemente. En lugares con alta velocidad de corriente, la membrana puede erosionarse, con aparición de densidades de corriente elevadas localmente por "puntos calientes" o incluso destruirse. Un contacto directo de las membranas (flexibles) con los electrodos, particularmente el ánodo, es dañino a la larga y debe impedirse mediante medidas técnicas. Después del montaje, las membranas ya no deben secarse, ya que pueden formarse grietas, entre otras cosas. En caso de estar contenidas sales difícilmente solubles en el electrolito (agua de lavado, baño de lavado), pueden cristalizar según las circunstancias los ácidos o bases libres en la membrana, y conducir así a orificios y grietas. A causa de la creciente complejidad del sistema, crece por tanto no solo el precio de adquisición (inversión) para el usuario final, sino también los costes de mantenimiento así como el consumo de energía por las bombas, elementos y unidades de control adicionales. La realización técnica de los electrodos de difusión de gas empleados frecuentemente en el ámbito privado y la vida útil frecuentemente muy limitada de las membranas (riesgo de grietas finas, pérdida de permeoselectividad) entran en conflicto con una gran difusión del sistema. Además, los electrodos de difusión de gas utilizados frecuentemente consumen oxígeno para la generación de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el oxígeno está a disposición solo a una solubilidad limitada en el agua (especialmente a temperatura elevada) y debe suministrarse permanentemente después mediante la introducción de aire. Las soluciones de lavado que contienen tensioactivos tienden a la espumación, lo que refuerza una inyección adicional de aire y puede dañar la máquina.

- El uso de electrodos de diamante en el contexto de una activación de blanqueo se describe en cambio en el documento WO 2009/067838. Se utilizan electrodos de diamante dopados con boro habitualmente hasta ahora en el tratamiento de efluentes (degradación de COT), en el que los radicales OH agresivos, que se forman en este electrodo, atacan al material orgánico y lo oxidan hasta  $\text{CO}_2$ . Con el empleo en lavadoras textiles, ha de esperarse por ello una considerable degradación del color y las fibras.
- Básicamente, se utilizan procedimientos electroquímicos en una serie de aplicaciones. Lo más frecuentemente, son aplicaciones en que se convierten sustancias químicas individuales seleccionadas en otras. Pueden llevarse a cabo de modo electroquímico, por ejemplo, roturas de enlaces, dimerizaciones, acoplamientos y demás.
- En el ámbito del lavado textil, no se han empleado hasta ahora comercialmente procedimientos electroquímicos. Esto se basa, entre otras cosas, en que no todos los parámetros necesarios de los aparatos están investigados, hasta ahora se usaban electrodos de metales pesados que conducen siempre a una entrada de metales pesados en el baño de lavado, y en que hasta ahora no exista ninguna formulación de detergente de lavado desarrollada selectiva para dicho proceso de lavado.
- Es por tanto objetivo de la presente invención procurar un sistema para la limpieza de fibras, y particularmente de productos textiles, que satisfaga tanto los requisitos técnicos como los químicos.
- Esto se logra sorprendentemente mediante la lavadora según las reivindicaciones 1 a 4, el procedimiento según las reivindicaciones 5 a 9, el detergente según la reivindicación 10, así como las fibras según la reivindicación 11, porque se ha encontrado sorprendentemente que pueden utilizarse electrodos de diamante dopados con boro para blanqueadores textiles, aunque en estos electrodos, que encuentran uso habitualmente en el tratamiento de efluentes (degradación de COT), había que contar con una considerable degradación del color y las fibras; una preelectrolisis del agua (antes de la adición de detergente, activador de blanqueo y tejido textil) es suficiente para la activación de blanqueo, de modo que de este modo puede reducirse considerablemente el consumo de energía (10 min de preelectrolisis frente a 30-60 min de electrolisis continua durante el proceso de lavado), no debiendo exponerse además los constituyentes sensibles del detergente y la ropa innecesariamente a electrodos/radicales OH, siendo posible una integración de la celda electrolítica en el suministro externo de agua, siendo combinable la activación de blanqueo electroquímico también con detergentes líquidos, pudiendo usarse una celda no dividida de estructura sencilla y de bajo mantenimiento y por ello muy conveniente frente a celdas divididas, no siendo necesarios tampoco recipientes, bombas, membranas, etc. adicionales, pudiendo alcanzarse también buenos resultados de blanqueo a temperaturas de lavado bajas ( $< 40^\circ\text{C}$ ) y teniendo el empleo de electrodos en la lavadora ventajas higiénicas.
- Es objeto de la presente invención por lo consiguiente una lavadora según la reivindicación 1.
- Se prefiere a este respecto una lavadora en la que la intensidad de corriente aplicable se encuentre en el intervalo de 0,1 a 16 A y con especial preferencia de 0,3 a 10 A.
- Y se prefiere una lavadora en la que la intensidad de corriente se aplique durante el proceso de llenado y/o lavado.
- La intensidad de corriente puede variar a este respecto con el tiempo. Las formas de realización preferidas según la invención presentan una intensidad de corriente constante o una progresión variable de la intensidad de corriente.
- El tipo de lavadora comprende a este respecto todos las clases de lavadoras, es decir, tanto lavadoras para el hogar como lavadoras para la limpieza industrial de fibras y particularmente productos textiles. Se describen múltiples lavadoras, por ejemplo, en los documentos EP 2.098.627 y EP 2.098.628.
- Se usan en las celdas electroquímicas como materiales de electrodo, particularmente como materiales anódicos, preferiblemente materiales con los que puede alcanzarse una alta sobretensión de oxígeno, por ejemplo metales nobles como platino u óxidos metálicos como óxido de rutenio, cromo o plomo u óxidos mixtos de tipo  $\text{RuO}_x\text{TiO}_x$  o ánodos dimensionalmente estables (DSA) en sí conocidos o electrodos de diamante.
- Preferiblemente, se selecciona el electrodo del grupo compuesto por electrodo de grafito, electrodo de diamante, electrodo de acero y electrodo de platino.
- Se reivindican los electrodos de diamante. Se generan aplicando sobre un material de soporte una o varias capas de diamante. Son adecuados como posibles materiales de soporte niobio, silicio, wolframio, titanio, carburo de silicio, tantalio, grafito o portadores cerámicos como subóxido de titanio. Se prefiere sin embargo para el procedimiento según la invención un soporte de niobio, titanio o silicio, y se prefiere muy especialmente un soporte de niobio, cuando se utiliza un electrodo de diamante.
- Se prefiere como ánodo un electrodo de diamante, electrodo de diamante que puede estar dopado también con otros elementos. Se prefieren como elementos de dopado boro y nitrógeno. Se prefiere muy especialmente el procedimiento reivindicado con un electrodo de diamante dopado con boro (electrodo BDD) como ánodo.

Pueden utilizarse a este respecto para la electrolisis cualquiera de las celdas electrolíticas conocidas por el especialista de los electrodos citados, como celdas de flujo divididas o no divididas, celdas de espacio interelectródico capilar o celdas de placas apiladas. Se prefiere especialmente la celda de flujo no dividida. Para la consecución de rendimientos espaciotemporales óptimos, es ventajosa una disposición bipolar de varios electrodos.

- 5 Se ha encontrado ahora también que los electrodos de diamante se comportan de forma similar a los electrodos de metal pesado en las condiciones de lavado de fibras, y particularmente de productos textiles.

Es ventajoso en el procedimiento según la invención según la reivindicación 3 que no llegue ningún ión metálico a los electrolitos (o sea al baño de lavado) y por ello al medio ambiente, ya que con la corrosión de la capa de diamante del electrodo BDD no pueden generarse iones de metales pesados.

- 10 Pueden utilizarse electrodos de diamante que se fabrican mediante el procedimiento de CVD (deposición química de vapor). Dichos electrodos están comercialmente disponibles como, por ejemplo, en los fabricantes: Condias, Itzehoe (Alemania) o Adamant Technologies, La-Chaux-de-Fonds (Suiza).

- 15 Son también adecuados electrodos de diamante más económicos, que se han fabricado según el procedimiento de HTHP (alta temperatura y alta presión: se incorpora mecánicamente polvo de diamante industrial a la superficie de una chapa de soporte).

Pueden obtenerse comercialmente electrodos de BDD por HTHP de Pro aqua, Niklasdorf (Austria), sus propiedades se describen por A Cieciwa, R. Wüthrich y Ch. Comninellis en Electrochem. Commun. 8 (2006) 375-382.

Por el tipo de electrodo, se prefiere aquí por tanto una lavadora en la que el electrodo sea un electrodo de diamante.

- 20 Como materiales catódicos se tienen en consideración, siempre que la polaridad del electrodo no deba invertirse, por ejemplo hierro, acero, acero inoxidable o níquel, por lo demás también metales nobles como platino así como electrodos de diamante. Se usan preferiblemente sin embargo electrodos de diamante dopados con boro como cátodo.

- 25 Para el procedimiento según la invención según la reivindicación 3, el cátodo es un electrodo de diamante. Este electrodo de diamante contiene una capa de diamante aplicada sobre un material de soporte, seleccionándose el material de soporte del grupo de niobio, silicio, wolframio, titanio, carburo de silicio, tantalio, grafito o soportes cerámicos como subóxido de titanio. Se prefieren preferiblemente como material de soporte niobio o silicio. La capa de diamante sobre el soporte puede estar dopada también con otros elementos. Preferiblemente son electrodos de diamante dopados con boro o nitrógeno. Con especial preferencia, son electrodos de diamante dopados con boro.

- 30 Es muy especialmente preferida la combinación de electrodo de diamante dopado con boro como ánodo con acero como cátodo, funcionando particularmente la carcasa de acero de la lavadora como ánodo. Se usa como acero a este respecto particularmente acero inoxidable.

En otra forma de realización preferida, la lavadora comprende dos electrodos de diamante que se conectan como ánodo y cátodo.

- 35 Si el ánodo o ánodos y cátodo o cátodos son electrodos de diamante, entonces la electrolisis puede llevarse a cabo también a intervalos y eventualmente invertirse la polaridad de los electrodos (electrolisis de corta duración, proceso de lavado, electrolisis de corta duración, proceso de lavado, etc.). Es una ventaja de esta conexión por intervalos que los constituyentes sensibles del detergente se expondrían solo un corto tiempo a una posible degradación de los electrodos (principalmente por radicales OH).

- 40 Es ventajoso el procedimiento según la invención cuando la polaridad en los electrodos de diamante se invierte en el intervalo de 0,1 a 200 min o de proceso de lavado a proceso de lavado para evitar el revestimiento de electrodos (incrustación).

- 45 Los electrodos individuales tienen un tamaño determinado que tiene influencia sobre la actividad. Se prefiere una lavadora en la que el electrodo individual tenga una superficie eficaz de 0,5 a 1000 cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 1 a 500 cm<sup>2</sup> y con especial preferencia de 2 a 100 cm<sup>2</sup>. A este respecto, el tamaño de electrodo se refiere a la superficie del electrodo individual que se conecta como ánodo durante la electrolisis y se enfrenta al cátodo. Si se encuentra un ánodo entre dos cátodos, resulta el tamaño de electrodo del ánodo de la suma del lado anterior y posterior. La superficie de electrodo eficaz del electrodo individual es la superficie de electrodo del ánodo que durante la electrolisis entra en contacto con los electrolitos y está enfrentada al cátodo o cátodos. Si se conectan dos electrodos de modo que puedan funcionar alternadamente como ánodo o como cátodo, resultan valores correspondientemente duplicados para la superficie de electrodo total.
- 50

Las superficies eficaces de ánodo o ánodos y cátodo o cátodos son preferiblemente de igual tamaño, esto es especialmente preferible cuando se trata tanto en el ánodo o ánodos como en el cátodo o cátodos de electrodos de diamante. Los electrodos están dispuestos a determinada distancia entre sí. Se prefiere a este respecto una distancia de 0,1-20 mm, preferiblemente de 1-10 mm, con especial preferencia de 2-5 mm.

Una celda de electrolisis comprende un par de electrodos presentes que preferiblemente no están separados por una membrana entre sí. Para optimizar los rendimientos espaciotemporales, es ventajosa una disposición bipolar de varios electrodos. Dentro de la lavadora, se incorpora la celda a la zona inundada de la cuba de lavado, preferiblemente en el exterior del tambor de lavado. La celda puede fijarse sin embargo también a la tubería de suministro en el interior o en el exterior de la lavadora. La celda puede ser un constituyente empotrado de la lavadora o un elemento separado (por ejemplo, en el suministro de agua fría entre el grifo de agua y la lavadora o como bola de blanqueo electrolítico con alimentación de energía propia en el tambor). Uno de dichos kits de piezas que comprende una lavadora y una celda electrolítica intercalable en la alimentación de agua representa un objeto adicional de la presente invención. Otra forma de realización según la invención consiste en integrar la celda electrolítica en una circulación de agua adicional en el interior de la máquina.

Representa otro objeto de la presente invención una bola de blanqueo electrolítico que comprende una alimentación de corriente independiente de la red eléctrica, un ánodo de diamante y un cátodo, que están dispuestos de modo que los electrodos puedan entrar en contacto con los electrolitos cuando la bola de blanqueo electrolítico se encuentra durante el proceso de lavado en el tambor de lavado de una lavadora.

Para el procedimiento según la invención, se elige un electrolito que se selecciona del grupo compuesto por agua, metanol y etanol. Se prefiere especialmente agua.

En el procedimiento según la invención el valor de pH se encuentra en el intervalo de 2 a 13, preferiblemente de 3 a 12, con especial preferencia en el intervalo de 6 a 11.

La temperatura del procedimiento según la invención se encuentra en el intervalo de 10 a 95 °C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 90 °C, con especial preferencia en el intervalo de 20 a 60 °C y con muy especial preferencia en el intervalo de 25 a 40 °C, como por ejemplo 30 °C.

Se deducen otros parámetros generales de uno de dichos procedimientos, por ejemplo, del documento EP 2.088.231.

Se prefiere también un procedimiento en el que el electrodo de diamante tiene una superficie eficaz de 0,5 a 1000 cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 1 a 500 cm<sup>2</sup> y con especial preferencia de 2 a 100 cm<sup>2</sup>.

Representa una variante preferible un procedimiento en el que, además de radicales OH (o sus productos derivados como peróxido de hidrógeno y ozono), se usa al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por adyuvante de detergencia, tensioactivo y enzima para limpieza.

Estos están contenidos preferiblemente en el detergente según la invención. Se citan allí ejemplos no excluyentes de adyuvantes de detergencia, tensioactivos y enzimas.

Además, se prefiere un procedimiento que se lleva a cabo a una temperatura de hasta 60 °C, preferiblemente hasta 40 °C, con especial preferencia hasta 30 °C.

Representa un objeto adicional de la presente invención un procedimiento como se describe anteriormente con un grado de eliminación de suciedad para manchas blanqueables (por ejemplo, té) de al menos un 20 %. El grado de eliminación de suciedad se determina del siguiente modo:

La determinación se realiza manchando en primer lugar un tejido de ensayo de algodón blanco y sometiéndolo antes y después de la realización del procedimiento, o sea antes y después del lavado, a una medida de reflexión a 460 nm. La eliminación de suciedad se calcula en % a partir de los valores de remisión R antes y después de la realización del procedimiento, así como del valor de remisión de un tejido de algodón blanco de referencia según la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de eliminación de suciedad (\%)} = \frac{R(\text{después del lavado}) - R(\text{antes del lavado})}{R(\text{algodón blanco}) - R(\text{antes del lavado})} \times 100$$

Todos los lavados se llevan a cabo a este respecto dos veces y se toma entonces el valor medio. Las medidas de remisión se llevan a cabo con un espectrofotómetro de la marca Gretag Macbeth, de tipo Spectrolino, en las siguientes condiciones: ángulo de observador 10°, clase de iluminación D65, filtro de UV.

Es otro constituyente de la presente invención un detergente, particularmente un detergente completo, que contiene un activador o activadores de blanqueo y/o catalizador o catalizadores de blanqueo y menos de 1 % en masa de peróxido de hidrógeno o compuestos liberadores de peróxido de hidrógeno.

Es igualmente objeto de la presente invención un detergente líquido que contiene un activador o activadores de blanqueo y/o catalizador o catalizadores de blanqueo. El detergente líquido contiene a este respecto el activador de blanqueo en una cantidad de al menos 0,01 a 10 % en masa, preferiblemente de 0,1 a 5 % en masa, con especial preferencia de 0,5 a 3 % en masa. El activador de blanqueo se selecciona preferiblemente a este respecto de los activadores de blanqueo adecuados citados a continuación. Se prefiere especialmente el activador de blanqueo

TAED. Es otro objeto de la presente invención un predetergente (quitamanchas previo) que contiene un activador o activadores de blanqueo y/o catalizador o catalizadores de blanqueo. El predetergente contiene a este respecto el activador de blanqueo en una cantidad de al menos 0,01 a 50 % en masa, preferiblemente de 0,1 a 30 % en masa, con especial preferencia de 0,5 a 10 % en masa. El activador de blanqueo se selecciona preferiblemente a este respecto de los activadores de blanqueo adecuados citados a continuación. Se prefiere especialmente el activador de blanqueo TAED.

Son adecuados como activadores de blanqueo:

- azúcares poliacilados, por ejemplo, pentaacetilglucosa;
- ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, p-isononanoiloxibencenosulfonato de sodio o p-benzoiloxibencenosulfonato de sodio;
- ácidos aciloxibenzoicos y sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, p-nonanoiloxibenzoato de sodio o p-decanoiloxibenzoato de sodio;
- aminas *N,N*-diaciladas y *N,N,N',N'*-tetraaciladas, por ejemplo, *N,N,N',N'*-tetraacetilmetilendiamina y *N,N,N',N'*-tetraacetiletildiamina (TAED), *N,N*-diacetilanilina, *N,N*-diacetil-p-toluidina o hidantoínas 1,3-diaciladas como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína;
- *N*-alquil-*N*-sulfonilcarbonamidas, por ejemplo, *N*-metil-*N*-mesilacetamida o *N*-metil-*N*-mesilbenzamida;
- hidrazidas cíclicas *N*-aciladas, triazoles acilados o urazoles, por ejemplo, hidrazida del ácido monoacetilmaleico;
- hidroxilaminas *O,N,N*-trisustituidas, por ejemplo, *O*-benzoil-*N,N*-succinilhidroxilamina, *O*-acetil-*N,N*-succinilhidroxilamina u *O,N,N*-triacetilhidroxilamina;
- *N,N'*-diacilsulfurilamidas, por ejemplo, *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diacetilsulfurilamida o *N,N'*-dietil-*N,N'*-dipropionilsulfurilamida;
- cianuratos de triacilo, por ejemplo, cianurato de triacetilo o cianurato de tribenzoilo;
- anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido de ácido benzoico, anhídrido de ácido m-clorobenzoico o anhídrido de ácido ftálico;
- 1,3-diacil-4,5-diaciloximidazolininas, por ejemplo, 1,3-diacetil-4,5-diacetoximidazolina;
- tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo;
- 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo, 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina;
- productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetilpropilendiurea, por ejemplo, tetraacetilpropilendiurea;
- $\alpha$ -aciloxipoliacilmalonamidas, por ejemplo,  $\alpha$ -acetoxi-*N,N'*-diacetilmalonamida;
- diacildioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina;
- nitrilos de amonio, por ejemplo, hidrogenosulfato de *N*-metilmorfolinioacetónitrilo o hidrogenosulfato de trimetilamonioacetónitrilo;
- benzo-(4*H*)1,3-oxazin-4-onas con restos alquilo, por ejemplo metilo, o restos aromáticos, por ejemplo fenilo, en posición 2.

El detergente usado puede contener eventualmente también catalizadores de blanqueo. Son catalizadores de blanqueo adecuados, por ejemplo, iminas y sulfoniminas cuaternarias que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5.360.569 y EP-A 0.453.003. Son catalizadores de blanqueo especialmente eficaces complejos de manganeso que se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 94/21777. Dichos compuestos se incluyen en caso de su empleo en detergentes como máximo en cantidades de hasta 1,5 % en peso, particularmente hasta 0,5 % en peso. Se citan otros catalizadores metálicos adecuados, por ejemplo, en Angew. Chem. 2006, 118, 212-229.

Para una mejor conductividad del electrolito básico, pueden añadirse sales conductoras durante el procedimiento y lo más convenientemente como constituyente del detergente. Pueden utilizarse como sales conductoras, por ejemplo, sales de amonio cuaternarias, preferiblemente biscoaternarias. Se prefieren especialmente las sales conductoras seleccionadas del grupo de sales de tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc. -metilendiamonio sustituidas con bis-*N,N'*-(trialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>) como fosfato o hidróxido de hexametilénbis(dibutiletamonio). Se prefiere muy especialmente utilizar fosfato o hidróxido de hexametilénbis(dibutiletamonio) como sal conductora. Eventualmente, se añaden al electrolito, preferiblemente mediante adición al detergente según la invención, también aditivos determinados como EDTA o trietanolamina para evitar la deposición catódica de hierro, que tendría un efecto perjudicial sobre la alta sobretensión de hidrógeno pretendida del cátodo. Como inhibidores de la corrosión del ánodo, pueden añadirse boratos como diborato de disodio o ácido ortobórico.

#### Adyuvantes de detergencia

Son adyuvantes de detergencia inorgánicos (A') adecuados sobre todo aluminosilicatos cristalinos o amorfos con propiedades de intercambio iónico como particularmente zeolitas. Son adecuados distintos tipos de zeolitas, particularmente las zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma de Na o en formas en que se intercambia parcialmente el Na por otros cationes como Li, K, Ca, Mg o amonio. Se describen zeolitas adecuadas, por ejemplo, en los documentos EP-A 0.038.591, EP-A 0.021.491, EP-A 0.087.035, US-A 4.604.224, GB-A 2.013.259, EP-A 0.522.726, EP-A 0.384.070 y WO-A 94/24251.

Son silicatos cristalinos (A') adecuados, por ejemplo, disilicatos o filosilicatos, por ejemplo, SKS-6 (fabricante: Hoechst). Los silicatos pueden utilizarse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, preferiblemente como silicatos de Na, Li y Mg.

5 Son igualmente utilizables silicatos amorfos como, por ejemplo, metasilicato de sodio que presente una estructura polimérica, o Britesil® H20 (fabricante: Akzo).

Son sustancias adyuvantes de detergencia inorgánicas adecuadas basadas en carbonato los carbonatos e hidrogenocarbonatos. Estos pueden utilizarse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio. Preferiblemente, se utilizan carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, Li y Mg, particularmente carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio.

10 Son fosfatos habituales como adyuvantes de detergencia inorgánicos los polifosfatos como, por ejemplo, trifosfato de pentasodio.

15 Los componentes citados (A') pueden utilizarse individualmente o en mezclas entre sí. Son de especial interés como componentes adyuvantes de detergencia inorgánicos una mezcla de aluminosilicatos y carbonatos, particularmente de zeolitas, sobre todo de zeolita A, y carbonatos de metal alcalino, sobre todo carbonato de sodio, en relaciones en peso de 98:2 a 20:80, particularmente de 85:15 a 40:60. Además de esta mezcla, pueden presentarse también otros componentes (A').

20 En una forma de realización preferida, el detergente contiene 0,1 a 20 % en peso, particularmente de 1 a 12 % en peso, de coadyuvante de detergencia orgánico (B') en forma de ácidos carboxílicos oligoméricos o poliméricos de bajo peso molecular, particularmente poli(ácidos carboxílicos) o ácidos fosfónicos o sus sales, particularmente sales de Na o K.

Son ácidos carboxílicos o ácidos fosfónicos de bajo peso molecular adecuados para (B') por ejemplo:

ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquil- y alqueniilsuccínicos con restos alquilo o alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>;

25 ácidos hidroxicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> como, por ejemplo, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácidos sacarosamono-, -di- y -tricarboxílicos;

ácidos aminopolicarboxílicos como, por ejemplo, ácido nitriloacético, ácido β-alanindiácético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido serindiácético, ácido isoserindiácético, ácido metilglicidindiácético y diaminotriacetatos de alquiletileno;

30 sales de ácidos fosfónicos como, por ejemplo, ácido hidroxietanodifosfónico.

Son ácidos carboxílicos oligoméricos o poliméricos adecuados para (B') por ejemplo:

ácidos oligomaleicos como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 451.508 y EP-A 396.303;

co- y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> insaturados, pudiendo polimerizarse como comonómeros monómeros monoetilénicamente insaturados

35 del grupo (i) en cantidades de hasta 95 % en peso,

del grupo (ii) en cantidades de hasta 60 % en peso, y

del grupo (iii) en cantidades de hasta 20 % en peso.

Son adecuados en este sentido como ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> insaturados, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Se prefiere el ácido maleico.

40 El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético. Se prefieren utilizar del grupo (i) ácido acrílico y ácido metacrílico.

45 El grupo (ii) comprende olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> monoetilénicamente insaturadas, vinilalquiléteres con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, estireno, vinilésteres de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Se prefieren utilizar del grupo (ii) olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, vinilalquiléteres con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas de aminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, N-vinilformamida y vinilimidazol.

En caso de que los polímeros del grupo (ii) contengan viniléster polimerizado, estos pueden presentar también unidades estructurales parcial o totalmente hidrolizadas hasta vinilalcohol. Son conocidos copolímeros y terpolímeros adecuados, por ejemplo, por los documentos US-A 3.887.806 así como DE-A 4.313.909.

Son adecuados como copolímeros de ácidos dicarboxílicos para (B'), preferiblemente:

- 5 copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en relación en peso de 10:90 a 95:5, con especial preferencia aquellos con relación en peso de 30:70 a 90:10 con masas molares de 100.000 a 150.000;

terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en relación en peso de 10 (ácido maleico):90 (ácido acrílico+éster vinílico) a 95 (ácido maleico):10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la relación en peso de ácido acrílico a viniléster en el intervalo de 30:70 a 70:30;

- 10 copolímeros de ácido maleico con olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> en relación molar de 40:60 a 80:20, prefiriéndose especialmente copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobuteno en relación molar de 50:50.

Son igualmente adecuados como (B') polímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados sobre carbohidratos de bajo peso molecular o carbohidratos hidrogenados, véanse los documentos US-A 5.227.446, DE-A 4.415.623 y DE-A 4.313.909.

- 15 Son ácidos carboxílicos insaturados adecuados en este sentido, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético, así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico que se injertan en cantidades de 40 a 95 % en peso, referida al componente a injertar.

- 20 Para la modificación, pueden presentarse polimerizados adicionalmente hasta un 30 % en peso, referido al componente a injertar, otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros modificadores adecuados son los monómeros citados anteriormente de los grupos (ii) y (iii).

- 25 Son adecuados como bases de injerto polisacáridos degradados como, por ejemplo, almidones con degradación ácida o enzimática, inulina o celulosa, hidrolizados de proteína y polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o hidrogenados aminados) como, por ejemplo, manita, sorbita, aminosorbita y *N*-alquilglucamina, así como polialquilenglicoles con masas molares de hasta Mw = 5.000 como, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno u óxido de etileno/óxido de butileno u óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcoxlados mono- o polihidroxílicos, véase el documento US-A 5.756.456.

- 30 Preferiblemente, se utilizan de este grupo almidones degradados injertados o degradados reducidos y poli(óxidos de etileno) injertados, utilizándose de 20 a 80 % en peso de monómeros, referido al componente de injerto, en la polimerización de injerto. Para injerto, se utiliza preferiblemente una mezcla de ácido maleico y ácido acrílico en relación en peso de 90:10 a 10:90.

- 35 Se describen ácidos poligioxílicos adecuados como (B'), por ejemplo, en los documentos EP-B 001.004, US-A 5.399.286, DE-A 4.106.355 y EP-A 0.656.914. Los grupos terminales de los ácidos poligioxílicos pueden presentar distintas estructuras.

Son conocidos poli(ácidos amidocarboxílicos) y poli(ácidos amidocarboxílicos) modificados adecuados como (B'), por ejemplo, por los documentos EP-A 454.126, EP-B 511.037, WO-A 94/01486 y EP-A 581.452.

- 40 Se usan también como (B'), particularmente, poli(ácidos aspárticos) o cocondensados de ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> y/o mono- o diaminas C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>. Se utilizan con especial preferencia poli(ácidos aspárticos) modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> o mono- o diaminas C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> fabricados en ácidos que contienen fósforo.

- 45 Son conocidos productos de condensación de ácido cítrico con ácidos hidroxicarboxílicos o compuestos polihidroxílicos adecuados como (B'), por ejemplo, por los documentos WO-A 93/22362 y WO-A 92/16493. Dichos condensados que contienen grupos carboxilo tienen habitualmente masas molares de hasta 10.000, preferiblemente hasta 5.000.

Son adecuados como (B') además ácido etilendiaminodisuccínico, ácido oxidisuccínico, aminopolicarboxilatos, aminopolialquilenfosfonatos y poliglutamatos.

Además, pueden usarse adicionalmente para (B') almidones oxidados como coadyuvantes de detergencia orgánicos.

- 50 Tensioactivos

Son tensioactivos aniónicos (C) adecuados, por ejemplo, sulfatos de alcohol graso de alcoholes grasos de 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono, por ejemplo, sulfatos de alcohol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>, sulfatos de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfato de estearilo y sulfato de alcohol graso de sebo.

5 Son otros tensioactivos aniónicos adecuados alcanosulfonatos como alcanosulfonatos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, así como jabones como, por ejemplo, las sales de Na y K de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>.

Son otros tensioactivos aniónicos adecuados alquilbencenosulfonatos (LAS) y alquiltoluenosulfonatos lineales C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>.

10 Son además adecuados como tensioactivos aniónicos (C) también olefin C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-sulfonatos y disulfonatos, que pueden representar también mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos o -disulfonatos, alquilestersulfonatos, poli(ácidos carboxílicos) sulfonados, alquiglicerinsulfonatos, glicerinestersulfonatos de ácido graso, alquilfenolpoliglicoletersulfatos, sulfatos de parafina con aprox. 20 a aprox. 50 átomos de C (basados en parafina o mezclas de parafinas obtenidas de fuentes naturales), alquilfosfatos, acilsetionatos, acilauratos, acilmetiltauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alqueniilsuccínicos o sus semiésteres o semiamidas, ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, acilsarcosinatos, alquilpoliglucósidos sulfatados, alquilpoliglucolcarboxilatos, así como hidroxialquilsarcosinatos.

15 Los tensioactivos aniónicos se añaden al agente de tratamiento de fibras y productos textiles preferiblemente en forma de sales. Son cationes adecuados en estas sales iones de metales alcalinos como sodio, potasio y litio y sales de amonio como, por ejemplo, sales de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

20 El componente (C) se presenta en el agente de tratamiento de fibras y productos textiles preferiblemente en una cantidad de 3 a 30 % en peso, particularmente de 5 a 20 % en peso. Si se usan conjuntamente alquilbencenosulfonatos lineales (LAS) C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, se emplean estos habitualmente en una cantidad de hasta 25 % en peso, particularmente hasta 20 % en peso. Puede utilizarse solo una sola clase de tensioactivos aniónicos, por ejemplo solo sulfatos de alcohol graso o solo alquilbencenosulfonatos, pero pueden usarse también mezclas de distintas clases, por ejemplo, una mezcla de sulfatos de alcohol graso y alquilbencenosulfonatos. Dentro de las clases individuales de tensioactivos aniónicos, pueden emplearse también mezclas de distintas especies. Ha de citarse otra clase de tensioactivos adecuados, los tensioactivos no iónicos D, particularmente alquilfenolalcoxilatos como alquilfenoletoxilatos con cadenas alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> y 5 a 30 mol de unidades de óxido de alquileo.

30 Son otra clase de tensioactivos no iónicos los alquilpoliglucósidos o hidroxialquilpoliglucósidos de 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono en la cadena alquilo. Estos compuestos contienen la mayoría de veces de 1 a 20, preferiblemente de 1,1 a 5, unidades de glucósido. Son otra clase de tensioactivos no iónicos las *N*-alquilglucamidas de cadenas alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>. Dichos compuestos se obtienen, por ejemplo, mediante la acilación de azúcares aminados reductores con los correspondientes derivados de ácido carboxílico de cadena larga.

35 Son además adecuados como tensioactivos no iónicos (D) copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno (marcas Pluronic® y Tetronic® de BASF), derivados de polihidroxiácidos grasos o polialcoxiácidos grasos como amidas de polihidroxiácidos grasos, amidas de *N*-alcoxi-, o *N*-ariloxipolihidroxiácidos grasos, etoxilatos de amidas de ácido graso, particularmente de grupo terminal cerrado, así como alcanolamidalcóxilatos de ácidos grasos.

40 El componente (D) se presenta en el agente de tratamiento de fibras y productos textiles según la invención preferiblemente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, particularmente de 3 a 12 % en peso. Puede utilizarse solo una clase de tensioactivos no iónicos, particularmente solo alcoholes alcóxilados C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, pero pueden usarse también mezclas de distintas clases. Dentro de las clases individuales de tensioactivos no iónicos, pueden emplearse también mezclas de distintas especies.

45 Ya que el equilibrio entre las clases de tensioactivos citados es importante para la eficacia de los agentes de tratamiento de fibras y productos textiles según la invención, los tensioactivos aniónicos (C) y tensioactivos no iónicos (D) se encuentran preferiblemente en relación en peso de 95:5 a 20:80, particularmente de 80:20 a 50:50. En este sentido, han de considerarse también los constituyentes tensioactivos de la mezcla tensioactiva según la invención.

Además, pueden estar también contenidos tensioactivos catiónicos (E) en los agentes de tratamiento de fibras y productos textiles según la invención.

50 Son adecuados como tensioactivos catiónicos, por ejemplo, compuestos tensioactivos que contienen grupos amonio como, por ejemplo, halogenuros de alquildimetilamonio y compuestos de fórmula general



en la que los restos R a R''' representan restos alquilo, arilo, grupos alquilalcoxilo, arilalcoxilo, hidroxialquil(alcoxilo), hidroxiaril(alcoxilo) y X es un anión adecuado.

Los agentes de tratamiento de fibras y productos textiles pueden contener eventualmente también tensioactivos anfólicos (F) como, por ejemplo, derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias que en una de las cadenas laterales contienen un grupo aniónico, óxidos de alquildimetilamina u óxidos de alquilmetilamina o alcoximetilamina.

5 Los componentes (E) y (F) pueden estar contenidos hasta un 25 %, preferiblemente 3-15 %, en el agente de tratamiento de fibras y productos textiles.

#### Enzimas

10 En otra forma de realización preferida, el agente de tratamiento de fibras y productos textiles contiene adicionalmente de 0,05 a 4 % en peso de enzima (J). Preferiblemente, las enzimas utilizadas en los agentes de tratamiento de fibras y productos textiles son proteasas, amilasas, lipasas y celulasas. Pueden añadirse preferiblemente cantidades de las enzimas de 0,1-1,5 % en peso, con particular preferencia de 0,2 a 1,0 % en peso, de la enzima lista para usar. Son proteasas adecuadas, por ejemplo, savinasa y esperasa (fabricante: Novo Nordisk). Es una lipasa adecuada, por ejemplo, lipolasa (fabricante: Novo Nordisk). Es una celulasa adecuada, por ejemplo, Celluzym (fabricante: Novo Nordisk). Es también posible el uso de peroxidases para la activación del sistema de blanqueo. Pueden utilizarse enzimas individuales o una combinación de distintas enzimas. 15 Eventualmente, la formulación de detergente textil según la invención puede contener también estabilizadores enzimáticos, por ejemplo, propionato de calcio, formiato de sodio o ácidos bóricos o sus sales, y/o inhibidores de la oxidación.

20 Representa otro objeto de la presente invención una fibra tratada según el procedimiento reivindicado o puesta en contacto con un detergente. En las fibras, puede tratarse tanto de fibras naturales como sintéticas. Son ejemplos no excluyentes de fibras naturales: fibras de algodón, lana, lino y viscosa. Son ejemplos de fibras sintéticas no excluyentes: fibras de polipropeno, poliamida, poliéster, nailon, perlón, Teflon® y Lycra®.

Las fibras son preferiblemente tejidas, de punto, hiladas, entrelazadas, anudadas o al bolillo.

La presente invención se ilustra detalladamente a continuación mediante los ejemplos no limitantes del objeto de la invención:

#### Ejemplos

##### Configuración del ensayo

30 Recipiente de doble camisa de 1000 ml de vidrio con agitador mecánico (motor agitador IKA con agitador de vidrio y paleta móvil de mezclado de PTFE) y circulación de líquido (bomba magnética Iwaki MD6-230GS01, 80-90 l/h) y una celda electrolítica con electrodos de diamante dopados con boro (Adamant miniDiaCell, diamante de silicio, superficie de electrodo 12,5 cm<sup>2</sup>). Se introdujeron los tejidos de ensayo al inicio del ensayo en el recipiente de doble camisa.

Fig. 1: Representación esquemática del aparato de ensayo

35 Para valorar los resultados de los blanqueadores electroquímicos, se llevaron a cabo ensayos de referencia con un sistema comparativo de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y tetraacetilendiamina (TAED) sin electrolisis. Los intervalos de concentración elegidos corresponden a los de detergentes comerciales, en los que la TAED encuentra actualmente una extensa aplicación. Sirve como sistema de referencia una mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TAED en relación 4:1 (mmol/l). Para los ensayos de referencia, se prepararon soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TEAD en agua totalmente desmineralizada y se bombearon a 40 °C sin electrolisis. Después de 30 minutos, se extrajeron las muestras de tela, se enjuagaron concienzudamente con agua totalmente desmineralizada, se secaron con exclusión de luz y se midieron los valores de remisión como medida de la eliminación de suciedad. El líquido de lavado del ensayo de referencia R3 tiene la siguiente composición: 700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>, 0,32 g de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua), 0,16 g de TAED (4:1 mmol/l). El líquido de lavado para los ensayos con electrolisis activa tiene típicamente la siguiente composición: 700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>, 0,16 g de TAED. Se ensayó la posibilidad de combinación del procedimiento según la invención con 45 detergentes comerciales, por ejemplo, mediante las siguientes formulaciones estándares (wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V.):

- ECE98
- AATCC1993

50 Estos detergentes ejemplares se dosificaron en agua totalmente desmineralizada como sigue: 4,8 g/l de detergente, 0,67 g/l de percarbonato de sodio, 0,15 g/l de TAED. El volumen total de la solución de lavado asciende, a menos que se indique otra cosa, a 300 ml.

Se determinó la eliminación de suciedad sometiendo los tejidos de ensayos antes y después del lavado a una medida de reflexión a 460 nm. Se calculó la eliminación de suciedad y color a partir de los valores de remisión de R

antes y después del lavado, así como del valor de remisión de un tejido de algodón blanco de referencia en % según la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de eliminación de suciedad (\%)} = \frac{R (\text{después del lavado}) - R (\text{antes del lavado})}{R (\text{algodón blanco}) - R (\text{antes del lavado})} \times 100$$

5 Todos los lavados se llevaron a cabo por duplicado. Los valores indicados en los resultados de lavado de las tablas para la eliminación de suciedad corresponden a la media de los valores de medida obtenidos en las mismas condiciones. Las medidas de remisión se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de la marca Gretag Macbeth, de tipo Spectrolino, en las siguientes condiciones: ángulo del observador 10 °, clase de luz D65, filtro UV.

Ejemplo de referencia 1 y ejemplo 1

10 El ejemplo de referencia R1 describe la eliminación de suciedad que se consigue solo mediante la solución de lavado (700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>). Este ensayo representa una referencia para la determinación de la eliminación de suciedad conseguida. El ejemplo 1 describe el efecto blanqueante que se consigue mediante electrolisis de la solución de lavado (700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>) en electrodos de diamante dopados con boro sin la adición de un activador de blanqueo o precursor de blanqueo como, por ejemplo, TAED. Con respecto al ensayo de referencia R1, se observa un aumento significativo de la eliminación de suciedad.

Tabla 1: Eliminación de suciedad por ejemplo en los tejidos de ensayo EMPA 167 (té sobre algodón).

Ejemplo	Duración de electrolisis	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm) durante 30 min
R1	- <sup>a</sup>	12
1	30 min <sup>b</sup>	26

<sup>a</sup>: 700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>  
<sup>b</sup>: 30 min de electrolisis a 1,2 A (700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>).

Ejemplos 2 a 6:

20 Los ejemplos 2 a 6 muestran la eliminación de suciedad (tejidos de ensayo EMPA 167, té sobre algodón) que se consigue dependiendo de la intensidad de corriente usando el procedimiento según la invención en presencia del activador de blanqueo TAED.

Tabla 2: Influencia de la intensidad de corriente sobre la eliminación de suciedad (té sobre algodón, EMPA 167).

Ejemplo	Intensidad de corriente	Eliminación de suciedad en % a 40 °C <sup>a</sup> (medida de remisión a 460 nm) con duración de electrolisis de 30 min
2	0,06 A	29
3	0,12 A	47
4	0,6 A	49
5	1,2 A	59
6	6,0 A	67

<sup>a</sup>: El electrolito usado (líquido de lavado) tiene típicamente la siguiente composición: 700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>, 0,16 g de TAED

25 Los resultados reflejan la influencia de la intensidad de corriente sobre la eliminación de suciedad. Se ha encontrado, que al aumentar la intensidad de corriente, aumenta la eliminación de suciedad conseguida.

Ejemplos de referencia R2 a R4:

Los ejemplos de referencia R2 a R4 representan los resultados del blanqueo con un sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TAED de distinta composición. Así, la solución de lavado con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TAED en relación de concentración 4:1 (mmol/l) corresponde a una composición utilizada frecuentemente en detergentes en polvo comerciales.

5 Tabla 3: Influencia de la composición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TAED sobre la eliminación de suciedad por ejemplo en tejidos de ensayo EMPA 167 (té sobre algodón)

Ejemplo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TAED (mol/l)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm) con duración de electrolisis de 30 min
R2	8/1	72
R3	4/1	64
R4	4/0,5	59

10 Como era de esperar, se ha encontrado que, mediante el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 8/1 (R2), se obtiene una eliminación de suciedad más fuerte, ya que se favorece la formación de ácido peracético a partir de TAED. Igualmente, se ha encontrado que el grado de eliminación de suciedad depende igualmente de la cantidad de TAED disponible. Así, una reducción de la concentración de TAED a la mitad, de 4/1 (R3) a 4/0,5 (R4) conduce a una reducción de la eliminación de suciedad de 64 a 59 %. Una comparación de la eliminación de suciedad mediante activación de blanqueo electroquímico con los resultados de los ensayos de referencia muestra que, mediante el procedimiento electroquímico, puede conseguirse una eliminación de suciedad comparable a la del sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TAED 4:1 (mmol/l) (aprox. 60 % de eliminación de suciedad después de 30 minutos a 40 °C, véase el Ej. 5).

Ejemplos 7 y 8:

Los ejemplos 7 y 8 describen la diferencia entre la disociación secuencial de ambas etapas (Ej. 7) y la simultaneidad de electrolisis y proceso de limpieza (Ej. 8) sobre el resultado de eliminación de suciedad.

20 Tabla 4: Influencia de la duración de la electrolisis sobre la eliminación de suciedad (tejidos de ensayo EM-PA 167)

Ejemplo	Preelectrolisis (min)/ electrolisis (min)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm) durante 30 min después de TAED
7	10/0	46
8	10/30	61

25 Por defecto, se pasó durante toda la duración del ensayo la solución de lavado por los electrodos a 1,2 A y se consiguió una muy buena eliminación de suciedad (Ej. 5). Sorprendentemente, se consiguió igualmente una muy buena eliminación de suciedad cuando la solución de lavado se bombeó durante 10 minutos a 1,2 A antes de la adición de TAED y tejidos de ensayo. Después de desconectar la fuente de corriente, se añadieron TAED y tejidos de ensayo y se bombeó durante 30 minutos sin más entrada de corriente (Ej. 7). Este efecto es muy ventajoso, ya que puede alcanzarse una muy buena eliminación de suciedad con una entrada de corriente muy baja. La eliminación de suciedad puede aumentar un 61 % cuando la solución de lavado se bombea durante 10 minutos a 1,2 A antes de la adición de TAED y tejidos de ensayo y se continúa la electrolisis después de la adición de TAED y tejidos de ensayo durante 30 minutos (Ej. 8).

Ejemplos 9 a 12 y ejemplos de referencia R5 y R6:

35 Los ejemplos 9 a 12, así como los ejemplos de referencia R5 y R6, describen el tratamiento de distintos tipos de suciedades con el procedimiento según la invención para activación de blanqueo electroquímico. Los resultados muestran que la eliminación de suciedad conseguida es pronunciadamente distinta frente a distintas manchas según lo esperado. Los ejemplos comparativos R5 y R6 describen respectivamente el efecto de lavado puro en ausencia de TAED y sin electrolisis. Por lo tanto, se consigue una buena eliminación de suciedad mediante el procedimiento según la invención tanto frente a vino tinto (Ej. 9 y 10) como frente a zumo de arándanos (Ej. 11 y 12).

Tabla 5: Eliminación de suciedad por ejemplo de tejidos de ensayo EMPA 114 (vino tinto sobre algodón)

Ejemplo	Intensidad de corriente (A)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm), duración del ensayo desde la adición de TAED o tejidos de ensayo: 30 min
9	1,2 <sup>a</sup>	55
10	1,2 <sup>b</sup>	64
R5	- <sup>c</sup>	39

<sup>a</sup>: 30 min de electrolisis a 1,2 A sin adición de TAED  
<sup>b</sup>: 10 min de preelectrolisis a 1,2 A, después adición de TAED (1 mmol/l ref. al volumen total de la solución de lavado), 30 min de bombeo sin más electrolisis a 40 °C  
<sup>c</sup>: 30 min de bombeo a 40 °C sin electrolisis (700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>)

Tabla 6: Eliminación de suciedad por ejemplo en tejidos de ensayo WFK 10WB (arándanos sobre algodón)

Ejemplo	Intensidad de corriente (A)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm), duración del ensayo desde la adición de TAED o tejidos de ensayo: 30 min
11	1,2 <sup>a</sup>	84
12	1,2 <sup>b</sup>	83
R6	- <sup>c</sup>	53

<sup>a</sup>: 30 min de electrolisis a 1,2 A sin adición de TAED  
<sup>b</sup>: 10 min de preelectrolisis a 1,2 A, después adición de TAED (1 mmol/l ref. al volumen total de la solución de lavado), 30 min de bombeo sin más electrolisis a 40 °C  
<sup>c</sup>: 30 min de bombeo a 40 °C sin electrolisis (700 g de agua totalmente desmineralizada, 10 g de NaHCO<sub>3</sub>)

5

Ejemplos 13 a 26 y ejemplos de referencia R7 a R20

Los ejemplos 13-26, así como los ejemplos de referencia R7-R20, describen el tratamiento de distintos colores textiles con el procedimiento según la invención para activación de blanqueo electroquímico. Para ello, se electrolizó una solución de 15,4 g de hidrogenocarbonato de sodio en 1084 g de agua totalmente desmineralizada durante 10 minutos a 40 °C y a 1,2 A. A continuación, se añadieron 0,25 g de TAED y los medidores de color y se bombeó sin corriente durante 45 minutos. Después de cada proceso de lavado, se enjuagaron los medidores de color brevemente con agua totalmente desmineralizada y, después de respectivamente 5 ciclos de lavado, se sometieron a una medida de remisión a 460 nm para determinar el grado de eliminación del color. En total, se llevaron a cabo 15 ciclos de lavado (3 x 5) por medidor de color. Como se muestra en la Tabla 7, sorprendentemente no se detecta mediante el procedimiento según la invención en el marco de la exactitud de medida ninguna degradación del color significativa. Representa una excepción el tejido coloreado con negro de azufre 1 (AISE-1) (Ejemplo 13), que ya en un baño de lavado sin blanqueador y sin electrolisis tiende a la decoloración o aclaramiento del colorante.

10

15

Tabla 7: Análisis de la degradación del color mediante el procedimiento según la invención y según medidores de color seleccionados después de 15 ciclos de lavado

Ejemplo	Medidor de color	5 ciclos de lavado	Eliminación del color en %	
			10 ciclos de lavado	15 ciclos de lavado
13	AISE-1	3 %	7 %	13 %
14	AISE-3	-3 %	-3 %	-3 %
15	AISE-5	-4 %	- 5%	- 5%
16	AISE-8	-1 %	-1 %	- 1%
17	AISE-16	-1 %	-1 %	- 1%
18	AISE-20	1 %	1 %	3 %
19	AISE-21	0 %	0 %	1 %
20	AISE-22	1 %	2%	3 %
21	AISE-24	-22 %	-20 %	-17 %
22	AISE-26	3 %	3 %	5 %
23	AISE-27	-1 %	0 %	0 %
24	AISE-29	0 %	0 %	0 %
25	AISE-33	0 %	0 %	0 %
26	AISE-39	0 %	0 %	0 %

5 Se compararon los resultados del procedimiento según la invención con un sistema de referencia simplificado. Para los análisis de la eliminación del color de colores textiles seleccionados, se agitaron para ello los medidores de color en un sistema de 15,4 g de hidrogenocarbonato de sodio, 1085 g de agua totalmente desmineralizada, 0,25 g de TAED y 0,44 g de solución de peróxido de hidrógeno (30 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua) durante 45 minutos a 40 °C. Los resultados de los ensayos de referencia se resumen en la Tabla 8. También aquí es detectable, como se describe anteriormente en el caso del medidor de color coloreado con negro de azufre 1 (AISE-1), una transformación muy fuerte (R7). La comparación del resto de datos muestra que el sistema de referencia conduce en general a una degradación del color más fuertemente pronunciada que el procedimiento según la invención.

Tabla 8: Análisis de la degradación del color mediante un sistema de referencia según medidores de color seleccionados después de 15 ciclos de lavado

Ejemplo	Medidor de color	5 ciclos de lavado	Eliminación del color en %	
			10 ciclos de lavado	15 ciclos de lavado
R7	AISE-1	9 %	21 %	32 %
R8	AISE-3	-4 %	-4 %	-4 %
R9	AISE-5	-4 %	-5 %	-6 %
R10	AISE-8	-1 %	-1 %	-1 %
R11	AISE-16	-1 %	-1 %	-1 %
R12	AISE-20	3 %	5 %	8 %
R13	AISE-21	1 %	2 %	3 %
R14	AISE-22	3 %	7 %	11 %

			Eliminación del color en %	
R15	AISE-24	-26 %	-23 %	-22 %
R16	AISE-26	4 %	6 %	8 %
R17	AISE-27	-1 %	0 %	0 %
R18	AISE-29	0 %	1 %	1 %
R19	AISE-33	0 %	0 %	0 %
R20	AISE-39	0 %	0 %	0 %

Ejemplos de referencia R21 a R24

5 Los ejemplos de referencia 21 a 24 muestran la eliminación de suciedad (tejidos de ensayo EMPA 167, té sobre algodón) que se alcanza mediante las formulaciones de detergente en presencia o ausencia de percarbonato de sodio y TAED a 40 °C durante 30 min. La eliminación de suciedad en ausencia de percarbonato de sodio y TAED muestra por tanto el efecto de lavado puro, que no se atribuye a procesos de blanqueo químicos (ejemplos de referencia 21 y 23).

Tabla 9: Influencia de la composición de detergente sobre la eliminación de suciedad (té sobre algodón, EMPA 167, 40 °C).

Ejemplo	Intensidad de corriente	Eliminación de suciedad en % a 40 °C <sup>a</sup> (medida de remisión a 460 nm), duración del ensayo desde la adición de TAED o tejidos de ensayo: 30 min
R21	-	29 <sup>a</sup>
R22	-	51 <sup>b</sup>
R23	-	33 <sup>c</sup>
R24		50 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada  
<sup>b</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada, percarbonato de potasio, TAED  
<sup>c</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada  
<sup>d</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada, percarbonato de potasio, TAED

10

Ejemplos 27 a 30

15 Los ejemplos 27 a 30 describen el resultado de la disociación secuencial de ambas etapas (electrolisis y proceso de limpieza) sobre el resultado de la eliminación de suciedad. En los ejemplos 27 y 29, se sometió la solución del detergente respectivo a una preelectrolisis de 10 minutos antes de la adición de muestras textiles. Se muestra que la eliminación de suciedad de las soluciones de detergente puras no se influye significativamente por la preelectrolisis (véanse los ejemplos de referencia R12 y R23). En los ejemplos 28 y 30, se añadieron tanto las muestras textiles como TAED después de 10 min de preelectrolisis de la solución de lavado respectiva. Por lo tanto, se encontró ya después de una preelectrolisis de 10 min (a 1,2 A) un aumento significativo de la eliminación de suciedad. El procedimiento según la invención es por ello compatible también con formulaciones de detergente complejas.

20

Tabla 10: Eliminación de suciedad mediante preelectrolisis de formulaciones de detergente (tejidos de ensayo EMPA 167).

Ejemplo	Preelectrolisis (min)/ intensidad de corriente (A)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm), duración del ensayo desde la adición de TAED o tejidos de ensayo: 30 min
27	10 min/1,2 A	28 <sup>a</sup>
28	10 min/1,2 A	38 <sup>b</sup>
29	10 min/1,2 A	27 <sup>c</sup>
30	10 min/1,2 A	35 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada, 10 min de preelectrolisis y después adición de tejidos de ensayo

<sup>b</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada, 10 min de preelectrolisis y después adición de TAED y tejidos de ensayo

<sup>c</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada y después adición de tejidos de ensayo

<sup>d</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada, 10 min de preelectrolisis y después adición de TAED y tejidos de ensayo

#### Ejemplos 31 a 34

5 Los ejemplos 31 a 34 describen el resultado de la realización paralela de ambas etapas (electrolisis y proceso de  
limpieza) sobre el resultado de la eliminación de suciedad. En los ejemplos 31 y 33, se sometió la solución de  
detergente a una electrolisis de 30 minutos después de la adición de las muestras textiles. Se muestra que la  
eliminación de suciedad de las soluciones de detergente puras se influye solo insignificamente por la duración de  
la electrolisis (véanse los ejemplos de referencia R21 y R23 así como los ejemplos 27 y 29). Para los ejemplos 32 y  
10 34, se añadieron tanto muestras textiles como TAED a la solución de detergente. La eliminación de suciedad  
conseguida es, según lo esperado, insignificamente mayor (véase el ejemplo 28) por la duración de la electrolisis  
(Ejemplos 32 y 34) o comparable (véase el ejemplo 30) a la eliminación de suciedad conseguida mediante  
preelectrolisis de corta duración (pero con ahorro de energía).

El procedimiento según la invención es por tanto compatible también con formulaciones de detergente complejas

15 Tabla 11: Eliminación de suciedad por duración de la electrolisis de formulaciones de detergente (tejidos de ensayo EMPA 167)

Ejemplo	Electrolisis (min)/ intensidad de corriente (A)	Eliminación de suciedad en % a 40 °C (medida de remisión a 460 nm), duración del ensayo desde la adición de TAED o tejidos de ensayo: 30 min
31	30 min/1,2 A	32 <sup>a</sup>
32	30 min/1,2 A	42 <sup>b</sup>
33	30 min/1,2 A	26 <sup>c</sup>
34	30 min/1,2 A	34 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada, 30 min de electrolisis y después adición de tejidos de ensayo

<sup>b</sup>: ECE98 en agua totalmente desmineralizada, 30 min de electrolisis y después adición de TAED y tejidos de ensayo

<sup>c</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada, 30 min de electrolisis y después adición de tejidos de ensayo

<sup>d</sup>: AATCC1993 en agua totalmente desmineralizada, 10 min de electrolisis y después adición de TAED y tejidos de ensayo

**REIVINDICACIONES**

1. Lavadora que comprende un electrodo y una unidad de control, en la que durante el proceso de lavado es aplicable una intensidad de corriente de 0,02 a 30 A al electrodo, siendo el electrodo un electrodo de diamante, e invirtiéndose la polaridad del electrodo de diamante en el intervalo de 0,1 a 200 min o de proceso de lavado a proceso de lavado para evitar el recubrimiento de electrodo.  
5
2. Lavadora según la reivindicación 1, en la que el electrodo tiene una superficie eficaz de 0,5 a 100 cm<sup>2</sup>.
3. Procedimiento para la limpieza de fibras, en el que se producen en solución acuosa radicales OH y/o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicando a un electrodo una intensidad de corriente de 0,02 a 30 A, siendo el electrodo un electrodo de diamante e invirtiéndose la polaridad del electrodo de diamante en el intervalo de 0,1 a 200 min o de proceso de lavado a proceso de lavado para evitar el recubrimiento de electrodo.  
10
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el electrodo tiene una superficie eficaz de 0,5 a 1000 cm<sup>2</sup>.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el que se usa, además de radicales OH (o productos derivados) al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por adyuvante de detergencia, tensioactivo y enzima para limpieza.  
15
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, que se lleva a cabo a una temperatura de 60 °C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 6, con un grado de eliminación de suciedad para manchas blanqueables de al menos un 20 %.
8. Procedimiento en el que se usa una lavadora según la reivindicación 1 o 2 y un detergente que contiene un activador o activadores de blanqueo y/o un catalizador o catalizadores de blanqueo y menos de 1 % en masa de peróxido de hidrógeno o compuestos liberadores de peróxido de hidrógeno, o un detergente seleccionado del grupo compuesto por detergente completo, líquido, para color o para lana.  
20
9. Combinación que comprende una lavadora y una celda electrolítica preconnectable al suministro de agua, siendo el electrodo un electrodo de diamante e invirtiéndose la polaridad del electrodo de diamante en el intervalo de 0,1 a 200 min o de proceso de lavado a proceso de lavado para evitar recubrimientos de electrodo.  
25
10. Bola de blanqueo electrolítico que comprende una alimentación de corriente independiente de la red eléctrica, un ánodo de diamante y un cátodo, que están dispuestos de modo que el electrodo pueda entrar en contacto con los electrolitos cuando la bola de blanqueo electrolítico se encuentre en el tambor de lavado de una lavadora durante el proceso de lavado.  
30

Figura 1

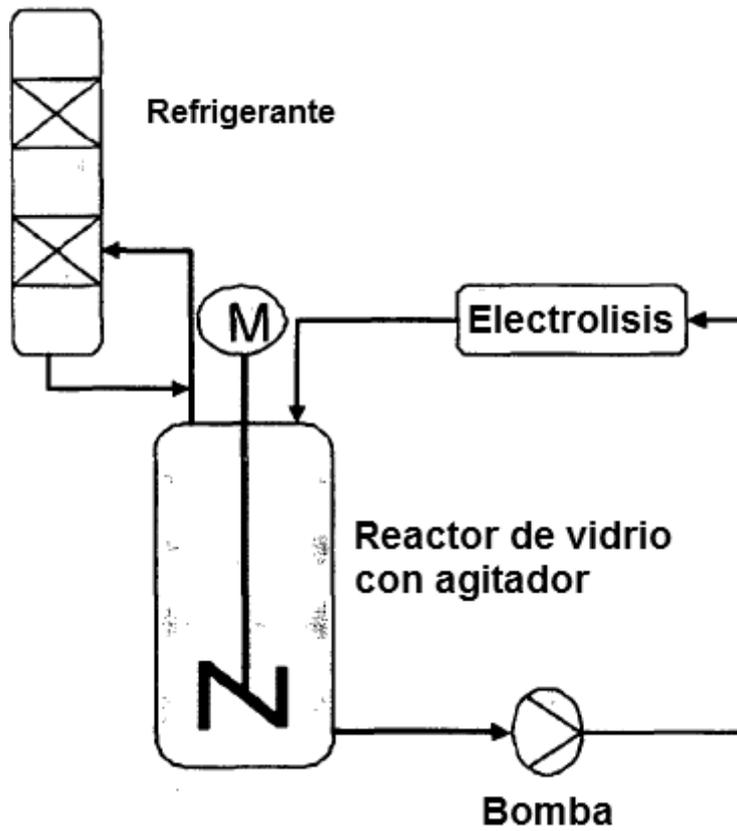


Fig. 1: Representación esquemática del aparato de ensayo