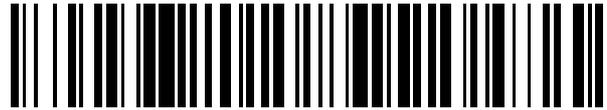


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 090**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

D06L 3/02 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10707913 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2411496**

54 Título: **Agente de blanqueo no agresivo**

30 Prioridad:

24.03.2009 DE 102009001786

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

25.11.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NORDSKOG, ANETTE;
SENDOR-MÜLLER, DOROTA;
RYBINSKI VON, WOLFGANG;
SCHMIEDEL, PETER;
HUCHEL, URSULA;
WEBER, THOMAS;
ERPENBACH, SIGLINDE;
BARRELEIRO, PAULA y
HÄTZELT, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 552 090 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

Agente de blanqueo no agresivo

5 La presente invención se refiere al uso de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi para la reducción del daño de complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo durante el tratamiento de material que contiene celulosa, en particular durante el lavado de materiales textiles, a un procedimiento no agresivo para el tratamiento de material que contiene celulosa en presencia de un agente de blanqueo que contiene peroxígeno y un complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo así como agentes que contienen agente de blanqueo que contiene peroxígeno, complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo y polímero sacarídico que lleva grupos carboxi.

15 Los compuestos de peroxígeno inorgánicos, en particular peróxido de hidrógeno y compuestos de peroxígeno sólidos que se disuelven en agua con liberación de peróxido de hidrógeno, tales como perborato sódico y carbonato sódico perhidrato, se conocen desde hace tiempo como oxidantes con fines de desinfección y blanqueo. El efecto de oxidación de estas sustancias depende en soluciones diluidas intensamente de la temperatura; de este modo no se consigue, por ejemplo con H₂O₂ o perborato en baños de blanqueo alcalinos hasta temperaturas por encima de aproximadamente 80 °C un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles ensuciados. A temperaturas menores, el efecto de oxidación de los compuestos de peroxígeno inorgánicos se puede mejorar mediante la adición de los denominados activadores de blanqueo, para los cuales se han dado a conocer en la bibliografía numerosas propuestas, sobre todo de las clases de sustancias de los compuestos de *N*- u *O*-acilo, por ejemplo, alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas *N*-aciladas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, ésteres de ácidos carboxílicos, en particular nonanoiloxi-bencenosulfonato de sodio, isononoiloxi-bencenosulfonato de sodio y derivados de azúcar acilados, tales como pentaacetilglucosa. Mediante adición de estas sustancias se puede aumentar el efecto de blanqueo de baños de peróxido acuosos hasta que ya a temperaturas alrededor de 60 °C aparecen en esencia los mismos efectos que con el baño de peróxido únicamente a 95 °C. El daño del tejido a este respecto permanece en un marco aceptable para el consumidor.

30 En un esfuerzo por procedimientos que ahorren energía de lavado y blanqueo en los últimos años ganan importancia temperaturas de aplicación claramente por debajo de 60 °C, en particular por debajo de 45 °C hasta por debajo de la temperatura de agua fría.

35 A estas bajas temperaturas por norma general el efecto de los compuestos activadores conocidos hasta ahora disminuye claramente. Por tanto, no han faltado intentos de desarrollar sistemas de blanqueo más eficaces para este intervalo de temperaturas. Un punto de partida para esto resulta del empleo de compuestos que proporcionan peróxido de hidrógeno junto con sales y complejos de metales de transición como los denominados catalizadores de blanqueo. En estos, probablemente debido a la elevada reactividad de los intermedios oxidantes que se producen a partir de los mismos y el compuesto de peroxígeno, no obstante, existe el riesgo del daño oxidativo de materiales textiles. El empleo de tales catalizadores de metales de transición en agentes de lavado en la práctica hasta ahora se ha visto dificultado debido a que entonces el daño del tejido es claramente mayor que en un sistema convencional formador de perácido de agente de blanqueo y activador de blanqueo. Lo mismo se aplica de forma razonable a procesos de blanqueo que se llevan a cabo durante la preparación de material que contiene celulosa, tal como pasta celulósica o papel.

50 Por la solicitud de patente DE 197 38 273 A1 y la solicitud internacional de patente WO 99/64554 A1 son conocidos agentes de lavado que contienen carboximetilcelulosa, catalizador de blanqueo que contiene Mn y percarbonato de sodio así como su empleo en procedimientos de lavado de blanqueo. La solicitud internacional de patente WO 96/06155 A1 se refiere a la reducción de daños de materiales textiles mediante el empleo de sales de amonio en agentes de lavado que contienen complejo de metal que cataliza el blanqueo, compuesto de peroxígeno y dado el caso otros ingredientes de agente de lavado a los que pertenecen también dispersantes tales como alginatos.

55 La presente invención tiene por objetivo reducir, en el caso del tratamiento blanqueador de material que contiene celulosa, por ejemplo, durante el lavado de materiales textiles que contienen algodón, el daño del material que contiene celulosa, por ejemplo, de un material textil que contiene algodón, durante el empleo de catalizadores con actividad de blanqueo sin influir a este respecto esencialmente en el poder de blanqueo.

60 En un primer aspecto, el objeto de la invención es el uso de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi para la reducción del daño de material que contiene celulosa mediante la presencia de complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo en el tratamiento blanqueador de material que contiene celulosa, que está caracterizado por que el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi se elige de alginato, pectina, pectinato y mezclas de al menos dos de los mismos.

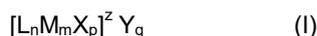
65 El ácido algínico o sus sales son ingredientes de origen natural de algas marrones (*Phaeophyceae*), en las que están presentes como constituyentes de pared celular. Los ácidos algínicos son polisacáridos ácidos que contienen grupos

carboxi con un peso molecular relativo MR de aproximadamente 200.000, compuestos de ácido *d*-manurónico y ácido *l*-gulurónico en distintas proporciones que están enlazados a través de enlaces 1,4-glucosídicos. Los alginatos útiles de acuerdo con la invención son en particular las sales de metal alcalino y alcalinotérreo del ácido alginico, no teniendo que estar presentes todos los grupos carboxi del ácido alginico en forma de sal. Los alginatos de sodio, potasio, amonio y magnesio son bastante solubles en agua. La viscosidad de las soluciones de alginato depende, entre otras cosas, de la masa molar y del contraión. Los alginatos de calcio forman, por ejemplo, con determinadas proporciones de cantidades geles termoirreversibles. Los alginatos sódicos dan como resultado en agua soluciones más o menos altamente viscosas.

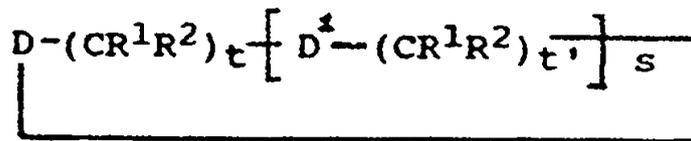
En el caso de las pectinas se trata de polisacáridos de origen natural, cuyo constituyente principal (en normalmente al menos el 65 % en peso) es el ácido α -*D*-galacturónico. Los monómeros de ácido galacturónico están unidos entre sí a través de enlaces α -1,4-, la mayoría de las veces también en una pequeña parte a través de enlaces β -1,4-glucosídicos y de este modo forman la estructura de la molécula de pectina. La estructura lineal se interrumpe periódicamente por enlaces 1,2 con α -*L*-ramnosa. Las unidades de ramnosa en las pectinas naturales llevan cadenas laterales oligoméricas de los azúcares arabinosa, galactosa y/o xilosa. Las cadenas laterales de azúcar neutro a su vez se pueden clasificar en arabinanos, galactanos y arabinogalactano-I así como arabinogalactano-II que está enlazado con proteínas. Las longitudes de las cadenas laterales se encuentran la mayoría de las veces entre una y 50 unidades de azúcar. En la obtención industrial de las pectinas, estas cadenas laterales en su mayor parte se pierden. Los grupos hidroxilo de C2 y/o C3 de las unidades de ácido galacturónico están en pequeñas partes acetilados o sustituidos por otros azúcares neutros, tales como *D*-galactosa, *D*-xilosa, *L*-arabinosa, *L*-ramnosa. Una parte de los grupos carboxilo del ácido poligalacturónico por norma general está esterificado con metanol. El grado de esterificación y acetilación varía con la procedencia de la pectina. Con influencia de soluciones acuosas-alcalinas o pectinasa sobre pectina se produce ácido pectosínico y entonces ácido pectínico. El ácido pectínico forma una masa incolora, apenas soluble en agua fría, difícilmente en agua caliente, nada en alcohol, fácilmente soluble en soluciones de sales neutras; reacciona y tiene sabor ácido y forma sales de tipo gelatina solubles con los materiales alcalinos, insolubles con otros metales. Mediante deposición de iones calcio a las unidades de ácido galacturónico se produce el pectinato cálcico esencialmente insoluble en agua. Los pectinatos útiles de acuerdo con la invención son en particular las sales de metal alcalino y alcalinotérreo del ácido pectínico, prefiriéndose en particular las sales de metal alcalino y no teniendo que estar presentes todos los grupos carboxi del ácido pectínico en forma de sal.

Como compuestos de complejos de metales de transición activadores del blanqueo se consideran en particular aquellos de los metales Fe, Mn, Co, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu y/o Cr, por ejemplo, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno-saleno, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode que contienen nitrógeno, complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina y complejos de hierro o manganeso con ligandos poliazacicloalcano tales como TACN.

A los compuestos de complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo preferentes pertenecen complejos de metales de la Fórmula (I)



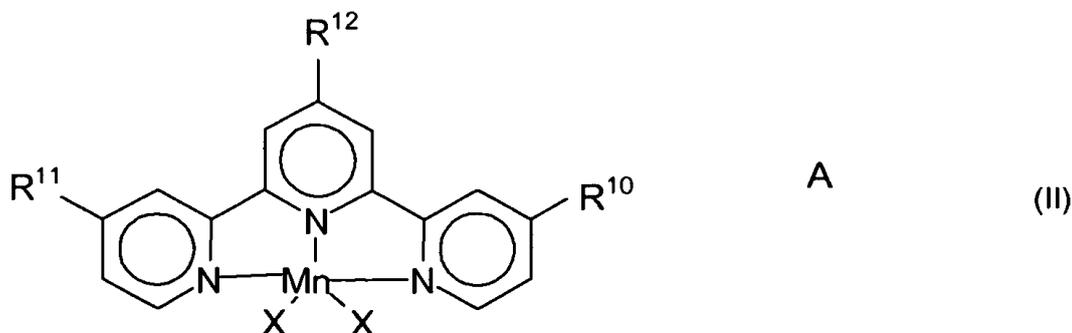
en la que M representa manganeso o hierro o mezclas de estos metales que pueden estar presentes en el estado de oxidación II, III, IV o V, o en mezclas de los mismos, n y m son independientemente entre sí números enteros con un valor de 1 a 4, X representa una especie de coordinación o de puente, p es un número entero con un valor de 0 a 12, Y es un contraión cuyo tipo depende de la carga z del complejo que puede ser positiva, cero o negativa, q = z/[carga Y] y L es un ligando que es una molécula orgánica macrocíclica de la Fórmula general



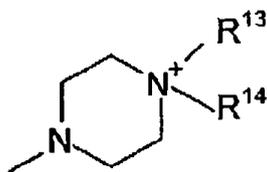
en la que cada uno de los restos R^1 y R^2 puede ser cero, H, alquilo o arilo, dado el caso sustituido; t y t' son independientemente entre sí 2 o 3; D y D^1 son independientemente entre sí N, NR, PR, O o S, donde R representa H, alquilo o arilo, dado el caso sustituido; y s es un número entero con un valor de 2 a 5 en el que, en el caso D = N, uno de los enlaces heterocarbono unidos a esto está insaturado, lo que conduce al establecimiento de una subpieza $N = CR^1$. El metal M preferente es manganeso. La especie de coordinación o de puente X preferentemente es un pequeño ion de coordinación o una molécula de puente o una mezcla de los mismos, por ejemplo, agua, OH^- , O^{2-} , S^{2-} , $-S(=O)-$, N^{3-} , HOO^- , O_2^{2-} , O_2^- , amina, Cl^- , SCN^- , N_3^- y carboxilato tal como, por ejemplo, acetato o mezclas de los mismos. Cuando la carga z es positiva, Y es un anión, tal como, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, rodanida, hexafluorofosfato, sulfato, sulfato de alquilo, sulfonato de alquilo o acetato; cuando la carga z es negativa, Y es un catión tal como, por ejemplo, un ion de metal alcalino, ion de amonio o ion de metal

alcalinotérreo. A los ligandos L preferentes pertenecen 1,4,7-triazaciclononano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano y 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano.

5 En otra forma de realización preferente, el compuesto de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo se corresponde con la Fórmula general (II)



10 en la que R¹⁰ y R¹¹ se refieren independientemente entre sí a hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₁₈, un grupo -NR¹³R¹⁴, un grupo -N⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ o un grupo



15 R¹² se refiere a hidrógeno, -OH o un grupo alquilo C₁₋₂₈, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ independientemente entre sí a hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o hidroxialquilo y X a halógeno y A se refiere a un ligando de anión compensador de carga que en función de su carga y el tipo y la cantidad de las otras cargas, en particular de la carga del átomo central de manganeso, también puede estar ausente o estar presente múltiples veces. El manganeso puede presentar allí al igual que en los complejos de acuerdo con la Fórmula (I) el nivel de oxidación II, III, IV o V. En caso deseado, aunque es menos preferente, en tales compuestos de complejo en lugar del átomo central de Mn pueden estar presentes también otros metales de transición tales como, por ejemplo, Fe, Co, Ni, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu y/o Cr.

20 Un procedimiento para llevar a cabo el uso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en caso deseado a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 95 °C. Preferentemente, la temperatura se encuentra en el intervalo de 20 °C a 40 °C.

25 El procedimiento se puede llevar a cabo en caso deseado a valores de pH en el intervalo de débilmente ácido a alcalino, en particular en el intervalo de pH 5 a pH 12, preferentemente pH 8 a pH 11.

30 En el procedimiento se emplean preferentemente concentraciones de 0,0001 g/l a 2 g/l, en particular de 0,01 g/l a 1 g/l de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi en la solución acuosa de tratamiento.

35 Las concentraciones de peroxígeno preferentes en el procedimiento de lavado de materiales textiles (calculadas como H₂O₂) en la lejía de lavado se encuentran en el intervalo de 0,001 g/l a 10 g/l, en particular de 0,1 g/l a 1 g/l. La concentración de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo en la lejía de lavado se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 μmol/l a 100 μmol/l, en particular de 0,5 μmol/l a 25 μmol/l.

40 El procedimiento se puede realizar, por ejemplo, al añadir agente de blanqueo que contiene peroxígeno, complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo y el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi respectivamente por separado a una solución de tratamiento para material que contiene celulosa, por ejemplo una solución de lavado que puede contener un agente de lavado habitual. También es posible no emplear el complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo terminado, sino por separado uno o varios ligandos que pueden formar en el proceso con un metal de transición *in situ* un complejo de metal de transición que refuerce el blanqueo; entonces el metal de transición se puede dosificar también por separado en forma de una sal o un complejo que no refuerza el blanqueo o en el proceso como constituyente del agua industrial empleada para eso o a través del material que contiene celulosa que se debe tratar se introduce en el proceso en los materiales textiles que se deben limpiar, por ejemplo, como constituyente de la suciedad que se debe retirar. A este respecto es posible y preferente introducir conjuntamente el complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo y el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi al mismo tiempo, en particular como premezcla que preferentemente contiene agua o presente como solución acuosa.

Sorprendentemente se ha encontrado que mediante el empleo del polímero sacarídico que lleva grupos carboxi no solo se reduce el daño del material que contiene celulosa, sino que también se mejora el poder del blanqueo del sistema de agente de blanqueo que contiene peroxígeno y complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo. Por tanto, otro objeto de la invención es el uso de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi para la mejora del poder de blanqueo de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo en soluciones acuosas que contienen agente de blanqueo que contiene peroxígeno que está caracterizado por que el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi se selecciona de alginato, pectina, pectinato y mezclas de al menos dos de los mismos.

Preferentemente se emplea un agente que contiene agente de blanqueo que contiene peroxígeno, complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo o un ligando que en el proceso puede formar con un metal de transición *in situ* un complejo de metal de transición que refuerce el blanqueo y polímero sacarídico que lleva grupos carboxi.

Tales agentes de lavado que pueden estar presentes en forma sólida o como líquidos o pastas pueden emplearse como tales en procedimientos de lavado a máquina o a mano, pero emplearse también como aditivos de agentes de lavado y/o como agentes de pretratamiento de ropa o de materiales textiles.

Como aditivo de agente de lavado se emplean agentes junto con un agente de lavado habitual. Esto es razonable sobre todo cuando el usuario quiere mejorar el agente de lavado habitual en su poder de blanqueo. En el pretratamiento de ropa, los agentes se emplean para mejorar la retirada de suciedad incrustada o manchas, en particular "manchas problemáticas", tales como café, té, vino tinto, hierba o zumo que solo se pueden retirar con dificultad mediante el lavado con agentes de lavado de materiales textiles habituales, pero que son accesibles a un ataque oxidativo. Otro campo de uso de tales agentes es la eliminación de suciedades locales de superficies por lo demás limpias, de tal manera que se puede evitar un proceso más complejo de lavado o limpieza de la formación total correspondiente, ya sea solo una prenda de vestir o una alfombra o una parte de acolchado de un mueble. Para esto se puede aplicar de forma sencilla un agente, dado el caso junto con una cantidad de agua que no es suficiente para la completa disolución del agente sobre la superficie textil o su parte a limpiar, aportar dado el caso energía mecánica, por ejemplo, mediante frotamiento con un paño o una esponja y eliminar después de un tiempo que debe establecer el usuario el agente y la suciedad disgregada oxidativamente mediante eliminación por lavado con agua, por ejemplo, con ayuda de un paño o una esponja humedecida.

Preferentemente, los agentes contienen del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso, en particular del 0,02 % en peso al 0,3 % en peso de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo. Como alternativa o dado el caso también adicionalmente, el agente puede contener también únicamente uno o varios ligandos que en el proceso de lavado con un metal de transición pueden formar *in situ* un complejo de metal de transición que refuerce el blanqueo. A este respecto, el metal de transición puede estar presente en forma de una sal o un complejo que no refuerce el blanqueo también en el agente de lavado o se puede introducir en el proceso de lavado como constituyente del agua industrial empleada para ello o a través del material textil que se debe limpiar, por ejemplo, como constituyente de la suciedad que se debe retirar, en el proceso de lavado.

Los agentes de lavado y de limpieza, además del agente de blanqueo que contiene peroxígeno, el complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo o el ligando que puede formar *in situ* el complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo y polímero sacarídico que lleva grupos carboxi en principio puede contener todos los ingredientes conocidos y habituales en tales agentes. Los agentes de lavado y limpieza pueden contener en particular sustancias de soporte, tensioactivos con actividad superficial, enzimas, agentes secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH, polímeros con efectos especiales, tales como polímeros de lavado facilitado, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisado, principios activos que reduzcan las arrugas y principios activos que conserven la forma y otros coadyuvantes tales como iluminadores ópticos, reguladores de espuma, activadores de peroxígeno adicionales, colorantes y fragancias.

Como compuestos de peroxígeno adecuados para el empleo en el uso de acuerdo con la invención se consideran sobre todo perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaproico, ácido perbenzoico o sales del diácido diperdodecanoico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que ceden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado, a las que pertenecen perborato de metal alcalino, percarbonato, persilicato y/o persulfato de metal alcalino tal como carato. Siempre que se deban emplear compuestos de peroxígeno sólidos, los mismos se pueden usar en forma de polvos o granulados que también pueden estar envueltos en principio de forma conocida. La adición de cantidades reducidas de estabilizantes de agente de blanqueo conocidos tales como, por ejemplo, de fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos así como sales de magnesio tales como sulfato de magnesio puede ser apropiada. Un agente contiene preferentemente del 15 % en peso al 50 % en peso, en particular del 18 % en peso al 35 % en peso de agente de blanqueo que contiene peroxígeno, en particular, percarbonato de metal alcalino. Como alternativa o dado el caso adicionalmente, en el procedimiento el peróxido de hidrógeno se puede generar también mediante un sistema enzimático, concretamente una oxidasa en combinación con su sustrato que en una configuración preferente de la invención es constituyente del agente y en el mismo puede sustituir parcialmente o preferentemente por completo el agente de blanqueo que contiene peroxígeno.

Adicionalmente al compuesto de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo, en los agentes puede emplearse en caso deseado otros compuestos conocidos como principios activos que activan el blanqueo, en

particular, activadores del blanqueo convencionales, es decir, compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácido perbenzoico dado el caso sustituido y/o ácidos peroxocarboxílicos con 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados activadores de blanqueo habituales que llevan grupos *O*- y/o *N*-acilo del número de átomos de C mencionado y/o dado el caso grupos benzoílo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, en particular, tetraacetiletilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), fenilsulfonatos acilados, en particular nonanoiloxi- o isononanoiloxibencenosulfonato, capro- o valerolactamas *N*-aciladas, en particular *N*-acetilcaprolactama, alcoholes polihidroxílicos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano así como sorbitol y manitol acetilado y derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetillactosa así como glucamina acetilada, dado el caso *N*-alquilada y gluconolactona. También se pueden emplear nitrilos que forman perácidos imídicos en condiciones de perhidrólisis tales como 4-morfolincarbonitrilo o acetonitrilos que llevan grupos amonio. Sin embargo, los agentes preferentemente están exentos de tales activadores de blanqueo convencionales.

Los agentes pueden contener uno o varios tensioactivos, considerándose en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas. Son tensioactivos no iónicos adecuados en particular alquilglucósidos y productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilglucósidos o alcoholes lineales o ramificados con respectivamente 12 a 18 átomos de C en la parte de alquilo y de 3 a 20, preferentemente 4 a 10 grupos de alquiléter. Además se pueden usar productos correspondientes de etoxilación y/o propoxilación de *N*-alquil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos que en relación con la parte de alquilo se corresponden con los derivados de alcohol de cadena larga mencionados así como de alquilfenoles con 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

Son tensioactivos aniónicos adecuados en particular jabones y aquellos que contienen grupos sulfato o sulfonato con iones de metal alcalino preferentes como cationes. Son jabones que se pueden usar preferentemente las sales de metal alcalino de los ácidos grasos saturados o insaturados con 12 a 18 átomos de C. Tales ácidos grasos se pueden emplear también en una forma no completamente neutralizada. A los tensioactivos útiles del tipo sulfato pertenecen las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de C y los productos de sulfatación de los tensioactivos no iónicos mencionados con un bajo grado de etoxilación. A los tensioactivos que se pueden usar de tipo sulfonato pertenecen los alquilbencenosulfonatos lineales con 9 a 14 átomos de C en la parte de alquilo, alcanosulfonatos con 12 a 18 átomos de C, así como sulfonatos de olefina con 12 a 18 átomos de C, que se producen en el caso de la reacción de las monoolefinas correspondientes con trióxido de azufre así como ésteres de alfa-sulfoácido graso que se producen durante la sulfonación de ésteres de metilo o de etilo de ácido graso.

Tales tensioactivos están contenidos en los agentes de limpieza o de lavado en cantidades de preferentemente el 5 % en peso al 50 % en peso, en particular del 8 % en peso al 30 % en peso.

Un agente contiene preferentemente al menos un adyuvante orgánico y/o inorgánico, soluble en agua y/o insoluble en agua. A las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pertenecen ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos de azúcar, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y poliméricos, en particular ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamin-*N,N'*-disuccínico y ácido etilendiaminotetraacético así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en particular amino-tris(ácido metilfosfónico), etilendiamintetraquis(ácido metilfosfónico) y ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, hidroxicoompuestos poliméricos tales como dextrina así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos accesibles mediante oxidación de polisacáridos o dextrinas, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos a partir de los mismos, que pueden contener también incorporados por polimerización pequeños porcentajes de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico. El peso molecular relativo de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5.000 y 200.000, el de los copolímeros entre 2.000 y 200.000, preferentemente de 50.000 a 120.000, en cada caso con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferido presenta un peso molecular relativo de 50.000 a 100.000. Compuestos adecuados, aunque también menos preferidos de esta clase son copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con vinil éteres, tales como vinilmetil éteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pueden utilizarse también terpolímeros, que contienen como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales así como como tercer monómero alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en particular de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, prefiriéndose especialmente ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en la posición 2 con un resto alquilo o resto arilo. Los polímeros de este tipo presentan en general un peso molecular relativo entre 1.000 y 200.000. Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acetato de vinilo. Todos los ácidos mencionados se utilizan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales alcalinas.

65

Las sustancias adyuvantes orgánicas de este tipo pueden estar contenidas, si se desea, en cantidades hasta el 40 % en peso, en particular hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso.

5 Como materiales adyuvantes inorgánicos solubles en agua se tienen en cuenta en particular fosfatos alcalinos poliméricos, que pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio o de potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de ello son difosfato de tetrasodio, dihidrogenodifosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametafosfato de sodio así como las sales de potasio correspondientes o mezclas de sales de sodio y de potasio. Como materiales adyuvantes inorgánicos, insolubles en agua, dispersables en agua se utilizan en particular aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente no por encima del 40 % en peso y en agentes líquidos en particular del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad de agente de lavado, en particular zeolita A, P y opcionalmente X. Cantidades próximas al límite superior mencionado se utilizan preferentemente en agentes sólidos, en forma de partícula. Los aluminosilicatos adecuados no presentan en particular ninguna partícula con un tamaño de grano por encima de 30 μm y se componen preferentemente en al menos el 80 % en peso de partículas con un tamaño por debajo de 10 μm . Su poder enlazante de calcio, que puede determinarse de acuerdo con los datos del documento de patente alemana DE 24 12 837, se encuentra por regla general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo.

20 Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos, que pueden encontrarse por separado o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden usarse en los agentes de acuerdo con la invención como sustancias olorosas presentan preferentemente una relación molar de óxido alcalino a SiO_2 por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden encontrarse de manera amorfa o cristalina. Silicatos alcalinos preferidos son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos, que pueden encontrarse por separado o en mezcla con silicatos amorfos, se utilizan preferentemente filosilicatos cristalinos de fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{yH}_2\text{O}$, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4 e y un número de 0 a 20 y valores preferidos para x son 2, 3 o 4. Filosilicatos cristalinos preferidos son aquellos en los que x en la fórmula general mencionada adopta los valores 2 o 3. En particular se prefieren disilicatos de β -sodio como de δ -sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{yH}_2\text{O}$). También pueden utilizarse en los agentes silicatos alcalinos cristalinos prácticamente libres en agua, producidos a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general mencionada anteriormente, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En una forma de realización preferida adicional del agente se utiliza un filosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como puede producirse a partir de arena y sosa. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se utilizan en una forma de realización preferida adicional de los agentes. En una configuración preferida de los agentes se utiliza un compuesto granular a partir de silicato alcalino y carbonato alcalino, tal como puede obtenerse en el mercado por ejemplo con el nombre Nabion® 15. En el que caso de que como sustancia de soporte adicional esté presente también aluminosilicato de metal alcalino, en particular, zeolita, la proporción en peso de aluminosilicato a silicato, respectivamente en relación con las sustancias activas exentas de agua asciende preferentemente a de 1:10 a 10:1. En los agentes que contienen silicatos de metal alcalino tanto amorfos como cristalinos, la proporción en peso de silicato de metal alcalino amorfo a silicato de metal alcalino cristalino preferentemente es de 1:2 a 2:1 y en particular de 1:1 a 2:1.

45 Las sustancias de soporte están contenidos en los agentes de lavado o de limpieza preferentemente en cantidades de hasta el 60 % en peso, en particular del 5 % en peso al 40 % en peso, mientras que los agentes desinfectantes preferentemente están exentos de las sustancias de soporte que únicamente forman complejos con los componentes de la dureza de agua y preferentemente no contienen más del 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso de sustancias que forman complejos de metales pesados, preferentemente del grupo que comprende ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos y ácidos hidroxipolifosfónicos y sus sales solubles en agua así como sus mezclas.

50 En una configuración preferente de la invención, un agente presenta un bloque de sustancia de soporte soluble en agua. Mediante el uso de la expresión "bloque de soporte" en el presente documento se quiere señalar de forma expresa que los agentes no contienen ninguna otra sustancia de soporte que aquellas que son solubles en agua, es decir, todas las sustancias de soporte contenidas en el agente están agrupadas en el así caracterizado "bloque", estando exceptuadas en todo caso las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o aditivos estabilizantes en reducidas cantidades en los restantes ingredientes de los agentes de forma habitual en el mercado. A este respecto, por la expresión "soluble en agua" ha de entenderse que el bloque de soporte a la concentración que se produce gracias a la cantidad de uso del agente contenido en el mismo en las condiciones habituales se disuelve sin residuos. Preferentemente, al menos el 15 % en peso y hasta el 55 % en peso, en particular del 25 % en peso al 50 % en peso de bloque de soporte soluble en agua está contenido en los agentes. El mismo preferentemente está compuesto de los componentes

- a) del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido cítrico, citrato de metal alcalino y/o carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido también al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino,
- b) hasta el 10 % en peso de silicato de metal alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5,
- c) hasta el 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato de metal alcalino,
- d) hasta el 50 % en peso de fosfato de metal alcalino y

e) hasta el 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

refiriéndose las indicaciones de cantidades a todo el agente de lavado o de limpieza. Esto se cumple también para todas las demás indicaciones de cantidades, a menos que se indique expresamente de otro modo.

5 En una forma de realización preferente de los agentes, el bloque de soporte soluble en agua contiene al menos 2 de los componentes b), c), d) y e) en cantidades superiores al 0 % en peso.

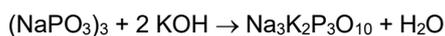
10 En relación con el componente a), en una forma de realización preferente de los agentes están contenidos del 15 % en peso al 25 % en peso de carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 0,5 % en peso al 2,5 % en peso de ácido cítrico y/o citrato de metal alcalino. En una forma de realización alternativa de los agentes, como componente a) están contenidos del 5 % en peso al 25 % en peso, en particular del 5 % en peso al 15 % en peso de ácido cítrico y/o citrato de metal alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 5 % en peso de carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino. En caso de que estén presentes tanto carbonato de metal alcalino como hidrogenocarbonato de metal alcalino, el componente a) presenta carbonato de metal alcalino e hidrogenocarbonato de metal alcalino, preferentemente en la proporción en peso de 10:1 a 1:1.

20 En relación con el componente b), en una forma de realización preferente de los agentes están contenidos del 1 % en peso al 5 % en peso de silicato de metal alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5.

25 En relación con el componente c), en una forma de realización preferente de los agentes están contenidos del 0,05 % en peso al 1 % en peso de ácidos fosfónicos y/o fosfonato de metal alcalino. A este respecto, por ácidos fosfónicos se entiende también dado el caso ácidos alquil- y arilfosfónicos sustituidos tales como, por ejemplo, ácido fenilfosfónico que pueden presentar también varias agrupaciones de ácido fosfónico (los denominados ácidos polifosfónicos). Preferentemente se seleccionan entre los ácidos hidroxil- y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales de metal alcalino, tales como, por ejemplo, ácido dimetilaminometanodifosfónico, ácido 3-aminopropan-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-metanodifosfónico, ácido 1-hidroxi-etan-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris(metilenfosfónico) y derivados acilados del ácido fosfórico, que pueden emplearse también en mezclas discrecionales.

35 En relación con el componente d), en una forma de realización preferente de los agentes está contenido del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato de metal alcalino, en particular polifosfato trisódico. A este respecto el fosfato de metal alcalino es la denominación sumatoria de las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que se pueden diferenciar ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos a este respecto aúnan en sí varias ventajas: actúan como soporte de metal alcalino, evitan las deposiciones de cal sobre partes de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y además contribuyen al poder de limpieza. El dihidrogenofosfato sódico, NaH_2PO_4 existe como dihidrato (densidad 1,91 gcm⁻³, punto de fusión 60°) y como monohidrato (densidad 2,04 gcm⁻³). Ambas sales son polvos blancos muy fácilmente solubles en agua que con recalentamiento pierden el agua de cristalización y a 200 °C se convierten en el difosfato débilmente ácido (hidrogenodifosfato disódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a mayor temperatura en el trimetafosfato sódico ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y sal de Madrell. El NaH_2PO_4 reacciona de forma ácida; se produce cuando el ácido fosfórico se ajusta con hidróxido sódico a un valor de pH de 4,5 y se pulveriza la maceración. El dihidrogenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es otra sal de la densidad 2,33 gcm⁻³, tiene un punto de fusión 253° (descomposición con formación de $(\text{KPO}_3)_x$, polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. El hidrogenofosfato disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4 es una sal cristalina incolora muy fácilmente soluble en agua. Existe de forma anhidra y con 2 mol (densidad 2,066 gcm⁻³, pérdida de agua a 95°), 7 mol (densidad 1,68 gcm⁻³, punto de fusión 48° con pérdida de 5 H₂O) y 12 mol de agua (densidad 1,52 gcm⁻³, punto de fusión 35° con pérdida de 5 H₂O), se convierte a 100° en la forma anhidra y en caso de calentamiento superior se convierte en el difosfato $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrogenofosfato disódico se prepara mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de soda mediante el uso de fenoltaleína como indicador. El hidrogenofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 es una sal blanca amorfa que es fácilmente soluble en agua. El fosfato trisódico, fosfato sódico terciario, Na_3PO_4 , son cristales incoloros que como dodecahidrato presentan una densidad de 1,62 gcm⁻³ y un punto de fusión de 73-76° (descomposición), como decahidrato (correspondientes a 19-20 % de P_2O_5) un punto de fusión de 100 °C y en forma anhidra (correspondientes a 39-40 % P_2O_5) una densidad de 2,536 gcm⁻³. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara mediante concentración mediante evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo granulado, que fluye, blanco con la densidad 2,56 gcm⁻³, tiene un punto de fusión de 1340° y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se produce, por ejemplo, con el calentamiento de escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio superior, en la industria de los agentes de limpieza se prefieren en gran medida los fosfatos de potasio más fácilmente solubles, por tanto, más eficaces, con respecto a los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato tetrasódico (pirofosfato sódico), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ existe en forma anhidra (densidad 2,534 gcm⁻³, punto de fusión 988°, también indicado 880°) y como decahidrato (densidad 1,815-1,836 gcm⁻³, punto de fusión 94° con pérdida de agua). Las sustancias son cristales incoloros solubles en

agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se produce con el calentamiento de fosfato disódico a $>200^\circ$ o al hacer reaccionar ácido fosfórico con soda en proporción estequiométrica y deshidratando mediante pulverización la solución. El decahidrato forma complejo con las sales de metales pesados y formadores de dureza y por tanto reduce la dureza del agua. El difosfato de potasio (pifosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ existe en forma de trihidrato y representa un polvo higroscópico incoloro con la densidad $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ que es soluble en agua, ascendiendo el valor del pH de la solución al 1 % a 25° 10,4. Mediante condensación de NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se producen fosfatos de sodio y potasio de mayor peso molecular, en los que se puede diferenciar representantes cíclicos, metafosfatos de sodio o potasio y los tipos de forma de cadena, los polifosfatos de sodio o potasio. En particular para los últimos se están usando múltiples denominaciones: fosfatos de fusión o de incandescencia, sal de Graham, sal de Kurrol y Madrell. Se denominan conjuntamente fosfatos condensados todos los fosfatos de sodio y potasio superiores. El trifosfato pentasódico técnicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) es una sal anhidra o que cristaliza con 5 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua con la Fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ con $n=3$. En 100 g de agua se disuelven a temperatura ambiente aproximadamente 17 g, a 60° aproximadamente 20 g, a 100° alrededor de 32 g de la sal anhidra cristalina; después del calentamiento durante dos horas de la solución a 100° se produce mediante hidrólisis aproximadamente el 8 % de ortofosfato y el 15 % de difosfato. Durante la preparación de trifosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de soda o hidróxido sódico en proporción estequiométrica y la solución se deshidrata mediante pulverización. De forma similar a la sal de Graham y el difosfato sódico, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos de metal insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio) llega al mercado, por ejemplo, en forma de una solución al 50 % en peso ($> 23 \%$ P_2O_5 , 25 % K_2O). Los polifosfatos de potasio se usan ampliamente en la industria de los agentes de lavado y limpieza. Además existen también tripolifosfatos de sodio-potasio que se pueden emplear asimismo en el marco de la presente invención. Los mismos se producen por ejemplo al hidrolizar trimetafosfato de sodio con KOH:



Los mismos se pueden emplear al igual que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de estos dos, también se pueden emplear mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio.

En relación con el componente e), en una forma de realización preferente de los agentes está contenido del 1,5 % en peso al 5 % en peso de policarboxilato polimérico, seleccionado en particular de los productos de polimerización o copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre los mismos se prefieren en particular los homopolímeros del ácido acrílico y entre los mismos a su vez aquellos con una masa molar media en el intervalo de 5000 D a 15000 D (estándar de PA).

Como las enzimas que se pueden usar en los agentes, además de la oxidasa que se ha mencionado anteriormente, se consideran aquellas de la clase de las proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanastas, mananasas, celulasas, hemicelulasas, xilanasas y peroxidases así como sus mezclas, por ejemplo, proteasas tales como BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® y/o Purafect® OxP, amilasas tales como Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, lipasas tales como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®, celulasas tales como Celluzyme® y/o Carezyme®. Son particularmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* o *Pseudomonas cepacia*. Las enzimas usadas dado el caso pueden estar adsorbidas a sustancias de vehículo y/o incluidas en sustancias de envuelta para protegerlas frente a una inactivación prematura. Están contenidas en los agentes de lavado, limpieza y desinfección preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,2 % en peso al 2 % en peso, empleándose de forma particularmente preferente enzimas estabilizadas contra la degradación oxidativa.

En una forma de realización preferente de la invención, el agente contiene del 5 % en peso al 50 % en peso, en particular el 8-30 % en peso de tensioactivo aniónico y/o no iónico, hasta el 60 % en peso, en particular el 5-40 % en peso de sustancia de soporte y del 0,2 % en peso al 2 % en peso de enzima, seleccionada de las proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanastas, mananasas, celulasas, oxidases y peroxidases así como sus mezclas.

Para ajustar un valor de pH deseado que no resulta por sí mismo mediante la mezcla de los restantes componentes con adición de agua, los agentes pueden contener ácidos compatibles con el sistema y con el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metal alcalino. Tales reguladores del pH están contenidos en los agentes preferentemente no por encima del 20 % en peso, en particular del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los polímeros con capacidad de desprender la suciedad que con frecuencia se denominan principios activos "de liberación facilitada" o, debido a su capacidad de dotar de forma que rechaza la suciedad la superficie tratada, por ejemplo, la fibra, "repelente de suciedad" son, por ejemplo, derivados de celulosa no iónicos o catiónicos. A los

5 polímeros con capacidad de desprender la suciedad en particular con actividad de poliéster pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftalático o ácido tereftálico, dioles, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol y polidioles, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol. A los poliésteres con capacidad de desprender suciedad empleados preferentemente pertenecen aquellos compuestos que son
 10 accesibles de forma formal mediante esterificación de dos partes de monómeros, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol HO-(CHR²¹-)_aOH, que puede estar presente también como diol polimérico H-(O-(CHR²¹-)_a)_bOH. Allí Ph se refiere a un resto o-, m- o p-fenilo que puede llevar de 1 a 4 sustituyentes, seleccionados de restos alquilo con 1 a 22 átomos de C, grupos ácido sulfónico, grupos
 15 carboxilo y sus mezclas, R²¹ hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 22 átomos de C y sus mezclas, a un número de 2 a 6 y b un número de 1 a 300. Preferentemente, en los poliésteres obtenibles a partir de los mismos están presentes tanto unidades de diol monoméricas -O-(CHR²¹-)_aO- como unidades de diol poliméricas -O-(CHR²¹-)_a)_bO-. La proporción molar de unidades de diol monoméricas a unidades de diol poliméricas preferentemente es de 100:1 a 1:100, en particular 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas, el grado de polimerización b preferentemente se encuentra en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular medio o el
 20 máximo de la distribución del peso molecular de poliésteres con capacidad de desprender suciedad preferentes se encuentra en el intervalo de 250 a 100.000, en particular de 500 a 50.000. El ácido en el que se basa el resto Ph se selecciona preferentemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Mientras que sus grupos de ácido no sean parte de los enlaces éster en el polímero, preferentemente se encuentran en forma de sal, en particular de la sal de metal alcalino o de amonio. Entre las mismas se prefieren en particular las sales de sodio y potasio. En caso deseado, en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH pueden estar contenidas partes reducidas, en particular no más del 10 % en moles en relación con la parte de Ph con el significado que se ha indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo en el poliéster con capacidad de desprender la suciedad. A estos pertenecen, por ejemplo, ácidos alquilen- y alquenilendicarboxílicos, tales como
 25 ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subárico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferentes HO-(CHR²¹-)_aOH pertenecen también aquellos en los que R²¹ es hidrógeno y a es un número de 2 a 6 y aquellos en los que a presenta el valor 2 y R¹¹ se selecciona entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular de 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles que se han mencionado en último lugar se prefieren en particular aquellos de la Fórmula HO-CH₂-CHR¹¹-OH en la que R¹¹ posee el significado que se ha mencionado anteriormente. Son ejemplos de componentes de diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos es particularmente preferente polietilenglicol con una masa molar media en el intervalo de 1000 a 6000. En caso deseado, estos poliésteres pueden estar también terminados con un grupo terminal, considerándose como grupos terminales grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales unidos a través de enlaces éster pueden tener como base ácidos alquil-, alquenil- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de C, en particular 5 a 18 átomos de C. A estos pertenecen ácido valerianico, ácido caprónico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecénico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselinico, ácido petroselaidínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido elosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido brasidínico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido benzoico que pueden llevar de 1 a 5 sustituyentes con un total de hasta 25 átomos de C, en particular de 1 a 12 átomos C, por ejemplo ácido *terc*-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden estar basados también en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de C a los que pertenecen, por ejemplo ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaprónico, ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación ácido hidroxisteárico, así como ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos, a su vez, pueden estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo y, por tanto, estar presentes varias veces en un grupo terminal. Preferentemente, la cantidad de las unidades de ácido hidroximonocarboxílico por grupo terminal, es decir, su grado de oligomerización, se encuentra en el intervalo de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una configuración preferente de la invención, los polímeros se seleccionan de etilentereftalato y tereftalato de poli(óxido de etileno) en los que las unidades de polietilenglicol presentan pesos molecular de 750 a 5000 y la proporción molar de tereftalato de etileno a tereftalato de poli(óxido de etileno) asciende de 50:50 a 90:10, en solitario o en combinación con derivados de celulosa.

55 A los inhibidores de la transferencia de color que se consideran para el empleo en agentes para el lavado de materiales textiles pertenecen, por ejemplo, polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles, *N*-óxidos poliméricos tales como poli-(vinilpiridin-*N*-óxido) y copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol y dado el caso otros monómeros.

60 Los agentes para el empleo en el lavado de materiales textiles pueden contener agentes antiarrugas, ya que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, lana, algodón y sus mezclas pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, arrugado, prensado y apretado transversalmente con respecto a la dirección de la fibra. A estos pertenecen, por ejemplo, productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas, alquilolésteres, alquilolamidas de ácidos grasos o alcoholes grasos, que la mayoría de las veces se han hecho reaccionar con óxido de etileno o productos basados en lecitina o éster de ácido
 65 fosfórico modificado.

Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener suspendida la suciedad desprendida de la superficie dura y en particular de la fibra de material textil en el baño. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. Para este fin son adecuadas también poliamidas que contienen grupos ácidos, solubles en agua. Además se pueden usar derivados de almidón diferentes de los mencionados anteriormente, por ejemplo, almidones de aldehído. Se emplean preferentemente éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso con respecto a los agentes.

Los agentes pueden contener iluminadores ópticos, entre los mismos en particular derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino. Son adecuadas, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados del mismo modo que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes iluminadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos, por ejemplo, las sales de metal alcalino del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Se pueden usar también mezclas de los iluminadores ópticos que se han mencionado anteriormente.

En particular en el caso del empleo en procedimientos de lavado y limpieza a máquina puede ser ventajoso añadir inhibidores de espuma habituales a los agentes. Como inhibidores de espuma son adecuados, por ejemplo, jabones de origen natural o sintético que presentan una elevada parte de ácidos grados C_{18} - C_{24} . Son inhibidores de espuma no de tipo tensioactivo adecuados, por ejemplo, organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, dado el caso silanizado así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o bialquilendiaminas de ácido graso. Ventajosamente se usan también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo, aquellos de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente, los inhibidores de espuma, en particular inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están unidos a una sustancia soporte granular soluble o dispersable en agua. En particular, a este respecto se prefieren mezclas de parafinas y biestearilendiamida.

En los agentes además pueden emplearse principios activos para evitar el deslustrado de objetos de plata, los denominados inhibidores de la corrosión de plata. Son agentes de protección contra la corrosión de plata preferentes los disulfuros orgánicos, fenoles dihidroxílicos, fenoles trihidroxílicos, triazoles dado el caso sustituidos con alquilo o aminoalquilo tales como benzotriazol así como sales y/o complejos de cobalto, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio o cerio en los que los metales mencionados están presentes en uno de los niveles de oxidación II, III, IV, V o VI.

Un agente para el refuerzo del efecto de desinfección frente a gérmenes especiales puede contener, adicionalmente los ingredientes que se han mencionado hasta ahora, principios activos antimicrobianos habituales. Tales sustancias añadidas antimicrobianas están contenidas en los agentes preferentemente en cantidades no superiores al 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso.

Un agente de limpieza para superficies duras además puede contener constituyentes de efecto abrasivo, en particular del grupo que comprende polvo de cuarzo, harinas de madera, polvos de plástico, cetas y microesferas de vidrio y sus mezclas. Las sustancias abrasivas están contenidas en los agentes de limpieza preferentemente no por encima del 20 % en peso, en particular del 5 % en peso al 15 %.

Ejemplos

Se han ensayado el poder de lavado primario y la pérdida de la fuerza de desgarramiento en húmedo en un ensayo de lavado miniaturizado. Se trabajó con una lejía de lavado simplificada compuesta de H_2O_2 y catalizador (complejo de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano-manganeso, $Mn-Me_3$ TACN). Se emplearon soluciones de 0,35 g/l H_2O_2 y 5 μ mol/l de $MnMe_3$ TACN y respectivamente 0 g/l (V1) o 0,11 g/l (M1) de alginato de Na o 0,11 g/l (M2) de pectina en agua (3° dH), cuyos valores de pH se habían ajustado respectivamente mediante NaOH a pH 10,5.

Para la medición del poder de lavado primario se trataron sustratos de algodón que se habían provisto de un ensuciamiento con té normalizado durante 30 minutos a 30 °C en las respectivas soluciones. El sustrato de tela tratado se lavó bajo agua corriente y a continuación se secó y se midió el color. En la siguiente tabla está indicado el valor de luminosidad de las piezas de medición de algodón.

Para la medición de la pérdida de la fuerza de desgarramiento en húmedo se trataron tiras de algodón con anchura definida (número de hilos) 20 veces a lo largo de respectivamente 45 minutos a 60 °C en las respectivas soluciones. Las tiras se secaron y se sumergieron en una solución humectante antes de que se desgarraran mediante una máquina de ensayo de tracción con una velocidad constante de ensayo de tracción. La fuerza de desgarramiento del algodón tratado se comparó con la fuerza de desgarramiento del algodón no tratado y se calculó en % la pérdida de la fuerza de desgarramiento en húmedo.

ES 2 552 090 T3

Para el poder de lavado primario y la pérdida de la fuerza de desgarro en húmedo se llevaron a cabo respectivamente 5 determinaciones. En la siguiente tabla están indicados los valores medios.

	Poder de blanqueo [Valor Y]	Pérdida de fuerza de desgarro en húmedo [%]
V1	60,9	88
M1	62,5	69
M2	62,6	76

REIVINDICACIONES

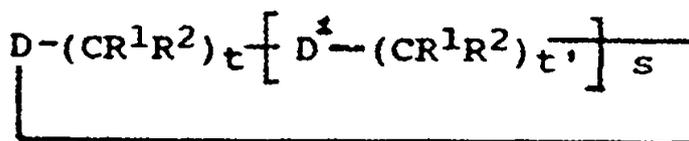
1. Uso de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi para la reducción del daño de material que contiene celulosa mediante la presencia de complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo durante el tratamiento de blanqueo de material que contiene celulosa, **caracterizado por que** el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi se selecciona de alginato, pectina, pectinato y mezclas de al menos dos de los mismos.

2. Uso de polímero sacarídico que lleva grupos carboxi para la mejora del poder de blanqueo de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo en soluciones acuosas que contienen agente de blanqueo que contiene peroxígeno, caracterizado por que el polímero sacarídico que lleva grupos carboxi se selecciona de alginato, pectina, pectinato y mezclas de al menos dos de los mismos.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo es un complejo de metal de la Fórmula (I)



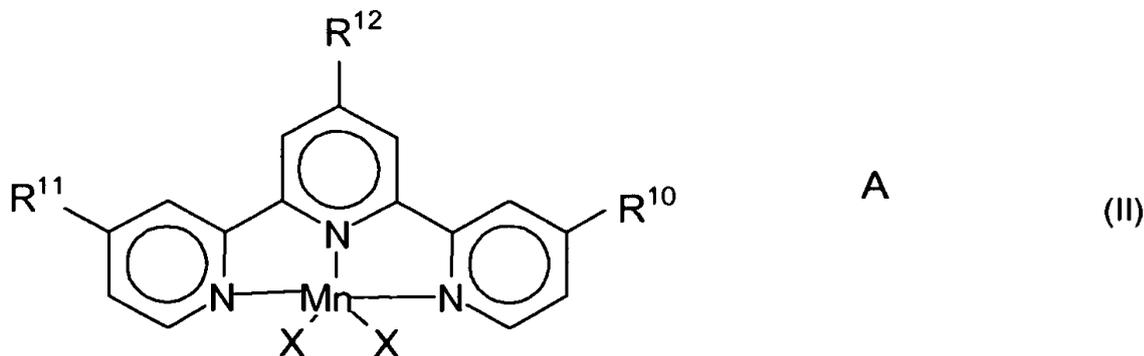
en la que M representa manganeso o hierro o mezclas de estos metales que pueden estar presentes en el estado de oxidación II, III, IV o V, o en mezclas de los mismos, n y m son independientemente entre sí números enteros con un valor de 1 a 4, X representa una especie de coordinación o de puente, p es un número entero con un valor de 0 a 12, Y es un contraión cuyo tipo depende de la carga z del complejo que puede ser positiva, cero o negativa, q = z/[carga Y] y L es un ligando que es una molécula orgánica macrocíclica de la Fórmula general



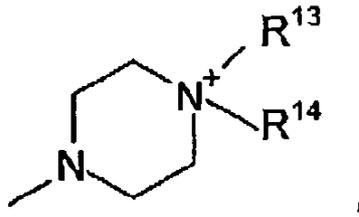
en la que cada uno de los restos R^1 y R^2 puede ser cero, H, alquilo o arilo, dado el caso sustituido; t y t' son independientemente entre sí 2 o 3; D y D' son independientemente entre sí N, NR, PR, O o S, donde R representa H, alquilo o arilo, dado el caso sustituido; y s es un número entero con un valor de 2 a 5 en el que, en el caso D = N, uno de los enlaces heterocarbono unidos a esto está insaturado, lo que conduce al establecimiento de una subpieza $N = CR^1$.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el complejo se corresponde con la Fórmula (I) con M = manganeso y L = 1,4,7-triazaciclonoanano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano, 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto de complejo de metal de transición que refuerza el blanqueo es un complejo de manganeso de la Fórmula general (II)



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



5 R¹² se refiere a hidrógeno, -OH o un grupo alquilo C₁₋₁₈, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ independientemente entre sí a hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o hidroxialquilo y X a halógeno y A se refiere a un anión compensador de carga que en función de su carga y el tipo y la cantidad de las otras cargas, en particular de la carga del átomo central de manganeso, también puede estar ausente o estar presente múltiples veces.