

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 535 655

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
D06M 16/00 (2006.01)
D06M 15/564 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.01.2006 E 06706220 (8)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.03.2015 EP 1838829
- (54) Título: Polímeros antiadhesivos para impedir la adhesión de microorganismos a materiales textiles y para impedir el olor en la colada
- (30) Prioridad:

21.01.2005 DE 102005003122

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.05.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BOCKMÜHL, DIRK; HÖHNE, HEIDE-MARIE; WRUBBEL, NOELLE; HEIDEMEIER, DOROTHEE; DAHLMANN, DORIS; PLANTENBERG, THOMAS; JONKE, HERMANN; BAYERSDÖRFER, ROLF; SCHÄFER, ANDRE y BREVES, ROLAND

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge** 

S 2 535 655 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**

Polímeros antiadhesivos para impedir la adhesión de microorganismos a materiales textiles y para impedir el olor en la colada

5

La presente invención se refiere al uso de polímeros de acción antiadhesiva frente a microorganismos para impedir la adhesión de microorganismos a materiales textiles así como para impedir el olor en la colada así como cápsulas, agentes de lavado y agentes de tratamiento de materiales textiles que contienen estos polímeros antiadhesivos.

Al llevar prendas de vestir, sin embargo también tras la colada se producen con frecuencia olores desagradables en materiales textiles. Éstos se originan mediante bacterias de la piel que con el uso de agentes de lavado líquidos se separan sólo de manera insuficiente. La degradación de grasas de la piel u otros residuos en la colada mediante estas bacterias conduce a compuestos malolientes, lo que se experimenta por regla general como desagradable.

- También otros microorganismos se separan con frecuencia sólo de manera insuficiente durante el lavado de la colada, en particular a bajas temperaturas. Según esto puede tratarse también de gérmenes patógenos tales como *Candida* o dermatofitos.
- Se ha encontrado ahora sorprendentemente que mediante determinados polímeros puede conseguirse una reducción de la adhesión de microorganismos a la colada o un mejor desprendimiento de microorganismos ya adheridos a la colada.

Mediante el uso de acuerdo con la invención de los polímeros mencionados pueden reducirse y preferentemente pueden impedirse completamente por consiguiente olores desagradables, en particular aquéllos que se producen tras la colada. Según esto, a diferencia de los aditivos que absorben olor descritos en el estado de la técnica, tales como por ejemplo ciclodextrinas, se lucha contra el origen de los malos olores, en lugar de únicamente encapsular las sustancias malolientes.

Mediante el uso de sustancias antiadhesivas puede prescindirse además también del uso de sustancias de acción antibacteriana, de modo que pueda realizarse un tratamiento de la colada cuidadoso y se evite el problema de la formación de resistencia.

Los polímeros usados tienen además preferentemente propiedades deseadas adicionales, por ejemplo éstos pueden originar una hidrofilización del tejido.

35

40

55

25

El documento DE 35 36 530 A1 se refiere al uso de copolímeros de injerto que pueden obtenerse mediante injerto de (a) poli(óxido de alquileno) con un peso molecular de 2000 a 100.000 a base de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno con (b) acetato de vinilo en la proporción en peso de (a) con respecto a (b) de 1:0,2 a 1:10 en agentes de lavado. Los copolímeros de injerto en cuestión actúan de acuerdo con esto como inhibidor del agrisado.

Un primer objeto de la presente invención es por tanto el uso de polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos para reducir la adhesión de microorganismos a materiales textiles o la colada, seleccionándose los polímeros de acción anti-adhesiva del grupo de los copolímeros de injerto, conteniendo los polímeros de acción antiadhesiva un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 - 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso. Como ejemplos se mencionan materiales textiles de lana, algodón, seda, angora, rayón, poliéster, poliamida, poliacrilo así como tejido mixto de estos materiales.

Por microorganismos cuya adhesión puede impedirse ha de entenderse de acuerdo con la invención en particular bacterias, hongos así como virus y algas. Esto incluye conjuntamente endoesporas o exoesporas bacterianas así como esporas que sirven como estructuras de multiplicación en hongos. en una forma de realización preferente ha de entenderse por microorganismos bacterias y hongos.

Por bacterias ha de entenderse de acuerdo con la invención en particular bacterias gram-negativas y gram-positivas, sobre todo bacterias patógenas seleccionadas de *Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus*, estreptococos del grupo A (S. beta-hemolíticos), *S. pyogenes*, *Corynebacterium spp*. (en particular *C. tenuis*, *C. diphtheriae*, *C. minutissimum*), *Micrococcus spp*. (en particular *M. sedentarius*), *Bacillus anthracis*, *Neisseria meningitidis*, *N. gonorrhoeae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. pseudomallei*, *Borrelia burgdorferi*, *Treponema pallidum*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium spp.*, *Escherichia coli* así como *Streptococcus spec*. (en particular *S. gordonii*, *S. mutans*), *Actinomyces spec*. (en particular *A. naeslundii*), *Salmonella spec*., actinobacteria (en particular *Brachybacterium spec*.), alfa-proteobacteria (en particular *Agrobacterium spec*.), beta-proteobacteria (en particular *Nitrosomonas spec*.), *Aquabacterium spec*., *Hydrogenophaga*, gamma-proteobacteria, *Stenotrophomonas spec*.

Xanthomonas spec. (campestris), Neisseria spec., Haemophilus spec. así como todos los microorganismos que se describen por Paster et al. (J. Bac. 183 (2001) 12, 3770-3783).

En una forma de realización especialmente preferente de acuerdo con la invención se seleccionan las bacterias de bacterias formadoras de olor, sobre todo de estafilococos formadores de olor, en particular de *S. hominis*, *S. epidermidis* o *S. aureus* y/o de cocos anaeróbicos gram-positivos, en particular de peptoestreptococos, sobre todo *Anaerococcus octavius*, y/o de corinabacterias formadoras de olor, sobre todo *Corynebacterium amycolatum*, y/o de micrococos formadores de olor, sobre todo de representantes de los géneros *Micrococcus* y *Kocuria* y/o de bacterias formadoras de olor de los géneros *Pseudomonas*, *Xanthomonas* o *Stenotrophomonas*, y/o de bacterias formadoras de olor del género *Bacillus*.

5

10

60

65

Por tanto es objeto de la presente invención además el uso de polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos para reducir el olor en la colada.

- Los hongos especialmente preferentes son de acuerdo con la invención levaduras, mohos, dermatofitos y hongos queratinófilos. Las levaduras en el contexto de acuerdo con la invención son hongos unicelulares que se reproducen predominantemente mediante brotación. Los hongos de levadura no representan ninguna categoría taxonómica autónoma en el sistema de los hongos. De manera sistemática se asignan la mayoría de las levaduras a los endomicetos. Además se producen sin embargo también estadios de células de brotación con otros hongos distintos en el ciclo de desarrollo o en determinadas condiciones ambientes, que se designan como estadios de levadura. Tales formas de crecimiento de brotación a modo de levadura de manera unicelular se producen en los ascomicetos, sin embargo también en los zigomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos. De acuerdo con la invención, por levaduras ha de entenderse también todas estas formas de crecimiento.
- En el caso de los hongos se trata de acuerdo con la invención preferentemente de hongos patógenos para el ser humano, en particular de las especies patógenas para el ser humano de las clases ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos y zigomicetos, sobre todo puede tratarse de formas patógenas para el ser humano de *Candida*.
- Se reduce de manera especialmente preferente, según esto, la adhesión de las formas médicamente relevantes de Candida, por ejemplo de C. albicans, C. boidinii, C. catenulata, C. ciferii, C. dubliniensis, C. glabrata, C. guilliermondii, C. haemulonii, C. kefyr, C. krusei, C. lipolytica, C. lusitaniae, C. norvegensis, C. parapsilosis, C. pulcherrima, C. rugosa, C. tropicalis, C. utilis, C. viswanathii. En particular se prefieren C. albicans, C. stellatoidea, C. tropicalis, C. glabrata y C. parapsilosis.
- Según otra forma de realización preferente se reduce la adhesión de hongos de la especie *Rhodotorula spp., Cryptococcus spp., Exophilia spp., Hormoconis spp.*
- Por mohos ha de entenderse de acuerdo con la presente invención aquellos hongos que tienen su hábitat en el suelo, en alimentos y/o piensos o en soluciones nutritivas concentradas, forman una micela típica y obtienen sus nutrientes de sustancias orgánicas que debido a ello descomponen (modo de vida saprobionte o saprofítico). Además se reproducen predominantemente de manera asexuada mediante esporas (en particular esporangiosporas o conidios) y forman, dado el caso, únicamente órganos reproductores sexuales muy pequeños.
- También con respecto a los mohos pueden mencionarse como ejemplos especies de las clases ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos y zigomicetos, en particular todas las especies de los géneros Aspergillus, Penicillium, Cladosporium y Mucor así como Stachybotrys, Phoma, Alternaria, Aureobasidium, Ulocladium, Epicoccum, Stemphyllium, Paecilomyces, Trichoderma, Scopulariopsis, Wallemia, Botrytis, Verticillium y Chaetonium.
- A los ascomicetos pertenecen en este caso en particular todas las especies de los géneros *Aspergillus, Penicillium* y *Cladosporium*. Estos hongos forman esporas que en contacto con la piel o las vías respiratorias presentan un potencial fuertemente desencadenante de alergias. A los basidiomicetos puede pertenecer por ejemplo *Cryptococcus neoformans*. A los deuteromicetos pueden pertenecer todos loe géneros conocidos como mohos, en particular aquéllos que por la falta de un estadio sexual no se asignan a las clases ascomicetos, basidiomicetos o zigomicetos.
  - Por hongos queratinófilos ha de entenderse aquellos hongos de la piel y/o el cabello que crecen en piel callosa y sus anejos (en particular cabellos y/o uñas). En particular, por esto ha de entenderse dermatofitos y todas las especies del género *Malassezia*. Por dermatofitos ha de entenderse de acuerdo con la invención en particular todas las especies de los géneros *Trichophyton*, *Microsporum* y *Epidermophyton*.
  - El hongo queratinófilo *Malassezia*, un hongo de levadura, es válido como agente patógeno del aumento de la formación de escamas de la piel, por ejemplo en la cabeza (caspa). Además se considera este organismo como factor desencadenante de la enfermedad de la piel *Pityriasis versicolor*. En particular es ventajoso, por tanto, reducir o impedir esencialmente la adhesión de *Malassezia*, en particular aquélla de las especies *M. furfur* (también conocida con el nombre *Pityrosporum ovale*), *M. pachydermatis*, *M. sympodialis* y/o *M. globosa*.

De acuerdo con una forma de realización preferente se seleccionan los hongos queratinófilos de *Trichophyton mentagrophytes, T. rubrum, T. asteroides, T. concentrium, T. equinum, T. meginii, T. gallinae, T. tonsurans, T. schoenleinii, T. terrestre, T. verrucosum, T. violaceum, Microsporum canis, Microsporum audounii, M. gypseum, Epidermophyton flossocum, Malassezia furfur, M. sympodialis, M. globosa y M. pachydermatis.* 

Por dermatofitos ha de entenderse de acuerdo con la invención en particular *Trichophyton mentagrophytes, T. rubrum, T. asteroides, T. concentrium, T. equinum, T. meginii, T. gallinae, T. tonsurans, T. schoenleinii, T. terrestre, T. verrucosum, T. violaceum, Microsporum canis, Microsporum audounii, M, gypseum y Epidermophyion flossocum.* 

10

5

La reducción de la adhesión asciende según esto en una forma de realización preferente con respecto a todos los microorganismos que se encuentran en un material textil preferentemente al menos al 30 %, de manera especialmente preferente al menos al 40 % o al 50 %, en particular al menos al 60 % o al 70 %, sobre todo al menos al 80 % o al 90 %, en comparación con un tratamiento con una preparación que contiene las mismas partes constituyentes excepto el al menos un polímero de acción anti-adhesiva frente a microorganismos.

15

La reducción de la adhesión asciende en otra forma de realización preferente con respecto a al menos un microorganismo, en particular con respecto a al menos una bacteria relevante para el olor en la colada, preferentemente al menos al 30 %, de manera especialmente preferente al menos al 40 % o al 50 %, en particular al menos 60 % o al 70 %, sobre todo al menos al 80 % o al 90 %, en comparación con un tratamiento con una preparación que contiene las mismas partes constituyentes excepto el al menos un polímero de acción anti-adhesiva frente a microorganismos.

20

25

En el caso de los polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos se trata de <u>copolímeros de injerto especiales, seleccionándose</u> los polímeros de acción anti-adhesiva del grupo de los copolímeros de injerto, conteniendo los polímeros de acción anti-adhesiva un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 - 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso.

30

Los polímeros de acción anti-adhesiva son solubles preferentemente al menos en 0,5 g, de manera especialmente preferente en al menos 1 g, sobre todo en al menos 5 g en 100 g de agua a 20 °C y permanecen disueltos durante al menos 6 meses a 20 °C.

35

En el caso de los polímeros <u>se trata</u> de polímeros injertados que contienen los elementos estructurales poliméricos mencionados anteriormente.

### Copolímeros de injerto

40

En los copolímeros de injerto están contenidos los <u>polietilenglicoles</u> mencionados anteriormente en la base de injerto, de modo que ésta en una forma de realización preferente está compuesta esencialmente o exclusivamente de éstos. Por consiguiente, como base de injerto <u>se tienen en cuenta</u> por tanto polímeros con una estructura de cadena del intervalo de pesos moleculares mencionados anteriormente.

45

Para la preparación de las ramas de injerto se usan ésteres del alcohol vinílico, con ácidos monocarboxílicos lineales, saturados con 2 átomos de C.

50

En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, que resultó especialmente eficaz, en el caso de la base de injerto se trata de polietilenglicol con un peso molecular de 5000 -7000 g/mol, en particular aproximadamente 6000 g/mol, y las ramas de injerto están compuestas de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto a aproximadamente el 55-95 % en peso, en particular al 60/65 70, 80 % o al 90 % en peso, y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente a aproximadamente el 5-45 % en peso, en particular al 10, 20, 30, 35 % o al 40 % en peso.

55

Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento para la preparación de un copolímero injertado, caracterizado por que un polietilenglicol con un peso molecular de 5000 - 7000 g/mol, en particular aproximadamente de 6000 g/mol, se injerta con acetato de vinilo, ascendiendo la proporción de % en peso entre polietilenglicol y éster insaturado a entre 55:45 y 95:5, sobre todo 60:40, 65:35, 70:30, 80:20 ó 90:10. Además son objeto de la presente invención copolímeros que pueden obtenerse según un procedimiento de este tipo.

60

65

Las indicaciones con respecto a la proporción de % en peso se refieren respectivamente de manera primaria a la proporción de los productos de partida usados. Para el caso de que se realice el injerto completo, coinciden las proporciones de % en peso de los productos de partida con la proporción de % en peso promedio del copolímero de injerto obtenido. Debido a las reacciones secundarias, la proporción de % en peso promedio de los productos de partida usados puede diferenciarse de la proporción de % en peso del copolímero de injerto obtenido.

Los copolímeros de injerto tienen en una forma de realización preferente un peso molecular de 5.000 bis 300.000, de manera especialmente preferente de 20.000 a 250.000, sobre todo de 50.000 a 200.000 g/mol.

## 5 Cápsulas

De acuerdo con la invención se determinó sorprendentemente además que los polímeros anti-adhesivos frente a microorganismos de acuerdo con la invención pueden incluirse muy bien en cápsulas, que a su vez pueden añadirse a agentes de lavado y de limpieza y producen un efecto visual ventajoso.

10

Por tanto otro objeto de la presente invención son también cápsulas que contienen polímeros de acción antiadhesiva frente a microorganismos de acuerdo con la invención. Los polímeros de acción anti-adhesiva están contenidos preferentemente en una cantidad del 1-30 %, de manera especialmente preferente del 5-25 %, en particular del 10-20 % en peso en las cápsulas.

15

Se distinguen dos tipos distintos de cápsulas, por un lado cápsulas con estructura núcleo-envoltura, en las que el ingrediente está rodeado por una pared o barrera, por otro lado cápsulas en las que el ingrediente está distribuido en una matriz de un material formador de matriz. Este último tipo de cápsulas se designa también como "máculas". De acuerdo con la invención pueden estar contenidos los polímeros de acción anti-adhesiva de acuerdo con la invención en cualquier tipo de cápsulas.

20

Como ejemplos se mencionan microcápsulas con revestimiento de poli(alcohol vinílico), tal como se describen en el documento EP 0266796 A1, cápsulas con envoltura soluble en agua de éster de celulosa, poliacrilato, poli(alcohol vinílico) o poli(óxido de etileno), tal como se da a conocer en el documento GB 1390503 A, cápsulas de carragenano endurecido o pectina modificada, tal como se describe en el documento GB 1461775 A, cápsulas de un material polimérico gelificado, tal como se describe en el documento WO 97/14780. Con respecto a la divulgación de otras cápsulas que pueden usarse de acuerdo con la invención se remite al documento WO 97/24178.

25

En una forma de realización preferente, en el caso de las cápsulas que contienen los polímeros de acción antiadhesiva se trata de las "máculas" mencionadas anteriormente, o sea de cápsulas de una matriz de un material formador de matriz, tratándose en el caso del material formador de matriz preferentemente de polímeros, de modo que este tipo de cápsulas se mencionan a continuación también "estructuras de matriz poliméricas".

35

30

En el caso de las estructuras de matriz poliméricas se trata según esto de manera especialmente preferente de aquéllas que se describen en las solicitudes de patente DE2215441 y EP1149149. Con respecto a la forma, la configuración, las propiedades, la estructura y la preparación de las cápsulas se remite explícitamente a estas solicitudes de patente, cuyo contenido de divulgación se convierte por el presente documento en el objeto de la presente solicitud. Algunas propiedades importantes y dado el caso también propiedades que difieren ligeramente de las cápsulas se exponen a continuación.

40

Las cápsulas están compuestas esencialmente de un material de pared polimérico, soluble en agua que puede gelificarse para obtener una matriz continua. Según esto se trata de cápsulas que están compuestas en su superficie de un polímero soluble en agua, en forma de gel, seleccionándose el polímero soluble en agua así como el tipo y la concentración del electrolito de modo que el polímero es estable en un agente de lavado y se disuelve con la dilución del agente de lavado con agua.

45

Los polímeros solubles en agua adecuados, que son adecuados para la preparación de cápsulas preferentes de acuerdo con la invención, son insolubles en sulfato de sodio acuoso al 20 % (p/v), citrato de sodio acuoso al 30 % (p/v) o en tartrato de sodio acuoso al 30 % (p/v). Éstos pueden seleccionarse por ejemplo mediante el siguiente ensayo de selección:

50

se añaden poco a poco 0,5 ml de una disolución diluida del polímero que va a someterse a prueba para determinar su idoneidad a 10 ml de una disolución que contiene sulfato de sodio en el intervalo de concentración del 0,5 % al 20 % (p/v). Los polímeros adecuados son aquéllos que forman rápidamente un precipitado gelatinoso, adherente en presencia del 20 % (p/v) o menos, preferentemente ya con el 10 % (p/v) o menos, de sulfato de sodio a 0,25 y 50 °C. Con respecto a otro ensayo de selección adecuado se remite al documento DE2215441.

55

60

Los polímeros adecuados se seleccionan, por ejemplo, de polisacáridos que se producen en la naturaleza, en particular pectina, carragenano, ácido algínico y amilopectina, de éteres de celulosa, incluyendo metil-, hidroxietil-, hidroxipropil- y carboximetilcelulosas, de polímeros completamente sintéticos, en particular poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) hidroxilado con distinta intensidad, poli(ácido acrílico) y polietoxiéter, así como de proteínas, en particular gelatina. De manera especialmente preferente se seleccionan los polímeros de carragenano, alginato y goma gellan. En este caso se prefiere muy especialmente alginato.

65

El alginato es una sal que se produce en la naturaleza del ácido algínico y se presenta en todas las algas marrones (*Phaeophycea*) como parte constituyente de la pared celular. Los alginatos son polisacáridos ácidos que contienen

grupos carboxilo con un peso molecular relativo  $M_R$  de aproximadamente 200.000, que están compuestos de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico en distintas proporciones, que están enlazados con enlaces 1,4-glicosídicos. Los alginatos de sodio, potasio, amonio y magnesio son solubles en agua. La viscosidad de disoluciones de alginato depende entre otras cosas de la masa molar y del contraion. Los alginatos de calcio forman, por ejemplo, geles termoirreversibles en proporciones de cantidad determinadas. Los alginatos de sodio dan como resultado disoluciones muy viscosas con agua y pueden reticularse mediante intercambio con iones metálicos di- o trivalentes tales como  $Ca^{2+}$ . Las sustancias que están contenidas también en la disolución acuosa de alginato de sodio se incluyen así en una matriz de alginato.

El carragenano es un extracto de las algas rojas que pertenecen a las florídeas (*Chondrus crispus* y *Gigartina stellata*). En presencia de iones  $K^+$  o iones  $Ca^{2+}$  se reticula carragenano.

La goma gellan es un heteroexopolisacárido microbiano aniónico no ramificado con una unidad básica de tetrasacárido que está constituida por los monómeros glucosa, ácido glucurónico y ramnosa, estando esterificada aproximadamente cada unidad básica con un L-glicerato y cada segunda unidad básica con un acetato. La goma gellan se reticula en presencia de iones K<sup>+</sup>, iones Na<sup>+</sup>, iones Ca<sup>2+</sup> o iones Mg<sup>2+</sup>.

La preparación de las estructuras de matriz poliméricas que contienen polímeros anti-adhesivos frente a microorganismos de acuerdo con la invención puede realizarse de manera sencilla mediante adición gota a gota de disoluciones de estos polímeros en disoluciones que contienen cationes. En el caso de los cationes se trata según esto, dependiendo del polímero de la estructura de matriz, preferentemente de iones alcalinos y/o iones amonio y/o de iones alcalinotérreos, pudiéndose seleccionar libremente el anión respectivamente. Según esto pueden usarse básicamente sales alcalinas, sales de amonio y sales alcalinotérreas de cualquier ácido inorgánico y/u orgánico discrecional.

Para la preparación de cápsulas a base de alginato se añade gota a gota preferentemente una disolución acuosa de alginato que contiene también los polímeros de acción anti-adhesiva que van a incluirse así como eventualmente otros componentes tales como carga(s), microesferas huecas, conservantes y agentes colorantes y a continuación se endurece en un baño de precipitación que contiene iones Ca<sup>2+</sup>.

La preparación de las cápsulas puede realizarse, por ejemplo, por medio de una instalación de goteo de la empresa Rieter Automatik GmbH. A este respecto, el goteo de la disolución acuosa polimérica que contiene los polímeros de acción anti-adhesiva que van a incluirse así como eventualmente carga(s), microesferas huecas, conservantes y agentes colorantes se realiza mediante aplicación de una oscilación que se genera con ayuda de una membrana oscilante. La separación de las gotas se realiza mediante la elevada acción de cizallamiento con oscilación hacia atrás de la membrana. El propio goteo puede realizarse por ejemplo mediante una única boquilla o mediante una placa de boquillas con 10 a 500, preferentemente de 50 a 100 orificios. Las boquillas presentan preferentemente orificios con un diámetro en el intervalo de 0,2 a 2, preferentemente de 0,3 a 0,8 mm. Básicamente puede realizarse el goteo en un baño de precipitación que está diseñado como recipiente agitador o caldera. Según esto existe sin embargo el riesgo de que se tropiecen las cápsulas y se adhieran entre sí. Además, durante la agitación, pueden destruirse de nuevo las cápsulas y el ingrediente activo incluido, dado que el proceso de agitación mediante entrada de energía conduce también a un aumento de la temperatura indeseado. Estos inconvenientes pueden evitarse cuando el baño de precipitación está configurado como un tipo de canal de flujo. El goteo se realiza en un flujo uniforme que transfiere las gotas rápidamente desde la zona de introducción por goteo de modo que éstas no se tropiezan con gotas posteriores y no pueden adherirse. Mientras que las cápsulas aún no estén completamente endurecidas éstas flotan; con endurecimiento progresivo éstas sedimentan.

Como procedimientos de preparación alternativos pueden usarse también otras instalaciones de goteo que se diferencian por tecnologías de formación de gotas distintas. A modo de ejemplo se mencionan en el presente documento instalaciones de la empresa Gouda, de la empresa Cavis o de la empresa GeniaLab. Con respecto a otros procedimientos de preparación se remite al documento DE2215441.

La cantidad de alginato en la disolución acuosa de alginato asciende preferentemente a entre el 0,01 % y el 10 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 % y el 5 % en peso y en particular preferentemente entre el 1 % y el 3 % en peso. Preferentemente se usa alginato de sodio.

Puede ser ventajoso que las cápsulas a base de alginato se laven a continuación con agua y entonces se laven en una disolución acuosa con un agente formador de complejos, tal como por ejemplo Dequest, para separar por lavado iones Ca<sup>2+</sup> libres que pueden establecer interacciones indeseadas con ingredientes del agente de lavado y de limpieza líquido, por ejemplo los jabones de ácido graso. A continuación se lavan las cápsulas a base de alginato otra vez con agua para separar los agentes formadores de complejo en exceso.

Las cápsulas pueden secarse antes del uso en un agente de lavado y de limpieza, preferentemente se usan sin embargo de manera húmeda.

65

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Las cápsulas pueden tener cualquier diámetro discrecional, en particular un diámetro entre 1  $\mu$ m y 1 cm, sin embargo el tamaño de las cápsulas se encuentra preferentemente en el intervalo visible y asciende preferentemente a entre 0,5 y 4,0 mm, medido en la extensión más larga. Las cápsulas pueden presentar según esto cualquier configuración discrecional, sin embargo tienen preferentemente una configuración redonda o aproximadamente redonda.

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Las cápsulas pueden contener además también cargas, tales como preferentemente ácidos silícicos o silicatos de aluminio, en particular zeolitas. Para la incorporación de estas cargas se proporcionan los correspondientes materiales conjuntamente en la disolución de alginato. Los ácidos silícicos que son adecuados como cargas pueden obtenerse en el comercio con el nombre Aerosil® o Sipernat® (los dos de Degussa). Otras cargas adecuadas son silicatos de aluminio y en particular zeolitas. Pueden usarse zeolita A, zeolita P, zeolita X o mezclas de las mismas. Las zeolitas adecuadas comprenden por ejemplo productos comerciales tales como Wessalith® (de Degussa), Zeolith MAP® (de Crosfield) o VEGOBOND AX® (de SASOL).

La cantidad de carga en la disolución acuosa de alginato asciende preferentemente a entre el 0 % y el 20 % en peso, más preferentemente a entre el 1 % y el 10 % en peso y en particular preferentemente a entre el 2 % y el 10 % en peso.

Las cargas confieren a las cápsulas por un lado una estructura robusta y repercuten positivamente en la estabilidad de las cápsulas. Adicionalmente, las cargas, en particular los ácidos silícicos, pueden mejorar la solubilidad de las cápsulas durante el propio proceso de lavado.

En una forma de realización preferente, la cápsula contiene adicionalmente al menos una microesfera hueca. Las microesferas huecas presentan un diámetro de 2 hasta 500 μm, en particular de 5 a 20 μm, y una densidad inferior a 1 g·cm<sup>-3</sup>. Mediante introducción de una o varias microesferas huecas en las respectivas cápsulas puede adaptarse la densidad de las cápsulas a la densidad de la composición de agente de lavado y de limpieza circundante y así puede impedirse una deposición o flotación (separación de fases) indeseada de las cápsulas. De manera conveniente las microesferas huecas son redondas y planas. Las microesferas huecas pueden ser de material inorgánico tal como vidrio soluble, silicato de aluminio, vidrio de silicato de boro, vidrio de cal y sosa o un material cerámico o de polímeros orgánicos tales como por ejemplo homopolímeros o copolímeros de estireno, acrilonitrilo y cloruro de vinilideno. Las microesferas huecas adecuadas pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con el nombre Fillite® (de Trelleborg Fillite), Expancel® (de Akzo Nobel), Scotchlite® (de 3M), Dualite® (de Sovereign Specialty Chemicals), Sphericel® (de Potters Industries), Zeeospheres® (de 3M), Q-Cel® (de PQ Corporation) o Extendospheres® (de PQ Corporation). Otras microesferas huecas adecuadas se ofrecen con la denominación de producto E-Spheres de la empresa OMEGA MINERALS. Las E-Spheres son microesferas huecas blancas, cerámicas que se ofrecen en distintos tamaños de grano, distintas distribuciones de tamaño de grano, distintas densidades aparentes y distintos volúmenes aparentes. Muchas de las microesferas huecas mencionadas son químicamente inertes y tras la destrucción de las cápsulas se dispersan en el baño de lavado y entonces se separan con éste.

Tal como se ha mencionado ya anteriormente puede variarse o ajustarse la densidad de las cápsulas mediante la incorporación de las microesferas huecas. La cantidad de microesferas huecas en una cápsula depende de la densidad deseada de la cápsula. Sin embargo se prefiere que la cantidad de microesferas huecas en la disolución acuosa de alginato ascienda preferentemente a entre el 0 % y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 1 % y el 5 % en peso y en particular preferentemente entre el 2 % y el 4 % en peso.

Por motivos estéticos puede desearse que las cápsulas estén coloreadas. Para ello la cápsula puede contener uno o varios agentes colorantes, tales como un pigmento o una sustancia colorante. Puede ser también preferente que la cápsula contenga una conservante.

La liberación del ingrediente activo de las cápsulas se realiza habitualmente durante la aplicación de los agentes que contienen éstas mediante destrucción de la matriz como consecuencia de la acción mecánica, térmica, química o enzimática. En una forma de realización preferente de la invención, los agentes de lavado y de limpieza líquidos contienen cápsulas iguales o distintas en cantidades del 0,01 % al 10 % en peso, en particular del 0,2 % al 8 % en peso y muy preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso.

Son objeto de la presente invención además también agentes, en particular agentes de lavado y de limpieza así como agentes de tratamiento de materiales textiles, que contienen polímeros de acción anti-adhesiva de acuerdo con la invención y/o cápsulas de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente, en particular estructuras de matriz poliméricas.

Los polímeros de acción anti-adhesiva están contenidos en el agente de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,01-5 %, de manera especialmente preferente del 0,05-1 % en peso, de modo que la lejía preparada contenga preferentemente una cantidad más baja en el factor de 1:100 a 1:200 de polímero de acción anti-adhesiva.

El agente puede contener también distintas cápsulas de distinto tamaño, de distinta composición y/o de distinto contenido. En caso de que estén contenidas otras cápsulas, éstas pueden contener así preferentemente componentes sensibles, química o físicamente incompatibles o volátiles del agente de lavado y/o de limpieza, que pueden incluirse según esto preferentemente de manera estable al almacenamiento y transporte. Las cápsulas están contenidas en el agente de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 1-10 % en peso.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Además de las cápsulas, los agentes de lavado y de limpieza líquidos contienen tensioactivo(s), pudiéndose usar tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Se prefieren desde el punto de vista de aplicación técnica mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. El contenido total en tensioactivo del agente de lavado y de limpieza líquido se encuentra preferentemente por debajo del 40 % en peso y de manera especialmente preferente por debajo del 35 % en peso, con respecto al agente de lavado y de limpieza líquido total.

Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C v en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 OE, 4 OE o 7 OE, alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C<sub>12-14</sub> con 3 OE y alcohol C1<sub>2-18</sub> con 7 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos que para un producto especial puede ser un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (narrow range ethoxylates, NRE). De manera adicional a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Los ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También pueden usarse de acuerdo con la invención tensioactivos no iónicos que contienen grupos OE y OP juntos en la molécula. Según esto pueden usarse copolímeros de bloque con unidades de bloque de OE-OP o unidades de bloque de OP-OE, sin embargo también copolímeros de OE-OP-OE o copolímeros de OP-OE-OP. Lógicamente pueden usarse también tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos, en los que las unidades de OE y OP no están distribuidas a modo de bloque, sino estadísticamente. Tales productos pueden obtenerse mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

Además, como otros tensioactivos no iónicos pueden usarse también alquilglicósidos de fórmula general RO(G)<sub>x</sub>, en la que R significa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente que se usan o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular ésteres metílicos de ácidos grasos, tal como se describen por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos de fórmula (1),

en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos pertenecen también compuestos de fórmula (2),

15

20

25

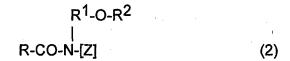
30

35

50

55

60



en la que R representa un resto alquilo o alquenilo lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R² representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C₁-₄ o restos fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos.

[Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxilo o N-ariloxilo pueden convertirse en las deseadas amidas de ácidos polihidroxigrasos entonces, por ejemplo, según la enseñanza de la solicitud internacional WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

El contenido en tensioactivos no iónicos asciende en los agentes de lavado y de limpieza líquidos preferentemente a del 5 % al 30 % en peso, preferentemente a del 7 % al 20 % en peso y en particular del 9 % al 15 % en peso, respectivamente con respecto al agente total.

Como tensioactivos aniónicos se usan por ejemplo aquéllos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en consideración a este respecto preferentemente alquil $(C_{9-13})$ bencenosulfonatos, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas  $C_{12-18}$  con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos  $C_{12-18}$  por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente son adecuados también los ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos  $\alpha$ -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo hidrogenados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos ha de entenderse los monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferentes son a este respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, preparado en base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Debido a intereses técnicos de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y los sulfatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> así como los sulfatos de alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>. También son tensioactivos aniónicos adecuados los 2,3-alquilsulfatos que se preparan por ejemplo de acuerdo con los documentos de patente estadounidense 3.234.258 o 5.075.041 y pueden obtenerse como productos comerciales de Shell Oil Company con el nombre DAN<sup>®</sup>.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes  $C_{7\cdot21}$  de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes  $C_{9\cdot11}$  ramificado con 2-metilo con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos  $C_{12\cdot18}$  con 1 a 4 OE. Éstos se usan en agentes de limpieza, debido a su alto comportamiento de formación de espuma, sólo en cantidades relativamente bajas, por ejemplo en cantidades del 1 % al 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se designan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso C<sub>8-18</sub> o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que representan tensioactivos no iónicos considerados a su vez (véase abajo la descripción). A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se deriven de alcoholes

grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

Los tensioactivos aniónicos preferentes en particular son jabones. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcico (hidrogenado) y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de semilla de palma, de aceite de oliva o de sebo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio y como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos se encuentran en forma de sus sales de sodio o de potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

El contenido en tensioactivos aniónicos de los agentes de lavado y de limpieza líquidos preferentes asciende a del 2 % al 30 % en peso, preferentemente del 4 % al 25 % en peso y en particular del 5 % al 22 % en peso, respectivamente con respecto al agente total.

La viscosidad de los agentes de lavado y de limpieza líquidos puede medirse con procedimientos convencionales habituales (por ejemplo viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 r/min y 20 °C, husillo 3) y se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 a 5000 mPas. Los agentes preferentes tienen viscosidades de 700 a 4000 mPas, prefiriéndose especialmente valores entre 1000 y 3000 mPas.

Los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden contener otros ingredientes que mejoran adicionalmente las propiedades de aplicación técnica y/o estéticas del agente de lavado y de limpieza líquido. En el contexto de la presente invención, los agentes preferentes contienen una o varias sustancias del grupo de los adyuvantes, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes reguladores de pH, sustancias aromáticas, portadores de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, agentes hidrotópicos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores de agrisado, agentes que impiden el encogimiento, agentes anti-arrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes antiestáticos, agentes que facilitan el planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento así como absorbedores UV.

Como adyuvantes que pueden estar contenidos en los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden mencionarse en particular silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), carbonatos, sales de ácidos dicarboxílicos y policarboxílicos orgánicos así como mezclas de estas sustancias.

Los silicatos de sodio estratificados cristalinos adecuados tienen la fórmula general NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> H<sub>2</sub>O, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20 y valores preferentes para x son 2, 3 ó 4. Los silicatos estratificados cristalinos de este tipo se describen por ejemplo en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes de la fórmula indicada son aquéllos en los que M representa sodio y x toma los valores 2 ó 3. En particular se prefieren tanto  $\beta$ -disilicatos de sodio como  $\delta$ -disilicatos de sodio Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O, pudiéndose obtener el  $\beta$ -disilicato de sodio por ejemplo según el procedimiento que se ha descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171.

Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo Na<sub>2</sub>O: SiO<sub>2</sub> de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son retardadores de la disolución y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de la disolución con respecto a silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse originado a este respecto de manera distinta, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, composición, compactación/densificación o mediante sobresecado. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" también "amorfo por rayos X". Es decir que los silicatos en experimentos de difracción de rayos X no proporcionan reflejos de rayos X nítidos, tal como son típicos para sustancias cristalinas, sino en todo caso uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Sin embargo esto puede conducir muy bien incluso a propiedades de adyuvante especialmente buenas, cuando las partículas de silicato en experimentos de difracción de electrones proporcionan máximos de difracción borrosos o incluso nítidos. Esto ha de interpretarse de modo que los productos presentan zonas microcristalinas del tamaño de 10 hasta algunos cientos de nm, prefiriéndose valores hasta como máximo 50 nm y en particular hasta como máximo 20 nm. Los denominados silicatos amorfos por rayos X de este tipo, que presentan igualmente un retardo de disolución con respecto a los vidrios solubles convencionales, se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. En particular se prefieren silicatos amorfos densificados/compactados, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos por rayos X sobresecados.

La zeolita usada finamente cristalina, sintética y que contiene agua unida es preferentemente zeolita A y/o P. Como zeolita P se prefiere especialmente Zeolith MAP® (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo son adecuadas también zeolita X así como mezclas de A, X y/o P. Puede obtenerse comercialmente y en el contexto de la presente invención puede usarse preferentemente por ejemplo también un co-cristalizado de zeolita X y zeolita A

(aproximadamente el 80 % en peso de zeolita X), que se comercializa por la empresa SASOL con el nombre comercial VEGOBOND AX® y puede describirse mediante la fórmula

$$nNa_2O \cdot (1-n)K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-2.5)SiO_2 \cdot (3.5-5.5) H_2O n = 0.90-1.0$$

La zeolita puede usarse como polvo secado por pulverización o también como suspensión no secada, aún húmeda por su preparación, estabilizada. Para el caso de que se use la zeolita como suspensión, ésta puede contener bajas adiciones de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 % al 3 % en peso, con respecto a la zeolita, de alcoholes grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$  etoxilados con 2 a 5 grupos óxido de etileno, alcoholes grasos  $C_{12}$ - $C_{14}$  con 4 a 5 grupos óxido de etileno o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño de partícula promedio inferior a 10  $\mu$ m (distribución de volumen; procedimiento de medición: contador Coulter) y contienen preferentemente del 18 % al 22 % en peso, en particular del 20 % al 22 % en peso de agua unida.

Lógicamente es posible también un uso de los fosfatos conocidos generalmente como sustancias adyuvantes, siempre que un uso de este tipo no debiera evitarse por motivos ecológicos. Son adecuadas en particular las sales de sodio de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en particular de los tripolifosfatos.

Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan en agua  $H_2O_2$  tienen especial importancia el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo percarbonato de sodio, peroxipirofosfatos, citratos perhidratados así como sales perácidas o perácidos que proporcionan  $H_2O_2$ , tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecandioico.

Para conseguir durante el lavado a temperaturas de 60 °C y por debajo una acción de blanqueo mejorada pueden incorporarse activadores de blanqueo en los agentes de lavado y de limpieza. Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoílo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

De manera adicional a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden incorporarse también los denominados catalizadores de blanqueo en los agentes de lavado y de limpieza líquidos. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo tales como por ejemplo complejos de carbonilo o complejos de sales de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos tipo trípode que contienen nitrógeno así como complejos de amino de Co, Fe, Cu y Ru.

El agente de lavado y de limpieza líquido contiene preferentemente un agente espesante. El agente espesante puede comprender por ejemplo un espesante de poliacrilato, goma xantana, goma gellan, harina de semillas de guar, alginato, carragenano, carboximetilcelulosa, bentonitas, goma welan, harina de semilla de algarrobo, agaragar, tragacanto, goma arábiga, pectina, poliosas, almidón, dextrina, gelatina y caseína. Sin embargo también pueden usarse como agentes espesantes sustancias naturales modificadas tales como almidones y celulosas modificados, a modo de ejemplo se mencionan en este caso carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa así como éter de harina de semilla.

A los espesantes de poliacrilo y polimetacrilo pertenecen por ejemplo los homopolímeros del ácido acrílico (denominación INCI de acuerdo con "International Dictionary of Cosmetic Ingredients" de "The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)": carbómero) de alto peso molecular reticulados con un polialquenilpoliéter, en particular un aliléter de sacarosa, pentaeritritol o propileno, que se designan también como polímeros de carboxivinilo. Tales poli(ácidos acrílicos) pueden obtenerse entre otros de la empresa 3V Sigma con el nombre comercial Polygel®, por ejemplo Polygel DA, y de la empresa B.F. Goodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo Carbopol 940 (peso molecular de aproximadamente 4.000.000), Carbopol 941 (peso molecular de aproximadamente 1.250.000) o Carbopol 934 (peso molecular de aproximadamente 3.000.000). Además entre éstos se encuentran los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) copolímeros de dos o más monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres sencillos, formados preferentemente con alcanoles C<sub>1-4</sub> (INCI copolímero de acrilato), a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25852-37-3) y que pueden obtenerse por ejemplo de la empresa Rohm & Haas con los nombres comerciales Aculyn® y Acusol® así como de la empresa Degussa (Goldschmidt) con el nombre comercial Tego® Polymer, por ejemplo los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33

(reticulado), Acusol 810, Acusol 820, Acusol 823 y Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) copolímeros de ácido acrílico de alto peso molecular reticulados, a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros reticulados con un aliléter de sacarosa o de pentaeritritol de acrilatos de alquilo C<sub>10-30</sub> con uno o varios monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres sencillos, formados preferentemente con alcanoles C<sub>1-4</sub> (INCI polímero cruzado de acrilato/acrilato de alquilo C<sub>10-30</sub>) y que pueden obtenerse por ejemplo de la empresa B.F. Goodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo el Carbopol ETD 2623 hidrofobizado y Carbopol 1382 (INCI polímero cruzado de acrilato/acrilato de alquilo C<sub>10-30</sub>) así como Carbopol Aqua 30 (anteriormente Carbopol EX 473).

5

10

15

35

40

45

50

55

60

Otro agente espesante polimérico que va a usarse preferentemente es goma xantana, un heteropolisacárido aniónico microbiano que se produce por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aeróbicas y presenta una masa molar de 2 a 15 millones de Dalton. La goma xantana se forma de una cadena con glucosa unida con enlace β-1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgrupos está constituida por glucosa, manosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato, determinando el número de las unidades de piruvato la viscosidad de la goma xantana. La goma xantana puede obtenerse por ejemplo de la empresa Kelco con los nombres comerciales Keltrol® y Kelzan® o también de la empresa Rhodia con el nombre comercial Rhodopol®.

Los agentes de lavado y de limpieza líquidos acuosos preferentes contienen, con respecto al agente total, del 0,01 % al 1 % en peso y preferentemente del 0,1 % al 0,5 % en peso de agente espesante.

20 El agente de lavado y de limpieza líquido acuoso puede contener enzimas de forma encapsulada y/o directamente en la composición de agente de lavado y de limpieza. Como enzimas se tienen en cuenta en particular aquéllas de las clases de las hidrolasas tales como de las proteasas, esterasas, lipasas o enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas u otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen en la colada a la eliminación de manchas, tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón y agrisados. 25 Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además mediante la eliminación de residuos y microfibrillas a la conservación del color y al aumento de la suavidad del material textil. Para el blanqueo o para la inhibición de la transferencia de color pueden usarse también oxireductasas. Son especialmente muy adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de cepas bacterianas u hongos tales como Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyceus griseus y Humicola insolens. Preferentemente se usan proteasas del tipo subtilisina y en particular 30 proteasas que se obtienen de Bacillus lentus. A este respecto son especialmente interesantes mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o proteasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa, lipasa o enzimas de acción lipolítica y celulasa, en particular sin embargo proteasa y/o mezclas que contienen lipasa o mezclas con enzimas de acción lipolítica.

Los ejemplos de enzimas de acción lipolítica de este tipo son las conocidas cutinasas. También han resultado adecuadas en algunos casos peroxidasas u oxidasas. A las amilasas adecuadas pertenecen en particular  $\alpha$ -amilasas, iso-amilasas, pululanasas y pectinasas. Como celulasas se usan preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y  $\beta$ -glucosidasas, que se denominan también celobiasas, o mezclas de éstas. Dado que se diferencian distintos tipos de celulasa mediante sus actividades CMCasa y avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas mediante mezclas dirigidas de las celulasas.

Las enzimas pueden estar adsorbidas en un vehículo para protegerlas frente a la degradación temprana. La proporción de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas directamente en la composición de agente de lavado y de limpieza puede ascender por ejemplo a aproximadamente del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,12 % a aproximadamente el 2,5 % en peso.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede usarse un amplio número de las más diversas sales. Los cationes preferentes son los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferentes son los haluros y sulfatos. Desde el punto de vista de preparación técnica se prefiere el uso de NaCl o MgCl<sub>2</sub> en los agentes. La proporción de electrolitos en los agentes asciende habitualmente a del 0,5 % al 5 % en peso.

Los disolventes no acuosos que pueden usarse en los agentes de lavado y de limpieza líquidos proceden por eiemplo del grupo alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que éstos sean miscibles con aqua en el intervalo de concentración indicado. Preferentemente se seleccionan los disolventes de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propanodiol o butanodiol, glicerina, diglicol, propildiglicol o butildiglicol, etilenglicolmono-n-butiléter. hexilenalicol. etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetiléter, propilenglicoletiléter o propilenglicolpropiléter, dipropilenglicolmonoetiléter, dipropilenglicolmonometiléter diisopropilenglicolmonometiléter diisopropilenglicolmonoetiléter, metoxitriglicol, etoxitriglicol o butoxitriglicol, 1-butoxietoxi-2-propanol, 3-metil-3metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos pueden usarse en los agentes de lavado y de limpieza líquidos en cantidades entre el 0,5 % y el 15 % en peso, preferentemente sin embargo por debajo del 12 % en peso y en particular por debajo del 9 % en peso.

Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado y de limpieza líquidos al intervalo deseado puede indicarse el uso de agentes reguladores de pH. En este caso pueden usarse todos los ácidos o bases conocidos, siempre que

su uso no se prohíba por motivos de aplicación técnica o ecológicos o por motivos de protección del usuario. Habitualmente, la cantidad de estos agentes reguladores no sobrepasa el 7 % en peso de la formulación total.

Para mejorar el aspecto estético de los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden colorearse éstos con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya elección no causa al experto ningún tipo de dificultad, tienen una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a los demás ingredientes de los agentes y a la luz y no tienen ninguna sustantividad marcada con respecto a fibras textiles para no teñir a éstas.

5

35

40

45

60

65

Como inhibidores de formación de espuma que pueden usarse en los agentes de lavado y de limpieza líquidos se tienen en consideración por ejemplo jabones, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados eventualmente sobre materiales de soporte. Los agentes anti-redeposición adecuados, que se designan también como "repelentes a la suciedad, soil repellents", son por ejemplo éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una proporción de grupos metoxilo del 15 % al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 % al 15 % en peso, respectivamente con respecto al éter de celulosa no iónico así como los polímeros conocidos por el estado de la técnica del ácido ftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados, en particular polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol o derivados de éstos modificados de manera aniónica y/o no iónica. En particular se prefieren de éstos los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico.

Los blanqueadores ópticos (los denominados "agentes de blanqueo ópticos") pueden añadirse a los agentes de lavado y de limpieza líquidos para eliminar agrisados y amarilleados de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se fijan en las fibras y producen un aclaramiento y una acción de blanqueo simulada, transformando éstas la radiación ultravioleta invisible en luz de mayor longitud de onda visible, emitiéndose la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol como fluorescencia débilmente azul y con el tono amarillo de la colada agrisada o amarilleada da como resultado el blanco puro. Los compuestos adecuados proceden por ejemplo de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenilos, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como de los derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los blanqueadores ópticos se usan habitualmente en cantidades entre el 0,03 % y el 0,3 % en peso, con respecto al agente preparado.

Los inhibidores de agrisado tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra e impedir así la nueva fijación de la suciedad. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua, que contienen grupos ácidos. Además pueden usarse preparados de almidón solubles y otros productos de almidón distintos de los mencionados anteriormente, por ejemplo almidón degradado, almidones de aldehído etc. También puede usarse polivinilpirrolidona. Preferentemente se usan sin embargo ésteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a los agentes.

Dado que las estructuras planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, ya que las fibras individuales son sensibles a la flexión, doblamiento, prensado y apriete de manera transversal a la dirección de la fibra, los agentes pueden contener agentes anti-arrugas sintéticos. A esto pertenecen por ejemplo productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos o alcoholes grasos que han reaccionado en la mayoría de los casos con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

Para la lucha contra microorganismos, los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden contener principios activos antimicrobianos. Según esto, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción se diferencia entre agentes bacteriostáticos y bactericidas, agentes fungistáticos y fungicidas etc. Las sustancias importantes de estos grupos son por ejemplo cloruros de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halofenoles y acetato de fenolmercurio, pudiéndose prescindir en los agentes de acuerdo con la invención también completamente de estos compuestos.

Para impedir modificaciones indeseadas en los agentes de lavado y de limpieza líquidos y/o en las estructuras planas textiles tratadas, originadas mediante la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen por ejemplo fenoles sustituidos, hidroquinonas, brenzcatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos orgánicos.

Un aumento de la comodidad puede resultar del uso adicional de agentes antiestáticos que se añaden adicionalmente a los agentes. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad de superficie y permiten con ello un flujo mejorado de las cargas formadas. Los agentes antiestáticos externos son por regla general sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófobo y proporcionan a las superficies una película más o menos higroscópica.

Estos agentes antiestáticos en la mayoría de los casos tensioactivos pueden subdividirse en agentes antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo). Los agentes antiestáticos externos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR 1.156.513, GB 873 214 y GB 839 407. Los cloruros de lauril-(o estearil-)dimetibencilamonio dados a conocer en este caso son adecuados como agentes antiestáticos para estructuras planas textiles o como aditivo a agentes de lavado, obteniéndose adicionalmente un efecto de avivado.

5

10

15

30

35

40

45

50

55

Para la mejora de la capacidad de absorción de agua, de la nueva humectabilidad de las estructuras planas textiles tratadas y para la facilitación del planchado de las estructuras planas textiles tratadas pueden usarse en los agentes de lavado y de limpieza líquidos por ejemplo derivados de silicona. Éstos mejoran adicionalmente el comportamiento de enjuagado de los agentes mediante sus propiedades inhibidoras de formación de espuma. Los derivados de silicona preferentes son por ejemplo polidialquilsiloxanos o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferentes son polidimetilsiloxanos que eventualmente pueden derivatizarse y entonces tienen funcionalidad amino o son cuaternarios o presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Las viscosidades de las siliconas preferentes se encuentran a 25 °C en el intervalo entre 100 y 100.000 mPas, pudiéndose usar las siliconas en cantidades entre el 0,2 % y el 5 % en peso, con respecto al agente total.

Finalmente, los agentes de lavado y de limpieza líquidos pueden contener también absorbedores UV que se fijan en las estructuras planas textiles tratadas y mejoran la estabilidad a la luz de las fibras. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son por ejemplo los compuestos y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4, eficaces mediante desactivación sin radiación. Además son adecuados también benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en la posición 3 (derivados de ácido cinámico), eventualmente con grupos ciano en la posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del organismo.

Para evitar la degradación catalítica mediante metales pesados de determinados ingredientes de agentes de lavado pueden usarse sustancias que formen complejos con los metales pesados. Los agentes formadores de complejos de metales pesados adecuados son, por ejemplo, las sales alcalinas del ácido etilendiamintetraacético (EDTA) o del ácido nitrilotriacético (NTA) así como sales de metal alcalino de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos.

Una clase preferente de agentes formadores de complejos son los fosfonatos que están contenidos en agentes de lavado y de limpieza líquidos preferentes en cantidades del 0,01 % al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 2 % en peso y en particular del 0,03 % al 1,5 % en peso. A estos compuestos preferentes pertenecen en particular organofosfonatos, tales como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP) así como ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBSAM), que se usan en la mayoría de los casos en forma de sus sales de amonio o de metal alcalino.

Los agentes de lavado y de limpieza líquidos acuosos obtenidos son preferentemente claros, es decir no presentan ningún sedimento y son en particular preferentemente transparentes o al menos translúcidos.

Los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención pueden usarse para la limpieza de tejidos planos textiles.

Para la preparación de los agentes de lavado y de limpieza líquidos con goma gellan como espesante se añade en primer lugar la goma gellan en agua y se deja hinchar a 80 °C. A continuación se añade una pequeña cantidad de una solución salina, preferentemente con cationes metálicos trivalentes o divalentes como Al³+ o Ca²+. En la siguiente etapa se añaden los componentes ácidos tales como por ejemplo los alquilsulfonatos lineales, ácido cítrico, ácido bórico, ácido fosfónico, los étersulfatos de alcoholes grasos, etc. y los tensioactivos no iónicos. A continuación se añade una base, tal como por ejemplo NaOH, KOH, trietanolamina o monoetanolamina seguida del ácido graso, en caso de que esté presente. A continuación se añaden los ingredientes restantes y los disolventes del agente de lavado y de limpieza líquido acuoso así como, en caso de que esté presente, el espesante de poliacrilato a la mezcla y se ajusta el valor de pH a aproximadamente 8,5. Finalmente pueden añadirse las partículas que van a dispersarse y se distribuyen de manera homogénea mediante agitación y/o mezclado en el agente de lavado y de limpieza líquido acuoso.

La preparación de los agentes de lavado y de limpieza líquidos sin goma gellan se realiza por medio de métodos y procedimientos habituales y conocidos, mezclándose por ejemplo las partes constituyentes de manera sencilla en un recipiente agitador, disponiendo agua, disolventes no acuosos y tensioactivo(s) de manera conveniente y añadiéndose en porciones las otras partes constituyentes. Un calentamiento separado durante la preparación no es necesario, si esto se desea la temperatura de la mezcla no debería sobrepasar 80 °C.

Las cápsulas pueden dispersarse, por ejemplo, de manera estable en el agente de lavado y de limpieza líquido acuoso. De manera estable significa que los agentes son estables a temperatura ambiente y a 40 °C durante un

espacio de tiempo de al menos 4 semanas y preferentemente de al menos 6 semanas, sin que los agentes experimenten separación de fases o sedimenten.

### Ejemplos de realización

5

10

15

20

Ejemplo 1: Impedimento de la adhesión bacteriana en ensayos de colada simulados

Sobre muestras de material textil de tamaño definido se aplican suspensiones acuosas de germen de prueba con densidad de germen determinada y se secan. A continuación se lavan los portadores de germen textiles en un programa de lavado simulado en laboratorio, añadiéndose las sustancias que van a someterse a prueba a los baños de lavado. Después se determina el contenido de microorganismos supervivientes, con capacidad de reproducción sobre los portadores de germen textiles. La evaluación de los resultados se realiza mediante la comparación con una muestra de material textil no tratada, sin embargo contaminada, llevada como control, que se lavó en el baño de lavado sin adiciones de sustancias. Eventualmente pueden tratarse previamente los portadores de germen antes de la contaminación varias veces con la lejía de lavado.

Las cepas de prueba *Staphylococcus hominis* (DSM 20328) y *Corynebacterium amycolatum* (DSM 6922) se cultivan a 37 °C sobre CaSo-agar en condiciones aeróbicas durante 18-24. Las placas que se han hecho crecer se arrastran con agua, las suspensiones se filtran a través de lana de vidrio y se ajustan hasta obtener 10<sup>4</sup> KBE/ml. Los baños de lavado se colocan en matraces Erlenmeyer adecuados y contienen en total en 10 ml la concentración de agente de lavado de acuerdo con los requerimientos así como adiciones de principios activos eventuales. Las mezclas básicas de reacción así preparadas se calientan previamente hasta 30 °C durante aproximadamente 30 min.

Las piezas de material textil preparadas se colocan durante 15 min en un volumen suficiente de la suspensión de germen de prueba preparada y a continuación se secan a 37 °C durante 120 min. Tras el secado debe conseguirse un contenido en germen de 10<sup>3</sup> KBE/ml que se verifica mediante una determinación de número de gérmenes.

Le sigue la simulación del propio programa de lavado:

- añadir en cada caso 2 portadores de germen contaminados por mezcla básica de reacción de baño de lavado en el momento 0
  - agitar durante 60 min (200 rpm, 30 °C)
  - enjuagar 4x10 min con en cada caso 10 ml de agua (200 rpm)
- Cada portador de germen se agita en una mezcla básica de reacción de 10 ml con 2 ml de perlas de vidrio durante un minuto a 2500 rpm en la mezcladora por vórtex. A continuación se extienden las bacterias separadas por agitación en una serie de dilución sobre CaSo-agar, se incuban a 37 °C durante 2-4 días de manera aeróbica y se determina el número de gérmenes.
- En el ensayo de lavado simulado pudo detectarse una buena acción anti-adhesiva para PEG 600, PEG 12000, un copolímero de injerto de PEG 6000 y acetato de vinilo. Según esto, el copolímero de injerto mostró una mejor acción que los polietilenglicoles libres. Algunos de los resultados están representados a modo de tabla a continuación.

Tabla 1: Inhibición de la adhesión mediante PEG/acetato de vinilo sobre portadores de germen de poliéster

Table 1: Illimbioloti de la deficción modiante i Espacetato de virino cobre pertaderes de germon de ponector							
	KBE/cm <sup>2</sup>	de	S.	KBE/cm <sup>2</sup>	de	C.	
	hominis			amycolatum			
Agente de lavado líquido A	3,40			7,36			
Agente de lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato	1,92			0			
de vinilo (65/35)							

Tabla 2: Inhibición de la adhesión mediante PEG-acetato de vinilo sobre portadores de germen de poliéster en una formulación antimanchas sobre portadores de germen de poliéster

	KBE/cm <sup>2</sup>	de	S.	KBE/cm <sup>2</sup>	de	C.
	hominis			amycolatum		
Agente de lavado líquido B	2,06			0,58		
Agente de lavado líquido B + 2 ppm de PEG 6000/acetato de	1,06	·	<u> </u>	0,04		·
vinilo (65/35)						

Tabla 3: Inhibición de la adhesión mediante PEG/acetato de vinilo en distintas proporciones sobre portadores de germen de poliéster

germen de peneeter						
	KBE/cm <sup>2</sup> de <i>C. amycolatum</i>					
Agente de lavado líquido A	71,05					
Agente de lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato de vinilo (90/10)	6,82					
Agente de lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato de vinilo (80/20)	5,68					
Agente de lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato de vinilo (70/30)	20,23					

50

Agente d	e lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato de vinilo (60/40	) 27,82
Agente d	e lavado líquido A + 10 ppm de PEG 6000/acetato de vinilo (50/50	) 97,73

Ejemplo 3: Preparación de cápsulas de alginato

Se prepararon o se gotearon distintas cápsulas K1 a K6 con alginato como material de matriz en un baño de curado por medio de una instalación de goteo de Rieter.

Las respectivas disoluciones de alginato presentaban las composiciones indicadas en la tabla 4 (indicaciones en % en peso).

5

Tabla 4:							
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	
Alginato de Na	1	1	1	1	1	1	
Aerosil 200	3	3	3				
Sipernat 22S				3	3	3	
Microesferas huecas <sup>1</sup>	2	2	2	2	2	2	
Conservante	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Colorante anti-adhesivo	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Polímero	5	15	25	5	15	25	
Agua	hasta 100						

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> microesferas huecas cerámicas con un diámetro en el intervalo de 10 a 125 μm y una densidad en el intervalo de 0,5 a 0,7 g⋅cm<sup>-3</sup>.

#### El baño de curado usado contenía

- el 2,5 % en peso de CaCl<sub>2</sub>
- el 0,2 % en peso de cloruro de polidialildimetilamonio
- el 0,05 % en peso de conservante
- y hasta el 100 % en peso de agua.

Las cápsulas obtenidas K1 a K6 se lavaron varias veces con agua y un agente formador de complejos, tal como por ejemplo Dequest®.

Las cápsulas de acuerdo con la invención pueden dispersarse de manera estable en agentes de lavado y de limpieza líquidos acuosos de distinta composición. De manera estable significa que los agentes son estables a temperatura ambiente y a 40 °C durante un espacio de tiempo de al menos 4 semanas y preferentemente de al menos 6 semanas, sin que los agentes experimenten separación de fases o sedimenten.

En la tabla 5 se muestran agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención E1 a E4. Los agentes de lavado y de limpieza obtenidos E1 a E4 presentaban una viscosidad de aproximadamente 1.000 mPas. El valor de pH de los agentes de lavado y de limpieza líquidos se encontraba en 8,5.

30

25

	Tabla 5:			
	E1	E2	E3	E4
Goma gellan	0,2	0,2	0,15	
Goma xantana			0,15	
Poliacrilato (Carbopol Aqua 30)	0,4	0,4		0,6
Alcohol graso C <sub>12-14</sub> con 7 OE	22	10	10	10
Alquil(C <sub>9-13</sub> )bencenosulfonato, sal de Na		10	10	10
Alquil(C <sub>12-14</sub> )poliglicósido	1			
Ácido cítrico	1,6	3	3	3
Ácido fosfónico	0,5	1	1	1
Laurilétersulfato de sodio con 2 OE	10	5	5	
Monoetanolamina	3	3	3	
Ácido graso C <sub>12-18</sub>	7,5	7,5	7,5	5
Propilenglicol		6,5	6,5	
Cumenosulfonato de Na		2	2	
Ácido bórico				1
Enzimas, colorantes, estabilizadores	+	+	+	+
Cápsulas K1 con aprox. 2000 μm Ø	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

### **REIVINDICACIONES**

1. Uso de polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos para impedir o para reducir la adhesión de microorganismos a materiales textiles, seleccionándose los polímeros de acción anti-adhesiva del grupo de los copolímeros de injerto, conteniendo los polímeros de acción anti-adhesiva un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 - 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso.

5

10

15

30

40

45

- 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de los microorganismos se trata de bacterias.
- 3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por que en el caso de las bacterias se trata de bacterias formadoras de olor
- 4. Uso según la reivindicación 3, caracterizado por que las bacterias se seleccionan de estafilococos formadores de olor, cocos anaeróbicos gram-positivos, de corinabacterias formadoras de olor, de micrococos formadores de olor y/o de bacterias formadoras de olor de los géneros *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Stenotrophomonas*, y/o bacilos.
- 5. Uso de polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos para reducir o impedir olor en la colada, seleccionándose los polímeros de acción anti-adhesiva del grupo de los copolímeros de injerto, conteniendo los polímeros de acción anti-adhesiva un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso.
  - 6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos están incluidos en una cápsula.
  - 7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que en el caso de la cápsula se trata de una estructura de matriz polimérica.
- 8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que la estructura de matriz polimérica se selecciona de una estructura de matriz de alginato, carragenano, goma gellan y mezclas de los mismos, que pueden obtenerse mediante precipitación de los polímeros en presencia de cationes.
  - 9. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el uso se realiza en un agente de lavado o de limpieza o en un agente de tratamiento de materiales textiles.
  - 10. Cápsula, caracterizada por que ésta contiene polímeros de acción anti-adhesiva frente a microorganismos, seleccionándose los polímeros de acción anti-adhesiva del grupo de los copolímeros de injerto, conteniendo los polímeros de acción anti-adhesiva un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso.
- 11. Cápsula según la reivindicación 10, caracterizada por que en el caso de la cápsula se trata de una estructura de matriz polimérica.
  - 12. Agente seleccionado de agentes de lavado y de limpieza y agentes de tratamiento de materiales textiles, caracterizado por que éste contiene un polímero anti-adhesivo que se selecciona del grupo de los copolímeros de injerto y contiene un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso, y/o una cápsula según una de las reivindicaciones 10 u 11.
- 60 13. Materiales textiles, caracterizados por que éstos se trataron con polímeros anti-adhesivos frente a microorganismos que se seleccionan del grupo de los copolímeros de injerto y contienen un elemento estructural seleccionado del grupo de los polietilenglicoles solubles en agua con un peso molecular de 5000 7000 g/mol y representando el elemento estructural la base de injerto del copolímero de injerto y estando compuestas las ramas de injerto de poli(acetato de vinilo), ascendiendo la proporción de la base de injerto al 55-95 % en peso y la proporción de las ramas de injerto de manera correspondiente al 5-45 % en peso, y/o con cápsulas según una de las reivindicaciones 10 u 11 y/o con un agente de acuerdo con la reivindicación 12.