

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 802**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

D01F 6/60 (2006.01)

D04H 1/4334 (2012.01)

C11D 3/32 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2013 E 13704412 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2814929**

54 Título: **Agente de lavado o de limpieza protector del color**

30 Prioridad:

13.02.2012 EP 12155186

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

01.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ETTL, ROLAND;
KLIMOV, EVGUENI;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
BRYM, MARKUS;
GLÜSEN, BIRGIT y
JOB, MAREILE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 575 802 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 lavado o de limpieza protector del color

5 La presente invención se refiere al uso de fibras de poliamida insolubles en agua como principios activos que inhiben la transferencia del color durante el lavado y/o la limpieza de materiales textiles así como a agentes de lavado o de limpieza que contienen fibras de este tipo.

10 Los agentes de lavado y de limpieza contienen además de los ingredientes esenciales para el proceso de lavado y de limpieza, tales como tensioactivos y materiales de sustancias soporte, por regla general otras partes constituyentes que pueden agruparse por el término coadyuvantes de lavado y que comprenden así distintos grupos de principios activos tales como agentes reguladores de la formación de espuma, inhibidores del agrisado, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo y enzimas. A coadyuvantes de este tipo pertenecen también sustancias que deben impedir que estructuras planas textiles coloreadas provoquen tras el lavado una impresión de color modificada. Esta modificación de la impresión de color de materiales textiles lavados, es decir limpios, puede deberse por un lado a que las proporciones de colorante se separan del material textil mediante el proceso de lavado o de limpieza ("desteñido"), por otro lado pueden depositarse sobre el material textil colorantes desprendidos de materiales textiles coloreados de otra manera ("cambio de color"). Para la limpieza de superficies duras se aplica de manera análoga lo mismo. El aspecto de cambio de color puede desempeñar un papel también en prendas de colada no coloreadas, cuando éstas se lavan junto con prendas de colada coloreadas. Para impedir estos efectos secundarios indeseados de la separación de suciedad de materiales textiles mediante tratamiento con habitualmente sistemas acuosos que contienen tensioactivos, los agentes de lavado contienen, en particular cuando éstos están previstos como los denominados agentes de lavado de color o de colores para el lavado de materiales textiles coloreados, principios activos que deben impedir el desprendimiento de colorantes del material textil o al menos deben evitar la deposición sobre materiales textiles de colorantes desprendidos, que se encuentran en el baño de lavado. Muchos de los polímeros que se usan habitualmente (por regla general solubles en agua) tienen sin embargo una alta afinidad a colorantes de manera que éstos extraen a los colorantes de manera reforzada de las fibras coloreadas, de modo que con su uso se producen pérdidas de color. Además, algunos inhibidores de la transferencia del color convencionales muestran una eficacia sólo en algunas clases de colorantes y no pueden impedir la transferencia de otras clases de colorantes.

35 Por la solicitud de patente DE 42 35 798 se conocen copolímeros de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, compuestos de N-vinilimidazol o sus mezclas, otros monómeros etilénicamente insaturados básicos que contienen nitrógeno y eventualmente otros monómeros monoetilénicamente insaturados y su uso para la inhibición de la transferencia del colorante durante el proceso de lavado. En la solicitud de patente DE 196 21 509 se describen polímeros con una masa molar promedio superior a 50000 g/mol, constituidos por del 5 % al 20 % en mol de N-vinilimidazol o N-óxido de 4-vinilpiridina, del 95 % al 50 % en mol de N-vinilpirrolidona, N-viniloxazolidonas, metil-N-vinilimidazol o sus mezclas y hasta el 30 % en mol de otros monómeros monoetilénicamente insaturados para este fin. Por la solicitud de patente internacional WO 03/062362 se conocen sustratos insolubles en agua, que portan poliamidas como materiales absorbedores para la suciedad en forma de partículas. La solicitud de patente internacional WO 2009/124908 describe el uso de polímeros insolubles en agua particulados, entre éstos también poliamida, para evitar la transferencia de colorantes de material textil de materiales textiles coloreados a materiales textiles no coloreados o coloreados de otra manera durante su lavado común en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos. Por la solicitud de patente internacional WO 2009/127587 se sabe que partículas de poliamida porosas con determinado diámetro de partícula y determinada distribución de diámetro de partícula, determinada superficie específica, determinada capacidad de absorción de aceite y cristalinidad, evitan la transferencia de colorantes de material textil de materiales textiles coloreados a materiales textiles no coloreados o coloreados de otra manera durante su lavado común en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos.

50 Sorprendentemente se encontró que resulta una inhibición de la transferencia del color especialmente buena mediante el uso de poliamidas insolubles en agua cuando éstas se encuentran en forma de fibras con diámetro de fibra pequeño.

55 Por tanto, un objeto de la invención es el uso de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio (promedio en número) asciende a no más de 2 μm , para evitar la transferencia de colorantes de material textil de materiales textiles coloreados a materiales textiles no coloreados o coloreados de otra manera durante su lavado común en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos.

60 La invención se refiere también a las fibras de poliamida mencionadas anteriormente en sí, siempre que éstas presenten grupos amino básicos y eventualmente grupos carboxilo, en las que en promedio prevalece el contenido en grupos amino al contenido en grupos carboxilo. Además se refiere la invención a estructuras planas que contienen estas fibras de poliamida y en particular están constituidas por éstas.

65 Como insoluble en agua se entiende en este contexto poliamidas cuya solubilidad en agua asciende a menos de 3 g/l, preferentemente a menos de 1 g/l y en particular a menos de 0,1 g/l a 25 °C.

- 5 El término usado en el presente documento de fibra designa un cuerpo macroscópicamente homogéneo y por regla general flexible con una alta proporción de longitud con respecto a anchura y una sección transversal pequeña. Por fibras se entiende en el presente documento también filamentos y estructuras a modo de filamento, que se caracterizan por una longitud especialmente grande. Un resumen general sobre fibras puede encontrarse en la
- 5 ENCICLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, volumen 6, pág. 647-755 y pág. 802-839, John Wiley and Sons, Nueva York, (1986).
- 10 El diámetro promedio (promedio en número) de las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención, en el caso de las cuales se trata en particular de nanofibras y/o mesofibras, se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 nm a 1500 nm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 nm a 1000 nm, en particular en el intervalo de 20 nm a 500 nm y especialmente en el intervalo de 50 nm a 250 nm. Por nanofibras o mesofibras se entiende en el presente documento fibras cuyo diámetro se encuentra al menos no por encima de 800 nm y por regla general no por encima de 500 nm.
- 15 La proporción de longitud con respecto a diámetro de las fibras de poliamida es por regla general superior a 10, en particular superior a 50 y se encuentra por regla general en el intervalo de 10 a 100000, preferentemente en el intervalo de 50 a 50000 y de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 a 10000.
- 20 Las fibras de poliamida pueden usarse en forma de una estructura plana. De manera correspondiente a formas de realización preferentes se trata en el caso de la estructura plana de un material textil no tejido o un tejido. Por un material textil no tejido se entiende en este contexto una estructura plana que contiene fibras que están dispuestas espacialmente una con respecto a otra en forma completa o predominantemente desordenada. Por el contrario, las fibras en estructuras planas que se designan en el presente documento como tejido están dispuestas una con respecto a otra de manera completa o predominantemente regular, lo que está condicionado en general por el
- 25 procedimiento de fabricación, en particular el tejido.
- 30 Los materiales textiles no tejidos y los tejidos pueden contener uno o varios grupos de fibras de poliamida, que se diferencian en cuanto a las dimensiones de las fibras, en particular su diámetro promedio, en cuanto a las poliamidas, por las que están constituidas las fibras, en particular sus pesos moleculares promedio así como el tipo y la proporción de los monómeros, por los que están constituidas éstas, y/o en cuanto al hecho de si se encuentra una poliamida o varias distintas en las fibras.
- 35 Además, los materiales textiles no tejidos y los tejidos pueden estar constituidos exclusivamente por las fibras de poliamida de la invención o pueden contener adicionalmente fibras convencionales, conocidas por el experto. Es posible por ejemplo que éstas estén constituidas por una mezcla de fibras convencionales y las fibras de poliamida. Adicionalmente pueden contener los materiales textiles no tejidos y los tejidos otros componentes, en el caso de los cuales no se trata de fibras que un experto eventualmente tomaría en consideración sin embargo como parte constituyente de materiales textiles no tejidos y tejidos convencionales.
- 40 De manera correspondiente a otra forma de realización, la estructura plana está constituida por un soporte plano, sobre el que están dispuestas las fibras de poliamida de la invención. El soporte puede estar compuesto de cualquier material conocidos por el experto, que pueda llevarse a una forma plana. Por ejemplo, en el caso del soporte puede tratarse de un tejido o material textil no tejido de tipo convencional, o de una superficie sólida, tal como por ejemplo una placa de vidrio, o de una capa que contiene polímero o una película que contiene polímero,
- 45 pudiéndose usar como polímeros por ejemplo polipropileno, poliéster, poliamida o celulosa. Las fibras de poliamida pueden estar dispuestas de cualquier manera sobre el soporte plano, por ejemplo en forma de los materiales textiles no tejidos o los tejidos descritos anteriormente. En el caso de que la estructura plana de acuerdo con la invención comprenda un soporte plano, se encuentra la proporción en peso de las fibras de poliamida, con respecto al peso total de la estructura plana, normalmente en el intervalo del 1 % al 60 %, preferentemente en el intervalo del 3 % al
- 50 40 % y en particular en el intervalo del 5 % al 24 %.
- 55 Las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención presentan una superficie BET en el intervalo de normalmente 0,01 g/m² a 200 g/m², preferentemente en el intervalo de 1 a 100 g/m², de manera especialmente preferente en el intervalo de 3 a 70 g/m² y en particular en el intervalo de 5 a 50 g/m².
- 60 Las poliamidas, de las que están formadas las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención, tienen por regla general un peso molecular promediado en número (M_n) en el intervalo de 500 g/mol a 100000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 75000 g/mol y en particular de 1000 g/mol a 50000 g/mol. El peso molecular promediado en peso (M_w) se encuentra habitualmente en el intervalo de 1000 g/mol a 300000 g/mol, preferentemente de 1500 g/mol a 150000 g/mol y en particular de 2000 g/mol a 100000 g/mol. El índice de polidispersidad M_w/M_n , que caracteriza la distribución del peso molecular, es normalmente un número en el intervalo de 1 a 10, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 5 y en particular en el intervalo de 2 a 4.
- 65 Las poliamidas que forman las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención presentan por regla general al menos 40 mmol/kg, preferentemente al menos 50 mmol/kg, de manera especialmente preferente al menos 75 mmol/kg y en particular al menos 100 mmol/kg de grupos amino básicos.

Como grupos amino básicos se entiende aquéllos que pueden determinarse por medio de titulación con solución acuosa de ácido clorhídrico.

5 Las poliamidas que forman las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención presentan habitualmente menos de 150, preferentemente menos de 100 mmol/kg, en particular menos de 50 mmol/kg y especialmente menos de 40 mmol/kg de grupos carboxilo libres. De manera correspondiente a esto, las poliamidas disponen de grupos amino y eventualmente grupos carboxilo preferentemente en un número tal que el contenido en grupos amino prevalezca al contenido en grupos carboxilo en promedio. De manera correspondiente a una forma de realización preferente presentan las poliamidas que forman las fibras de poliamida un contenido en grupos carboxilo que es inferior a 100 meq/kg y se encuentra al menos 5 meq/kg y en particular al menos 10 meq/kg por debajo del contenido en grupos amino, siendo equivalentes en cuanto al contenido en grupos amino las unidades de medida meq/kg y mmol/kg.

15 Además, de acuerdo con una forma de realización de la invención, la proporción de grupos amino terminales con respecto a grupos carboxilo terminales de las poliamidas asciende por regla general a al menos 0,8, preferentemente a al menos 1, de manera especialmente preferente a al menos 1,2, en particular a al menos 1,5 y se encuentra normalmente en el intervalo de 0,8 a 2, preferentemente en el intervalo de 1,2 a 1,9 y en particular en el intervalo de 1,5 a 1,8.

20 Las poliamidas que forman las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención están constituidas esencialmente por unidades estructurales alifáticas y eventualmente cicloalifáticas y/o aromáticas y preferentemente por unidades estructurales alifáticas y eventualmente cicloalifáticas. Las unidades monoméricas, por las que están constituidas preferentemente las poliamidas, comprenden por tanto esencialmente o bien aquéllas que se derivan de diaminas alifáticas o cicloalifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos o bien aquéllas que se derivan de ácidos ω -aminocarboxílicos o sus lactamas. Además de estas unidades monoméricas bifuncionales pueden estar presentes adicionalmente aún aquéllas que se derivan de monómeros con otros grupos amino o carboxilo, tal como por ejemplo triaminas o ácidos diaminocarboxílicos.

30 Otra magnitud adecuada para la caracterización de las poliamidas es la proporción molar de grupos amino con respecto a grupos carboxilo, incluyendo los grupos amino y carboxilo derivatizados capacitados para la formación de amida, en la totalidad de los monómeros, en los que se basan las poliamidas. Habitualmente se encuentra esta proporción molar en el intervalo de 0,8:1 a 15:1, preferentemente en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en particular en el intervalo de 1,05:1 a 10:1.

35 De acuerdo con una forma de realización de la invención, las poliamidas que forman las fibras de poliamida comprenden al menos dos poliamidas distintas una de otra PA1 y PA2, que se diferencian con respecto al contenido en grupos amino, con respecto al peso molecular M_n o con respecto a ambos. Así tiene una poliamida preferente PA1 un contenido en grupos amino de al menos 45 mmol/kg, en particular al menos 55 mmol/kg, o un peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 25000 Dalton, en particular en el intervalo de 500 a 10000 Dalton, o ambos. Una poliamida preferente PA2 tiene por el contrario un contenido en grupos amino en el intervalo de 40 a 100 mmol/kg, en particular en el intervalo de 50 a 75 mmol/kg, o un peso molecular M_n en el intervalo de 1000 g/mol a 500000 g/mol, en particular en el intervalo de 1000 g/mol a 50000 g/mol, o ambos. A este respecto se cumple preferentemente al menos una de las dos condiciones siguientes:

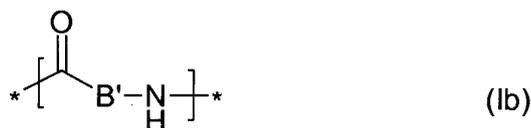
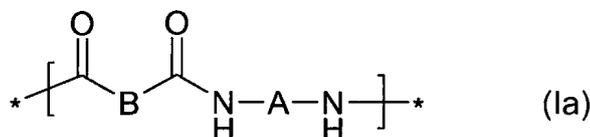
45 - el contenido en grupos amino de la poliamida PA1 es al menos 10 mmol/kg, en particular al menos 5 mmol/kg mayor que el de la poliamida PA2;
- el peso molecular M_n de la poliamida PA2 es al menos 1000 g/mol, en particular al menos 500 g/mol más alto que el peso molecular M_n de la poliamida PA1.

50 Las poliamidas que forman las fibras de poliamida pueden encontrarse como polímeros lineales o ramificados, que opcionalmente pueden estar reticulados de manera adicional. De acuerdo con una primera forma de realización preferente están ramificadas las poliamidas. A este respecto son los puntos de ramificación preferentemente átomos de nitrógeno de un grupo amino terciario o de un grupo amido bisustituido. El grado de ramificación de las poliamidas, siempre que éstas estén ramificadas, se encuentra normalmente en el intervalo de 0,05 mol/kg a 15 mol/kg, preferentemente en el intervalo de 0,1 mol/kg a 7,5 mol/kg y en particular en el intervalo de 0,2 mol/kg a 4 mol/kg. De acuerdo con una segunda forma de realización, las poliamidas son lineales. De acuerdo con una tercera forma de realización, las poliamidas están reticuladas.

60 Las poliamidas que forman las fibras de poliamida se preparan preferentemente a partir de monómeros, en el caso de los cuales se trata de monómeros alifáticos y eventualmente cicloalifáticos y/o aromáticos. De esto resulta que las poliamidas están constituidas esencialmente por unidades de repetición alifáticas y eventualmente unidades de repetición cicloalifáticas y/o aromáticas. Esto ha de entenderse de modo que las partes de molécula de las poliamidas, que unen entre sí los grupos funcionales, o sea por ejemplo grupos amino y en particular grupos carboxamida, son alifáticas, cicloalifáticas y/o aromáticas.

65

Las poliamidas preferentes en el sentido de esta invención están constituidas esencialmente por unidades de repetición de fórmulas la y/o lb, eventualmente comprenden éstas adicionalmente unidades de ramificación de fórmulas II y/o II',



en las que

A se selecciona de restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH, y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y grupos de fórmula (A'-O)_p-A', en la que A' representa alcanodiilo C₂-C₄, y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 20, pudiendo ser las unidades de repetición A'-O iguales o distintas, A' se selecciona de restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH, y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, B se selecciona de un enlace covalente, restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y B' se selecciona de restos alcanodiilo con 4 a 20 átomos de C.

Las unidades de repetición Ia y Ib tienen su origen por regla general en la polimerización de diaminas y ácidos dicarboxílicos o de ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas, mientras que las unidades de repetición II y II', en caso de que existan, habitualmente pueden tener su origen en una polimerización en presencia de compuestos amino con un grupo amino secundario y dos grupos amino primarios o con un grupo amino terciario y tres grupos amino primarios.

El término "resto alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C", tal como se usa en el presente documento, designa un grupo bivalente derivado de un alcano C₂-C₂₀ de cadena lineal o ramificado, tal como por ejemplo metileno, 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,2-butanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo, 2-metil-1,2-propanodiilo, 1,6-hexanodiilo, 1,7-heptanodiilo, 1,9-nonanodiilo, 1,12-dodecano-diilo.

El término "grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇", tal como se usa en el presente documento, designa un grupo bivalente derivado de un cicloalcano con 5 a 7 átomos de C, tal como por ejemplo 1,2-ciclopentanodiilo, 1,3-ciclopentanodiilo, 1,2-ciclohexanodiilo, 1,3-ciclohexanodiilo, 1,4-ciclohexanodiilo o 1,4-cicloheptanodiilo.

En la unidad de repetición de fórmula Ia, el resto A preferentemente se selecciona de alcanodiilo C₂-C₁₀, alcanodiilo C₅-C₂₀, en el que 1, 2, 3 o 4 grupos CH₂ no adyacentes están sustituidos en cada caso por grupos NH y grupos de fórmula (A'-O)_p-A', en la que A' representa 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo o 1,4-butanodiilo y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 10.

En este contexto, los restos A del grupo de los alcanodillos C₂-C₁₀ se seleccionan preferentemente de alcanodiilo C₂-C₈, especialmente entre 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo, 2-metil-1,2-propanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo, 1,7-heptanodiilo, 1,6-heptanodiilo y 1,8-octanodiilo, de manera especialmente preferente entre 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo y 1,7-heptanodiilo y en particular los restos A del grupo de los alcanodillos C₂-C₁₀ se seleccionan de 1,6-hexanodiilo.

Los restos A del grupo de los alcanodillos C₅-C₂₀, que en lugar de 1, 2, 3 o 4 grupos CH₂ no adyacentes presentan en cada caso grupos NH, se seleccionan en particular de restos de fórmula [alcanodiil (C₂-C₈)-NH]_o-alcanodiilo (C₃-C₈), en la que las unidades de alcanodillos se seleccionan independientemente entre sí y o es un número entero en el intervalo de 1 a 10 y preferentemente de 1 a 6. Especialmente tales restos A se seleccionan entre restos de fórmula [alcanodiil (C₂-C₈)-NH]_o-alcanodiilo (C₃-C₈), en la que o es 1, 2 o 3, de manera especialmente preferente entre alcanodiil (C₂-C₆)-NH-alcanodiilo (C₃-C₆), por ejemplo 1,6-hexanodiil-NH-1,6-hexanodiilo o 1,3-propanodiil-NH-1,3-propanodiilo, y [alcanodiil (C₂-C₆)-NH]₂-alcanodiilo (C₃-C₆), por ejemplo 1,3-propanodiil-NH-1,2-etanodiil-NH-1,3-propanodiilo.

Los restos A preferentes mencionados anteriormente de fórmula $(A'-O)_p-A'$ se seleccionan en particular de (1,2-propanodiil-O)_q-1,2-propanodiilo, (1,2-etanodiil-O)_q-1,2-etanodiilo, representando q en cada caso 3, 4, 5, 6, 7 u 8, y alcanodiil $(C_2-C_6)-O-[alcanodiil (C_2-C_6)-O]_r-alcanodiilo (C_2-C_6)$, representando r 1, 2, 3 o 4. De manera especialmente preferente se seleccionan tales restos A entre (1,2-propanodiil-O)_q-1,2-propanodiilo, siendo q 4, 5, 6 o 7 y alcanodiil $(C_3-C_5)-O-[alcanodiil (C_2-C_5)-O]_r-alcanodiilo (C_3-C_5)$, siendo r 1, 2 o 3, especialmente entre (1,2-propanodiil-O)_q-1,2-propanodiilo con q = 5 o 6, 4,9-dioxadodecano-1,12-diilo y 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diilo.

En las unidades de repetición de fórmulas II y II' se seleccionan los restos A" independientemente entre sí preferentemente de los restos mencionados como preferentes para el resto A.

De manera adicional a las unidades de repetición mencionadas anteriormente pueden contener las poliamidas también unidades de repetición que se diferencian de aquéllas de fórmula la debido a que la unidad -NH-A-NH- está sustituida por un resto heterocíclico bivalente con al menos 2 átomos de nitrógeno en el anillo y un sustituyente aminoalquilo (C_1-C_{10}) opcional. El término "heterocíclico" designa en este caso un resto heterocíclico monocíclico de 5 o 6 miembros o un resto heterocíclico bicíclico de 8 a 10 miembros, que contiene 2 átomos de nitrógeno y opcionalmente 1 o 2 otros heteroátomos seleccionado entre N, O y S como átomos de anillo, pudiendo ser el resto heterocíclico saturado, parcialmente saturado o aromático. Dentro de las poliamidas está unido el resto heterocíclico o bien a través de dos átomos de nitrógeno de anillo o a través de un átomo de nitrógeno de anillo así como el átomo de nitrógeno del grupo aminoalquilo opcional. El resto heterocíclico se deriva por tanto preferentemente de heterociclos, que contienen o bien dos grupos amino secundarios, o, en caso de que éste esté sustituido con un grupo aminoalquilo, un grupo amino secundario. Ejemplos de tales heterociclos son imidazol, pirazol, triazol, tetrazol, bencimidazol, purina y piperazina.

Las unidades de repetición mencionadas que contienen un heterocíclico bivalente se seleccionan preferentemente de heterociclos monocíclicos saturados y monocíclicos parcialmente saturados de 5 o 6 miembros con 2 nitrógenos, tales como piperazina, y heterociclos monocíclicos parcialmente saturados y monocíclicos aromáticos de 5 o 6 miembros con 2 nitrógenos, que están N-sustituidos con un grupo aminoalquilo (C_1-C_{10}) , tal como N-(3-aminopropil)imidazol.

En la unidad de repetición de fórmula Ia, el resto B se selecciona preferentemente entre un enlace covalente y alcanodiilo C_1-C_{10} . En particular se selecciona B entre alcanodiilo C_1-C_7 , especialmente entre metileno, 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo, 2-metil-1,2-propanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo y 1,7-heptanodiilo, de manera especialmente preferente entre 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo y 1,6-hexanodiilo. En particular preferentemente B es 1,4-butanodiilo.

En la unidad de repetición de fórmula Ib, el resto B' se selecciona preferentemente de alcanodiilo C_4-C_{10} . En particular se selecciona B' entre alcanodiilo C_4-C_6 , especialmente entre 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo y 1,6-hexanodiilo, y de manera especialmente preferente B' es 1,5-pentanodiilo.

Adicionalmente a los significados mencionados anteriormente para el resto B, puede seleccionarse B también del grupo de los restos arileno C_6-C_{14} bivalentes, o sea del grupo de los arilenodiilos C_6-C_{14} , en el caso de los cuales se trata de hidrocarburos aromáticos mono- o policíclicos bivalentes. Los arilenodiilos C_6-C_{14} pueden estar no sustituidos o pueden presentar 1 o 2 sustituyentes, que se seleccionan entre alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y SO_3H , en particular entre alquilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 y SO_3H . Los restos B del grupo de los arilenodiilos C_6-C_{14} se seleccionan preferentemente entre arilenodiilo C_6-C_{10} , especialmente entre 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,3-naftileno, 1,5-naftileno, 2,6-naftileno, 2,7-naftileno y 1,6-naftileno, que están no sustituidos o presentan 1 o 2 sustituyentes seleccionados entre metilo, etilo, metoxilo y SO_3H .

De manera correspondiente a formas de realización preferentes de la invención comprenden las fibras de poliamida de acuerdo con la invención al menos una poliamida, que está constituida esencialmente por unidades de repetición de fórmula Ia, en la que los restos A preferentemente representan alcanodiilo C_4-C_7 , especialmente representan 1,6-hexanodiilo, y los restos B preferentemente representan alcanodiilo C_2-C_5 , especialmente representan 1,4-butanodiilo. En particular se prefieren fibras de poliamida que incluyen PA 6.6, o sea una poliamida que está constituida por unidades de repetición Ia, con A = 1,6-hexanodiilo y B = 1,4-butanodiilo.

De manera correspondiente a otras formas de realización preferentes de la invención, las fibras de poliamida de acuerdo con la invención comprenden al menos una poliamida que está constituida esencialmente por unidades de repetición de fórmula Ib, en la que los restos B' preferentemente representan alcanodiilo C_4-C_6 , especialmente representan 1,5-pentanodiilo. En particular se prefieren fibras de poliamida que incluyen PA 6, o sea una poliamida que está constituida por unidades de repetición Ib con B' = 1,5-pentanodiilo.

De manera correspondiente a formas de realización especialmente preferentes de la invención comprenden las fibras de poliamida de acuerdo con la invención al menos tanto una poliamida que está constituida esencialmente por unidades de repetición Ia, como también una poliamida que está constituida esencialmente por unidades de repetición Ib, teniendo los restos A, B y B' preferentemente los significados mencionados en las formas de

realización preferentes anteriores. Las fibras de poliamida incluyen preferentemente tanto PA 6.6 como también PA 6, o están constituidas, de acuerdo con una forma de realización en particular preferente, por PA 6.6 y PA 6.

Las poliamidas que forman las fibras de poliamida pueden prepararse con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la preparación de poli- y oligoamidas. Para ello son adecuadas en particular reacciones de policondensación de monómeros que contienen grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y/o grupos carboxilo o grupos formadores de amida derivados de esto. Se prefieren monómeros M1 con dos o varios, en particular dos o tres, grupos amino primarios o grupos isocianato, monómeros M2 con dos o tres, en particular dos grupos carboxilo o grupos formadores de amida derivados de esto, y monómeros M3, en el caso de los cuales se trata o bien de compuestos con uno o dos, en particular con un grupo amino primario o grupo isocianato y con uno o dos, en particular un grupo carboxilo o un grupo formador de amida correspondiente, o se trata de lactamas derivadas de estos compuestos. A continuación se designan los monómeros M2 y M3 juntos como compuestos formadores de amida.

Como monómeros M1 se usan en particular diaminas y triaminas alifáticas y eventualmente cicloalifáticas y/o aromáticas con dos o tres, en particular dos, grupos amino primarios. Preferentemente se seleccionan monómeros M1 de diaminas de fórmula V1,



en la que el resto bivalente A tiene los significados descritos en el presente documento, en particular los significados mencionados como preferentes en el presente documento. Los monómeros especialmente preferentes M1 son diaminas V1, en las que A es 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo o 1,7-heptanodiilo y especialmente 1,6-hexanodiilo. En el caso de estos monómeros M1 preferentes se trata según esto de 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano o 1,7-diaminoheptano y especialmente de 1,6-diaminohexano.

Como otros monómeros con al menos dos grupos amino se tienen en consideración para la preparación de las poliamidas también los heterociclos descritos anteriormente, que contienen o bien dos grupos amino secundarios o bien, en el caso de que éstos estén sustituidos con un grupo aminoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$), un grupo amino secundario. A continuación se designan tales heterociclos como monómeros M1'. Los monómeros M1' preferentes son anillos saturados y parcialmente saturados de 6 miembros que contienen dos grupos amino secundarios como miembros de anillo, en particular piperazina, y anillos aromáticos de 5 o 6 miembros con un grupo amino secundario y un grupo amino terciario así como un grupo aminoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) enlazado en N, en particular los derivados sustituidos con N-aminoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) de imidazol, pirazol, triazol, tetrazol, bencimidazol, purina y piperazina, especialmente N-(3-aminopropil)imidazol.

Como monómeros M2 usan en particular ácidos dicarboxílicos alifáticos y eventualmente cicloalifáticos y/o aromáticos y sus derivados formadores de amida. En el caso de los derivados formadores de amida se trata en particular de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente, en los que se han sustituido uno o los dos grupos carboxilo mediante grupos éster, grupos nitrilo, grupos anhídrido carboxílico y grupos haluro de ácido carboxílico, preferentemente grupos cloruro de ácido carboxílico. Preferentemente se seleccionan monómeros M2 de ácidos dicarboxílicos de fórmula V2,



y sus derivados formadores de amida, en la que B se selecciona de un enlace covalente, restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH_2 enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo $\text{C}_5\text{-C}_7$, y arileno, que está no sustituido o presenta 1, 2 o 3 sustituyentes, que se seleccionan de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y SO_3H .

Los monómeros M2 especialmente preferentes son ácidos dicarboxílicos V2 y sus derivados formadores de amida, en los que B se selecciona entre un enlace covalente y alcanodiilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular entre alcanodiilo $\text{C}_1\text{-C}_7$, especialmente entre metileno, 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo, 2-metil-1,2-propanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo y 1,7-heptanodiilo, de manera especialmente preferente entre 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo y 1,6-hexanodiilo. Los monómeros especialmente preferentes son ácidos dicarboxílicos V2 y sus derivados formadores de amida, en los que B es 1,4-butanodiilo. En el caso de estos monómeros M2 especialmente preferentes se trata según esto de ácido adípico y sus derivados formadores de amida.

Como monómeros M3 se usan en particular ácidos ω -aminocarboxílicos alifáticos con 4, 5 o 6 átomos de carbono y sus lactamas. Los monómeros M3 preferentes son ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico y ácido 6-aminohexanoico así como sus lactamas pirrolidin-2-ona, piperidin-2-ona y ϵ -caprolactama. Los monómeros M3 especialmente preferentes son ácido 6-aminohexanoico, pirrolidin-2-ona, piperidin-2-ona y ϵ -caprolactama, y especialmente ϵ -caprolactama.

Las poliamidas que forman las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o que van a usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse preferentemente mediante reacción al menos de un monómero M3, o como alternativa mediante reacción de monómeros que comprenden al menos un compuesto de amino, que presenta 2 grupos amino primarios, y al menos un compuesto formador de amida, que se selecciona entre ácidos dicarboxílicos, sus derivados formadores de amida y lactamas.

Preferentemente se lleva a reacción el al menos un monómero M3, más preferentemente uno o dos monómeros M3 y en particular un monómero M3, seleccionado de ácidos ω -aminocarboxílicos alifáticos con 4, 5 o 6 átomos de carbono y sus lactamas.

El al menos un compuesto de amino con 2 grupos amino primarios, preferentemente seleccionado de monómeros M1 y de manera especialmente preferente entre diaminas de fórmula V1, se hace reaccionar preferentemente con al menos un ácido dicarboxílico, en particular seleccionado de ácidos dicarboxílicos de fórmula V2 o un derivado formador de amida del mismo. A este respecto se usa el al menos un compuesto de amino, con respecto a 1 mol del al menos un ácido dicarboxílico, por regla general en una cantidad de al menos 1 mol, preferentemente de al menos 1,05 mol, en particular de más de 1,1 mol y de manera especialmente preferente de más de 1,25 mol.

Las reacciones de acuerdo con la forma de realización preferente citada anteriormente se realizan preferentemente con una o dos ácidos dicarboxílicos distintos y de manera especialmente preferente con un ácido dicarboxílico o un derivado formador de amida del mismo. En el caso de que se realicen las reacciones con dos ácidos dicarboxílicos distintos o derivados formadores de amida de los mismos, se encuentra su proporción molar por regla general en el intervalo de 20:1 a 1:1, preferentemente en el intervalo de 15:1 a 1:1 y en particular en el intervalo de 10:1 a 1:1.

En las reacciones de acuerdo con la forma de realización preferente citada anteriormente se seleccionan los ácidos dicarboxílicos preferentemente de ácido adípico o de un derivado de ácido adípico formador de amida y mezclas del mismo con otro ácido dicarboxílico V2 distinto del mismo o su derivado formador de amida.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se hace reaccionar el al menos un compuesto de amino con 2 grupos amino primarios, preferentemente seleccionado de monómeros M1 y de manera especialmente preferente de diaminas de fórmula V1, con al menos un compuesto formador de amida, seleccionado de monómeros M3, en particular de lactamas de ácidos ω -aminocarboxílicos alifáticos con 4, 5 o 6 átomos de carbono, y sus mezclas con monómeros M2. En esta forma de realización se usa el al menos un monómero M3, con respecto a 1 mol del al menos un compuesto de amino, preferentemente en una cantidad de más de 3 mol, en particular de más de 6 mol y de manera especialmente preferente de más de 12 mol.

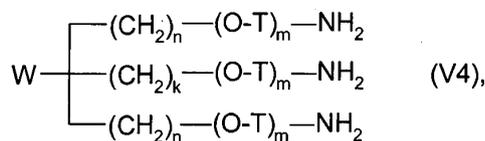
Los monómeros M3 se seleccionan preferentemente de las lactamas de ácidos ω -aminocarboxílicos (C₄-C₆) alifáticos y sus mezclas con uno o varios ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de amida. En particular, el al menos un monómero M3 es caprolactama. En el caso de que las reacciones de acuerdo con la forma de realización preferente citada anteriormente se realicen con una lactama y uno o varios ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de amida, se encuentra la proporción molar de lactama con respecto a ácidos dicarboxílicos o derivados de ácidos dicarboxílicos por regla general en el intervalo de 20:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 15:1 a 1:5 y en particular en el intervalo de 10:1 a 1:2.

En las tres formas de realización descritas anteriormente tienen los términos monómero M1, diamina de fórmula V1, derivado formador de amida de un ácido dicarboxílico, monómero M2, monómero M3 y lactama los significados definidos anteriormente y en particular los significados mencionados como preferentes.

Las reacciones de acuerdo con las dos formas de realización preferentes mencionadas en último lugar se realizan preferentemente con un compuesto de amino, que presenta 2 grupos amino primarios, o con dos o varios compuestos de amino distintos, en particular dos compuestos de amino distintos con 2 grupos amino primarios. En el caso de dos o varios compuestos de amino con 2 grupos amino primarios se selecciona el segundo y todos los otros compuestos de amino preferentemente de monómeros M1. En este contexto se prefieren en particular aquellos monómeros M1 que corresponden a las diaminas de fórmula V1, en la que el resto A preferentemente se selecciona de alcanodiilo C₂-C₈, tal como 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo o 1,7-heptanodiilo, [alcanodiil (C₂-C₆)-NH]_o-alcanodiilo (C₃-C₆) con unidades de alcanodiilo seleccionadas independientemente entre sí y o = 1, 2 o 3, como N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, y alcanodiil (C₂-C₆)-O-[alcanodiil (C₂-C₆)-O]_r-alcanodiilo (C₂-C₆) con r = 1, 2, 3 o 4, como 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina o 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina. En el caso de que las reacciones se realice con dos compuestos de amino distintos con 2 grupos amino primarios, se encuentra la proporción molar de los dos compuestos de amino por regla general en el intervalo de 20:1 a 1:1, preferentemente en el intervalo de 15:1 a 1:1 y en particular en el intervalo de 10:1 a 1:1. En el caso de que las reacciones se realicen con más de dos compuestos de amino distintos con 2 grupos amino primarios, se encuentra la proporción molar de un compuesto de amino con respecto a la suma de todos los demás compuestos de amino por regla general en el intervalo de 1:30 a 1:1, preferentemente en el intervalo de 1:20 a 1:1 y en particular en el intervalo de 1:15 a 1:2.

En las reacciones de acuerdo con las dos formas de realización preferentes mencionadas en último lugar se seleccionan los compuestos de amino con 2 grupos amino primarios preferentemente de 1,6-diaminohexano y

mezclas del mismo con al menos otra diamina V1 distinta del mismo. En particular preferentemente se seleccionan los compuestos de amino con 2 grupos amino primarios entre 1,6-diaminohexano y mezclas del mismo con otra diamina V1 distinta del mismo. Estas reacciones pueden realizarse además en presencia al menos de una triamina con tres grupos amino primarios. Las triaminas preferentes se seleccionan entre compuestos de fórmulas V3 y V4,



10 en las que V representa un resto alifático bivalente y en particular representa alcanodiilo C₂-C₁₀, W representa hidrógeno o un resto alifático y en particular representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆, T representa alcanodiilo C₂-C₄, en particular representa 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,2-butanodiilo, 1,3-butanodiilo, 1,4-butanodiilo o 2-metil-1,2-propanodiilo y especialmente representa 1,2-etanodiilo o 1,2-propanodiilo, n y k independientemente entre sí representan 0, 1, 2, 3 o 4 y en particular representan 0 o 1, y m representa un número entero en el intervalo de 1 a 20 y en particular de 3 a 8.

15 En el caso de que las reacciones se realicen en presencia al menos de una triamina con tres grupos amino primarios, se encuentra la proporción en mol de la al menos una triamina con respecto a al menos un compuesto de amino con dos grupos amino primarios por regla general en el intervalo de 1:1 a 1:50, preferentemente en el intervalo de 1:3 a 1:30 y en particular en el intervalo de 1:10 a 1:25.

20 Siempre que se use al menos una triamina con tres grupos amino primarios en las reacciones, se usa preferentemente sólo una triamina de este tipo en combinación con uno o dos, en particular de un compuesto de amino con 2 grupos amino primarios.

25 Las reacciones para dar las poliamidas que forman las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención pueden realizarse en analogía a procedimientos conocidos del estado de la técnica mediante policondensación de monómeros bivalentes, tal como se ha descrito por ejemplo en "Technische Polymere, capítulo 4: poliamidas", ed. L. Bottenbruch y R. Binsack, 1998, Hanser (Múnich, Viena). Las condiciones de reacción dependen naturalmente del tipo y la funcionalidad de los monómeros usados.

30 Un procedimiento adecuado para la preparación de las poliamidas lo representa la policondensación térmica. A este respecto se lleva a reacción una mezcla de monómeros, que comprende preferentemente ácidos dicarboxílicos y diaminas, a temperaturas comparativamente altas, aproximadamente en el intervalo de 180 a 350 °C, en particular de 220 °C a 300 °C y por regla general presiones elevadas de 0,8 a 30 bar, en particular de 5 a 20 bar. La reacción puede realizarse en sustancia, en solución o en suspensión. Preferentemente se realiza la reacción en un disolvente adecuado para la reacción. En el caso de los ácidos dicarboxílicos y diaminas es adecuada en particular agua como disolvente. A este respecto se encuentra la proporción de agua en la mezcla de reacción habitualmente a de 20 a 80, en particular a de 30 a 60 por ciento en masa con respecto al peso inicial de los monómeros. Si se usa para la reacción una alta proporción de agua, que eventualmente puede encontrarse también por encima de los límites de intervalo superiores indicados anteriormente, pueden obtenerse las poliamidas de manera que se encuentran en dispersión acuosa. Una dispersión primaria de este tipo puede alimentarse directamente a uno de los procedimientos de hilatura explicados a continuación para la fabricación de las fibras de poliamida de acuerdo con la invención. Si la mezcla de monómeros comprende lactamas y diaminas, se realiza la preparación de las poliamidas preferentemente por medio de policondensación hidrolítica, que igualmente se realiza preferentemente en un intervalo de temperatura de 180 a 350 °C, en particular de 220 °C a 300 °C y presiones de 0,8 a 30 bar, en particular de 5 a 20 bar. A este respecto se usa una proporción de agua comparativamente pequeña de 1 a 30, en particular de 3 a 12 por ciento en masa con respecto al peso inicial de los monómeros, en la que se encuentra la lactama por regla general en forma dispersada. Como alternativa pueden hacerse reaccionar mezclas de monómeros, que comprenden lactamas, mediante polimerización alcalina con eliminación de agua a temperaturas por regla general algo más bajas para dar las poliamidas. Si se usan combinaciones de monómeros que comprenden derivados formadores de amida de diaminas o ácidos dicarboxílicos, tales como por ejemplo diisocianatos y ácidos dicarboxílicos, diaminas y dicloruros de ácidos dicarboxílicos o diaminas y dinitrilos, se realiza la reacción de policondensación preferentemente en solución y eventualmente en presencia de un catalizador.

55 El procesamiento de los productos brutos obtenidos en los procedimientos mencionados anteriormente se realiza habitualmente mediante secado y molienda posterior para obtener un polvo o mediante disolución por ejemplo en un disolvente orgánico moderadamente polar, tal como por ejemplo fenoles, cresoles y alcohol bencílico, seleccionándose el disolvente posiblemente ya en cuanto a su idoneidad para el procedimiento de hilatura de fibras, que debe usarse a continuación. En el caso de que deba usarse para el procedimiento de hilatura una dispersión acuosa de las poliamidas, pueden procesarse posteriormente las soluciones mencionadas anteriormente en disolventes orgánicos mediante precipitación con disolventes muy polares, tales como metanol, agua o acetona, y

dispersión posterior en agua. Una solución de las poliamidas, que va a usarse para el procedimiento de hilatura, en un disolvente orgánico, tal como por ejemplo ácido fórmico, puede prepararse también partiendo del producto bruto secado y molido mencionado anteriormente o del producto de precipitación mencionado anteriormente. Las poliamidas así obtenidas en forma de una solución en disolvente orgánico o una dispersión acuosa pueden usarse directamente en el procedimiento de hilatura de fibras. El diámetro de partícula promediado en peso de las poliamidas que se encuentran en dispersión acuosa puede determinarse con procedimientos conocidos por el estado de la técnica, tal como por ejemplo análisis de tamizado o dispersión de luz, y se encuentra normalmente en el intervalo de 1 nm a 50 μm , preferentemente en el intervalo de 10 nm a 25 μm y en particular en el intervalo de 20 nm a 10 μm .

Para la preparación de nanofibras y mesofibras el experto conoce una pluralidad de procedimientos, de los que actualmente tiene la mayor importancia el procedimiento de hilatura electrostático ("electrohilatura"). En este procedimiento, que se ha descrito por ejemplo por D.H. Reneker, H.D. Chun en *Nanotechn*: 7 (1996), página 216 y siguientes, se expone habitualmente una masa fundida polimérica o una solución polimérica en un borde que sirve como electrodo a un campo eléctrico alto. Esto puede conseguirse por ejemplo debido a que la masa fundida polimérica o solución polimérica se extruye en un campo eléctrico bajo presión reducida mediante una cánula unida con un polo de una fuente de tensión. Debido a la carga electrostática que resulta mediante esto de la masa fundida polimérica o solución polimérica se produce un flujo de material dirigido al contraelectrodo, que se solidifica en el camino hacia el contraelectrodo. Dependiendo de las geometrías del electrodo se obtienen con este procedimiento estructuras planas tales como materiales textiles no tejidos o conjuntos de fibras ordenadas. Una descripción detallada del procedimiento de electrohilatura se encuentra también en A. Greiner y J. Wendorff, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007, 119, 5770-5805. En esta publicación se describen además las propiedades de las fibras fabricadas con este procedimiento y sus posibles aplicaciones.

Otro procedimiento adecuado para la fabricación de estructuras planas, que están constituidas por fibras, es el procedimiento de hilatura de rotor o de hilatura de centrifugas. En este procedimiento se introduce el material de partida como solución o dispersión finamente dividida en un campo con fuerzas gravitacionales. Para ello se proporciona el material bruto de fibras fluidificado en un recipiente y se hace girar el recipiente, descargándose el material bruto de fibras mediante fuerzas centrípetas o centrifugas del recipiente en forma de fibras. Las fibras pueden evacuarse a continuación mediante flujo de gas y pueden combinarse para dar estructuras planas.

La fabricación de las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención y de las estructuras planas de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención que contienen tales fibras puede realizarse de cualquier manera conocida por el experto. Para ello son adecuados en particular los procedimientos de electrohilatura y de hilatura de rotor mencionados anteriormente.

Ha resultado especialmente adecuado el procedimiento de electrohilatura, con el que pueden obtenerse las fibras de poliamida de la invención en general directamente en forma de estructuras planas de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención. Para ello se depositan los hilos de polímero formados durante el procedimiento de electrohilatura sobre uno de los soportes planos mencionados anteriormente o sobre una cinta sinfín, por ejemplo sobre un sustrato de polipropileno, formándose una estructura plana mediante mezclado y enredándose recíprocamente los hilos de polímero. A este respecto es posible por ejemplo realizar el procedimiento de electrohilatura de modo que estén dispuestas al menos dos boquillas de hilatura en un ángulo una con respecto a otra y se mezclen y se enreden recíprocamente los hilos de polímero que salen de las boquillas de hilatura antes de chocar contra la cinta sinfín.

Se prefieren procedimientos que posibiliten la hilatura electrostática de poliamidas esencialmente insolubles en agua en forma de soluciones en disolventes orgánicos o en forma de dispersiones acuosas. En cuanto a la hilatura electrostática de dispersiones poliméricas coloidales acuosas divulgan las solicitudes de patente internacional WO 2006/089522 y WO 2009/074630 procedimientos adecuados. Como disolventes orgánicos para la preparación de soluciones de poliamida para su uso en el procedimiento de electrohilatura se usan preferentemente disolventes orgánicos polares a muy polares, en particular ácido fórmico y ácido acético, especialmente ácido fórmico.

De manera especialmente preferente se fabrican las fibras de poliamida de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención así como las estructuras planas de acuerdo con la invención o usadas de acuerdo con la invención por medio de procedimientos de electrohilatura, que corresponden a una de las dos variantes siguientes:

variante 1: la formulación en forma de una solución, de una dispersión coloidal o de una masa fundida de una poliamida o mezcla de poliamidas se introduce en un campo eléctrico con la intensidad de en general entre 0,01 y 10 kV/cm, preferentemente entre 1 y 6 kV/cm y en particular entre 2 y 4 kV/cm, extrayéndose ésta de una o varias cánulas bajo presión reducida. Tan pronto como las fuerzas eléctricas superen la tensión superficial de las gotas en la(s) punta(s) de las cánulas, se realiza el transporte de masa en forma de un chorro hacia el electrodo opuesto. El disolvente eventualmente existente se evapora en el espacio entre electrodos y el sólido de la formulación se encuentra entonces en forma de fibras sobre el contraelectrodo. La hilatura puede realizarse en las dos direcciones verticales (de abajo arriba y de arriba abajo) y en la dirección horizontal.

Variante 2: esta variante se realiza con un dispositivo que comprende un cilindro o un rodillo, tal como por ejemplo el dispositivo "Nanospider" de la empresa Elmarco (República Checa). La formulación en forma de una solución, de una dispersión o de una masa fundida de una poliamida o mezcla de poliamidas se encuentra o bien en un recipiente, en el que gira permanentemente un rodillo metálico o se dosifica sobre el rodillo por medio de un dispositivo separado. El rodillo puede ser liso, estructurado o puede estar dotado de hilos metálicos. La superficie del rodillo está cubierta al menos parcialmente de manera continua con una parte de la formulación. El campo eléctrico entre el cilindro y el contraelectrodo, que se encuentra por regla general por encima del rodillo, hace que se formen de la formulación que se encuentra sobre el rodillo en primer lugar chorros líquidos, que entonces solidifican en el camino hacia el contraelectrodo, mediante evaporación del disolvente o enfriamiento de la masa fundida, para dar fibras de poliamida. La estructura plana que contiene fibras de poliamida deseadas se produce sobre un soporte plano (por ejemplo polipropileno, poliéster o celulosa), que se encuentra entre los dos electrodos o pasa entre los dos electrodos. El campo eléctrico tiene en general la intensidad indicada en la variante 1. De manera especialmente preferente tiene el campo eléctrico en este caso igualmente una intensidad de aproximadamente 2 kV/cm a 4 kV/cm. La hilatura puede realizarse en las dos direcciones verticales (de abajo arriba y de arriba abajo) y en la dirección horizontal.

En una siguiente etapa de procedimiento opcional pueden tratarse las estructuras planas de fibras obtenidas según los procedimientos de las variantes 1 y 2 a temperaturas por encima de la temperatura de fusión o temperatura de transición vítrea para unir las fibras en los puntos de entrecruzamiento. En el caso de que se use una formulación en forma de una dispersión, pueden unirse mediante la etapa de procedimiento opcional mencionada anteriormente además las yuxtaposiciones de partículas de poliamida o de fibras de poliamida cortas formadas eventualmente en primer lugar por los chorros durante la electrohilatura para dar fibras de poliamida de acuerdo con la invención.

Las fibras de poliamida pueden añadirse en el contexto de un procedimiento de lavado o de limpieza manual o a máquina a la solución de lavado por separado, por ejemplo como parte constituyente de un aditivo de lavado. Éstas se llevan a contacto con el material textil preferentemente como parte constituyente de un agente de pretratamiento en una etapa previa al verdadero proceso de lavado o se introducen además preferentemente como parte constituyente de un agente de lavado o de limpieza en la solución de lavado o de limpieza.

Un objeto de la invención es el uso de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm , como aditivos en composiciones de agente de lavado para material textil. La poliamida y las fibras que están constituidas por ésta presentan a este respecto las propiedades mencionadas anteriormente, en particular las propiedades mencionadas como preferentes o especialmente preferentes. También es posible el uso de fibras de poliamida de este tipo en una etapa de pretratamiento de la colada, no separándose por lavado entonces preferentemente el agente de pretratamiento que contiene poliamida, si no que permanece en el material textil que va a lavarse a continuación y llega junto con éste al agua de lavado.

Otro objeto de la invención es por tanto un agente de lavado, aditivo de lavado, agente de pretratamiento de la colada o agente de limpieza protector del color, que contiene un inhibidor de la transferencia del color en forma de fibras descritas anteriormente, que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm , junto a ingredientes habituales compatibles con esta parte constituyente.

Un agente de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0,05 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso, de las fibras de poliamida. La introducción en la respectiva formulación se realiza de manera en sí conocida, pudiéndose usar las fibras de poliamida en forma de las fibras no unidas o en forma de las estructuras planas de acuerdo con la invención. Las fibras no unidas permanecen por regla general en el agua de lavado y se separan de los materiales textiles que van a lavarse, descargándose con el agua de lavado.

Las fibras de poliamida contribuyen en los dos aspectos abordados anteriormente a la constancia del color, es decir éstas reducen tanto el cambio de color como el desteñido, aunque se destaca de la manera más intensa el efecto del impedimento de la tinción, en particular en el lavado de materiales textiles blancos. Otro objeto de la invención es por tanto el uso de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm , para evitar la modificación de la impresión de color de materiales textiles durante su lavado en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos. Por la modificación de la impresión de color no ha de entenderse a este respecto de ningún modo la diferencia entre material textil sucio y limpio, sino la diferencia de color entre el material textil en cada caso limpio antes y después del proceso de lavado.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para el lavado de materiales textiles coloreados en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, que está caracterizado por que se usa una solución acuosa que contiene tensioactivos, que contiene las fibras descritas anteriormente que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm . En un procedimiento de este tipo es posible lavar junto con el material textil coloreado también materiales textiles blancos o no coloreados, sin que se tiña el material textil blanco o no coloreado. La concentración de las fibras de poliamida en la solución acuosa que contiene tensioactivos asciende a este respecto preferentemente a de 0,025 g/l a 5 g/l, en particular a de 0,2 g/l a 2,5 g/l.

Un agente de acuerdo con la invención puede contener junto al principio activo mencionado que inhibe la

transferencia del color en el caso deseado aun adicionalmente un inhibidor de la transferencia del color conocido, éste entonces preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso, que en una configuración preferente de la invención es un polímero de vinilpirrolidona, vinilimidazol, N-óxido de vinilpiridina o un copolímero de éstos. Pueden usarse tanto polivinilpirrolidonas con pesos molares de 15.000 a 50.000, como también polivinilpirrolidonas con pesos molares por encima de 1.000.000, en particular de 1.500.000 a 4.000.000, copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidonas, polímeros de poli(N-óxido de amina), poli(alcoholes vinílicos) y copolímeros a base de ácidos acrilamidoalquenilsulfónicos. Pueden usarse sin embargo también sistemas enzimáticos, que comprenden una peroxidasa y peróxido de hidrogeno o una sustancia que proporciona peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo de una acetosiringona, de un derivado de fenol o de una fenotiazina o fenoxazina, se prefiere en este caso, pudiéndose usar aun adicionalmente los principios activos inhibidores de la transferencia del color poliméricos convencionales mencionados anteriormente. La polivinilpirrolidona presenta para su uso en agentes de acuerdo con la invención preferentemente una masa molar promedio en el intervalo de 10.000 g/mol a 60.000 g/mol, en particular en el intervalo de 25.000 g/mol a 50.000 g/mol. Entre los copolímeros se prefieren aquéllos de vinilpirrolidona y vinilimidazol en la proporción molar 5:1 a 1:1 con una masa molar promedio en el intervalo de 5.000 g/mol a 50.000 g/mol, en particular de 10.000 g/mol a 20.000 g/mol.

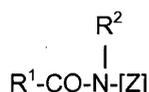
Los agentes de acuerdo con la invención que pueden ser sólidos o líquidos y pueden encontrarse en particular como sólidos en forma de polvo, en forma de partículas compactadas posteriormente, como soluciones o suspensiones homogéneas, pueden contener aparte del principio activo usado de acuerdo con la invención en principio todos los ingredientes conocidos y habituales en agentes de este tipo. Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener en particular sustancias soporte, tensioactivos de superficie activa, agentes blanqueadores a base de compuestos de peroxígeno orgánicos y/o inorgánicos, activadores de blanqueo, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, agentes secuestrantes, electrolitos, agentes reguladores de pH y otros coadyuvantes, tales como blanqueadores ópticos, inhibidores de agrisado, agentes reguladores de espuma así como colorantes y aromas. A este respecto es también posible de acuerdo con la invención aplicar las fibras de poliamida sobre un soporte plano, en particular un paño insoluble en agua, o introducir éstas, eventualmente con otros de los ingredientes habituales de agentes de lavado o de limpieza, en una bolsa de material insoluble en agua pero permeable al agua, o preparar a partir de la poliamida que se encuentra en forma de fibra una estructura plana en particular en forma de paño, por ejemplo un tejido o un material textil no tejido, u otro cuerpo moldeado tal como por ejemplo una esfera o un dado, y usar éste así como aditivo o como parte constituyente de un aditivo en el proceso de lavado o de limpieza. Como alternativa a la forma de realización mencionada en último lugar puede introducirse la poliamida en forma de fibra o un agente que contiene ésta envasada en porciones en un material soluble en agua, por ejemplo una lámina de poli(alcohol vinílico), en el proceso de lavado o de limpieza.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener un tensioactivo o varios tensioactivos, teniéndose en cuenta en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, sin embargo también tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos y anfóteros.

Los tensioactivos no iónicos adecuados son en particular alquilglicósidos y productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilglicósidos o alcoholes lineales o ramificados con en cada caso 12 a 18 átomos de C en la parte alquilo y de 3 a 20, preferentemente de 4 a 10 grupos alquiléter. Además pueden usarse los correspondientes productos de etoxilación y/o propoxilación de N-alkuil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, que en cuanto a la parte alquilo corresponden a los derivados de alcohol de cadena larga mencionados, así como de alquilfenoles con 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

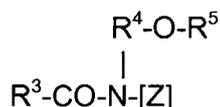
Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente 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 C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ 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, 16 OE, 20 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. En particular en agente para su uso en procedimientos a máquina se usan habitualmente compuestos con formación de espuma extremadamente baja. A esto pertenecen preferentemente alquil(C₁₂-C₁₈)-polietilenglicol-polipropilenglicoléteres con en cada caso hasta 8 mol de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula. Pueden usarse sin embargo también otros tensioactivos no iónicos con baja formación de espuma conocidos, tales como por ejemplo alquil(C₁₂-C₁₈)-polietilenglicol-polibutilenglicoléteres con en cada caso hasta 8 mol de unidades de óxido de etileno y óxido de butileno en la molécula así como éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol terminados con grupos terminales. Se

5 prefieren especialmente también los alcoholes alcoxilados que contienen grupos hidroxilo, tal como se describen en la solicitud de patente europea EP 0 300 305, los denominados hidroxiéteres mixtos. A los tensioactivos no iónicos pertenecen también alquilglicósidos de fórmula general $RO(G)_x$, 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 representa una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional (que como magnitud que va a determinarse analíticamente puede adoptar también valores quebrados) entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4. Igualmente son adecuadas amidas de ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula reproducida a continuación,



15 en la que R^1CO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^2 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.

20 Preferentemente se derivan las amidas de ácidos polihidroxisgrasos de azúcares reductores con 5 o 6 átomos de carbono, en particular de la glucosa. Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos pertenecen también compuestos de la fórmula reproducida a continuación,



25 en la que R^3 representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^4 representa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno con 2 a 8 átomos de carbono y R^5 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 C_1-C_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 también en este caso preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar, como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxilo o N-ariloxilo pueden convertirse entonces en las deseadas amidas de ácidos polihidroxisgrasos, por ejemplo, mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador. 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, en particular junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquilglicósidos, 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. También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no asciende preferentemente a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no asciende a más de la mitad de ésta. Como otros tensioactivos se tienen en consideración los denominados tensioactivos gemini. Por esto se entiende en general aquellos compuestos que tienen dos grupos hidrófilos por molécula. Por regla general se separan uno de otro estos grupos mediante un denominado "espaciador". Por regla general este espaciador es una cadena de carbono que debía ser lo suficientemente larga para que los grupos hidrófilos tengan un espacio suficiente, pudiendo actuar con ello independientemente entre sí. Los tensioactivos de este tipo se caracterizan en general por una concentración de micelas crítica inusualmente baja y la capacidad para reducir mucho la tensión superficial del agua. En casos excepcionales, por la expresión tensioactivo gemini no sólo se entiende tensioactivos "diméricos" de este tipo, sino también "triméricos" de manera correspondiente. Los tensioactivos gemini adecuados son por ejemplo hidroxiéteres mixtos sulfatados o bis-sulfatos y etersulfatos de alcohol dimérico y tris-sulfatos y etersulfatos de alcohol trimérico. Los éteres mixtos diméricos o triméricos cerrados por grupos terminales se caracterizan en particular por su bi- y multifuncionalidad. De ese modo los tensioactivos cerrados por grupos terminales mencionados tienen buenas propiedades de red y a este respecto forman poca espuma de modo que son adecuados en particular para su uso en procedimientos de lavado o de limpieza a máquina. Sin embargo también pueden utilizarse amidas de polihidroxiácidos grasos gemini o poliamidas de polihidroxiácidos grasos. También son adecuados los monésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C_7-C_{21} ramificados o de cadena lineal etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C_9-C_{11} ramificados con 2-metilo con 3,5 mol de óxido de etileno (OE) en promedio o alcoholes grasos $C_{12}-C_{18}$ con 1 OE a 4 OE. A los tensioactivos aniónicos preferentes pertenecen también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres del ácido sulfosuccínico, y 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_8 a C_{18} o mezclas de estos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso, que se deriva de los alcoholes grasos etoxilados, que representan los tensioactivos no iónicos considerados. A este

respecto a su vez se prefieren especialmente los sulfosuccinatos, cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente también es posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ílica o sus sales. Como tensoactivos aniónicos adicionales se tienen en consideración derivados de ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo de N-metilaurina (tauratos) y/o de N-metilcicina (sarcósidos). A este respecto se prefieren en particular los sarcósidos o los sarcosinatos y en este caso sobre todo sarcosinatos de ácidos grasos superiores y eventualmente mono- o poliinsaturados, tales como oleilsarcosinato. Como tensoactivos aniónicos adicionales se tienen en consideración en particular jabones. En particular son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcido hidratado y ácido behénico así como en particular las mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de sebo, de pepita de palma o de coco. Junto con estos jabones o como sustitutos de jabones también pueden usarse las sales del ácido alquenilsuccínico conocidas.

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

Los tensoactivos catiónicos adecuados son por ejemplo compuestos de mono- y di-(alquil C₇-C₂₅)dimetilamonio y esterquats, en particular mono-, di- y trialcanolaminas esterificadas cuaternarias, que están esterificadas con ácidos carboxílicos C₈-C₂₂.

Los tensoactivos anfóteros adecuados son por ejemplo alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos y compuestos anfóteros de imidazolio.

Los tensoactivos están contenidos en agentes de lavado de acuerdo con la invención en proporciones de cantidad de preferentemente el 5 % en peso al 50 % en peso, en particular del 8 % en peso al 30 % en peso.

Un agente de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos una sustancia soporte soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánica y/o inorgánica. A las sustancias soporte solubles en agua orgánicas pertenecen ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos de azúcar, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y poliméricos, en particular ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en particular ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetraquis(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, compuestos de hidroxilo 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 de éstos, que pueden contener de manera polimerizada también bajas proporciones de sustancias que pueden polimerizarse sin funcionalidad ácido carboxílico. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 3000 g/mol y 200.000 g/mol, la de los copolímeros entre 2000 g/mol y 200.000 g/mol, preferentemente de 30.000 g/mol a 120.000 g/mol, en cada caso con respecto a ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferente presenta una masa molecular relativa de 30.000 g/mol a 100.000 g/mol. Los productos habituales en el comercio son por ejemplo Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la empresa BASF. Ciertos compuestos adecuados, aunque menos preferentes de esta clase son copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con viniléteres, tales como vinilmetiléteres, vinilésteres, etileno, propileno y estireno, en los que la proporción del ácido asciende a al menos el 50 % en peso. Como sustancias soporte solubles en agua orgánicas pueden usarse también terpolímeros, que contienen como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales y como tercer monómero alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono, derivándose el primer monómero ácido de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en particular de ácido (met)acrílico, y siendo el segundo monómero ácido 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 arilo. Las sustancias soporte orgánicas pueden usarse, en particular para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas al 30 a al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos mencionados se usan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales alcalinas.

Las sustancias soporte orgánicas de este tipo pueden estar contenidas en los agentes en el caso más deseado en cantidades de hasta el 40 % en peso, en particular hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se usan preferentemente en agentes de acuerdo con la invención en forma de pasta o líquidos, en particular que contienen agua.

Como materiales de sustancias soporte solubles en agua inorgánicos se tienen en consideración en particular silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos y fosfatos alcalinos, que pueden encontrarse en forma de sus sales alcalinas, neutras o sales de sodio o potasio ácidas. Ejemplos de esto son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrogenodifosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio, fosfato de trisodio oligomérico con grados de oligomerización de 5 a 1000, en particular 5 a 50, así como las correspondientes

sales de potasio o mezclas de sales de sodio y de potasio. Como materiales de sustancias soporte insolubles en agua, dispersables en agua inorgánicos se usan en particular aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente no más del 40 % en peso y en agentes líquidos en particular del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre éstos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad para agentes de lavado, en particular zeolita A, P y eventualmente X, solos o en mezclas, por ejemplo en forma de un co-cristalizado de las zeolitas A y X (Vegobond® AX, un producto comercial de Condea Augusta S.p.A.). Las cantidades próximas al límite superior mencionado se usan preferentemente en agentes sólidos, en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan en particular partículas con un tamaño de grano superior a 30 µm y están constituidos preferentemente en al menos el 80 % en peso por partículas con un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de unión a calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la patente alemana DE 24 12 837, se encuentra por regla general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo.

Los sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos que pueden encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden usarse en los agentes de acuerdo con la invención como ayudantes presentan preferentemente una proporción molar de óxido alcalino con respecto a SiO₂ inferior a 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden encontrarse de manera amorfa o cristalina. Los silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una proporción molar Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos se usan preferentemente silicatos estratificados cristalinos de fórmula general Na₂Si_xO_{2x+1} y H₂O, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 22, en particular de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 33 y son valores preferentes para x 2, 3 o 4. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes son aquéllos en los que x adopta en la fórmula general mencionada los valores 2 o 3. En particular se prefieren tanto β-disilicatos de sodio como δ-disilicatos de sodio (Na₂Si₂O₅ y H₂O). Pueden usarse en agentes de acuerdo con la invención también silicatos alcalinos cristalinos prácticamente libres de agua, preparados 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 otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención se usa un silicato estratificado de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se usan en otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención. Los silicatos estratificados cristalinos de la fórmula (I) indicada anteriormente se comercializan por la empresa Clariant GmbH con el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅xH₂O, keniaita), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉xH₂O, magadiita), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇xH₂O) o Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉xH₂O, makatita). De éstos son adecuados sobre todo Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, natrosilita), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅3H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅3H₂O, kanemita), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) y Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), en particular sin embargo Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅). En una configuración preferente de agentes de acuerdo con la invención se usa un compuesto granular de silicato estratificado cristalino y citrato, de silicato estratificado cristalino y el ácido policarboxílico (co)polimérico mencionado anteriormente, o de silicato alcalino y carbonato alcalino, tal como puede obtenerse en el comercio por ejemplo con el nombre Nabion® 15.

Las sustancias soporte están contenidas en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 75 % en peso, en particular del 5 % en peso al 50 % en peso.

Como compuestos de peroxígeno adecuados para su uso en agentes de acuerdo con la invención se tienen en consideración en particular perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaprónico, ácido perbenzoico o sales del ácido diperdodecandioico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que desprenden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado, a las que pertenecen perborato, percarbonato, persilicato y/o persulfato como carato. Siempre que deban usarse compuestos de peroxígeno sólidos, pueden usarse éstos en forma de polvos o granulados, que pueden estar cubiertos también de manera en principio conocida. En caso de que un agente de acuerdo con la invención contenga compuestos de peroxígeno, éstos están presentes en cantidades de preferentemente hasta el 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 30 % en peso. Puede ser útil la adición de bajas cantidades de estabilizadores de agentes blanqueadores conocidos, tales como por ejemplo de fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos así como sales de magnesio, tal como sulfato de magnesio.

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 benzoilo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetililetildiamina (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-acilimididas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los ésteres enólicos así como sorbitol y manitol acetilado o sus mezclas descritas (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina o gluconolactona acetilada, eventualmente N-alquilada, y/o

lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Se usan igualmente de manera preferente los acilacetales y las acilactamas sustituidos de manera hidrófila. También pueden usarse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Los activadores de blanqueo de este tipo pueden estar contenidos, en particular en presencia de agentes blanqueadores que proporcionan peróxido de hidrógeno mencionados anteriormente, en el intervalo de cantidades habitual, preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 10 % en peso, en particular del 1 % en peso al 8 % en peso, con respecto al agente total, sin embargo faltando completamente de manera preferente en caso del uso de ácido percarbónico como único agente blanqueador.

De manera adicional a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden estar contenidos también sulfoniminas y/o sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo como los denominados catalizadores de blanqueo.

Como enzimas que pueden usarse en los agentes se tienen en cuenta aquéllas de la clase de las amilasas, proteasas, Lipasas, cutinasas, pululaninas, hemicelulasas, celulasas, oxidasas, lacasas y peroxidasas así como sus mezclas. Son especialmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* o *Coprinus cinereus*. Las enzimas pueden estar adsorbidas en vehículos y/o pueden estar incrustadas en sustancias de envoltura para protegerlas frente a la inactivación temprana. Éstas están contenidas en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,2 % en peso al 4 % en peso. En el caso de que el agente de acuerdo con la invención contenga proteasa, éste presenta preferentemente una actividad proteolítica en el intervalo de aproximadamente 100 PE/g a aproximadamente 10000 PE/g, en particular de 300 PE/g a 8000 PE/g. En el caso de que deban usarse varias enzimas en el agente de acuerdo con la invención, esto puede realizarse mediante incorporación de las dos o varias enzimas separadas o preparadas de manera conocida por separado o mediante dos o varias enzimas preparadas conjuntamente en un granulado.

A los disolventes orgánicos que pueden usarse además de agua en los agentes de acuerdo con la invención, en particular cuando éstos se encuentran en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionadas. Los disolventes miscibles con agua de este tipo están presentes en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades no superiores al 30 % en peso, en particular del 6 % en peso al 20 % en peso.

Para el ajuste de un valor de pH deseado, que no resulta por sí mismo mediante el mezclado de los demás componentes pueden contener los agentes de acuerdo con la invención ácidos compatibles con el sistema y el medioambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, sin embargo también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico, o bases, en particular hidróxidos de amonio o alcalinos. Los agentes reguladores de pH de este tipo están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención en cantidades de preferentemente no más del 20 % en peso, en particular del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los inhibidores de agrisado tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra textil. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o 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 otros derivados de almidón distintos de los derivados de almidón mencionados anteriormente, por ejemplo aldehído-almidón. Preferentemente se usan 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 de lavado para material textil de acuerdo con la invención pueden contener como blanqueadores ópticos por ejemplo derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino, aunque éstos están libres de blanqueadores ópticos preferentemente para su uso como agente de lavado de color. Son adecuados por ejemplo sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados de manera similar, que llevan en lugar del grupo morfolino un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes blanqueadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo, o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden usarse también mezclas de los blanqueadores ópticos mencionados anteriormente.

En particular en el uso en procedimientos a máquina puede ser ventajoso añadir a los agentes inhibidores de formación de espuma habituales. Como inhibidores de formación de espuma son adecuados por ejemplo jabones de origen natural o sintético que presentan una alta proporción de ácidos grasos C₁₈-C₂₄. Los inhibidores de formación de espuma no del tipo tensioactivo adecuados son por ejemplo organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, eventualmente silanizado así como parafina, ceras, celulosa microcristalina y sus mezclas con ácido

silícico silanizado o alquilendiamidas de bis(ácidos grasos). Ventajosamente se usan también mezclas de distintos inhibidores de formación de espuma, por ejemplo aquéllos de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente están unidos los inhibidores de formación de espuma, en particular inhibidores de formación de espuma que contienen silicona y/o parafina, a una sustancia de soporte granular, soluble o dispersable en agua. En particular se prefieren a este respecto mezclas de parafinas y biesteariletildiamida.

La preparación de agentes sólidos de acuerdo con la invención no ofrece dificultades y puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose eventualmente por separado posteriormente enzimas y otros ingredientes térmicamente sensibles eventuales, tal como por ejemplo agentes blanqueadores. Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención con elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión.

Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención en forma de comprimidos, que pueden estar constituidos en una fase o varias fases, en un solo color o varios colores y en particular por una capa o por varias, en particular por dos capas, se procede preferentemente de modo que se mezclan entre sí todas las partes constituyentes (eventualmente en cada caso una capa) en una mezcladora y se prensa la mezcla por medio de prensas de comprimidos convencionales, por ejemplo prensas excéntricas o prensas de plataforma rotativa, con fuerzas de prensado en el intervalo de aproximadamente 50 a 100 kN, preferentemente con 60 a 70 kN. En particular en el caso de comprimidos de varias capas puede ser ventajoso cuando se prensa previamente al menos una capa. Esto se realiza preferentemente con fuerzas de prensado entre 5 y 20 kN, en particular con 10 a 15 kN. Así se obtienen sin problemas comprimidos resistentes a la rotura y sin embargo solubles de manera suficientemente rápida en condiciones de aplicación con resistencias a la rotura y al doblado de normalmente 100 a 200 N, preferentemente sin embargo por encima de 150 N. Preferentemente, un comprimido preparado de esta manera presenta un peso de 10 g a 50 g, en particular de 15 g a 40 g. La forma espacial de los comprimidos es discrecional y puede ser redonda, ovalada o cuadrada, siendo posibles también formas intermedias. Las esquinas y los bordes están ventajosamente redondeados. Los comprimidos redondos presentan preferentemente un diámetro de 30 mm a 40 mm. En particular el tamaño de los comprimidos cuadrados o configurados en forma de paralelepípedo, que se introducen predominantemente por medio del dispositivo de dosificación por ejemplo de la máquina lavavajillas, depende de la geometría y del volumen de este dispositivo de dosificación. Las formas de realización preferentes a modo de ejemplo presentan una base de (20 a 30 mm) x (34 a 40 mm), en particular de 26x36 mm o de 24x38 mm.

Las soluciones que contienen agentes de acuerdo con la invención líquidos o pastosos en forma de disolventes habituales, en particular agua se preparan por regla general mediante mezclado sencillo de los ingredientes, que pueden añadirse en sustancia o como solución en una mezcladora automática.

Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimientos para la determinación de parámetros analíticos

a) Determinación de la proporción de grupos amino básicos en las poliamidas (AEG)

La muestra pesada inicialmente de manera exacta se disolvió en una mezcla de fenol/metanol y se tituló potenciométricamente con solución de ácido clorhídrico (0,02 N). A partir del consumo hasta el punto de inflexión de la curva de titulación y un correspondiente valor en blanco del disolvente puro se calculó el número de los grupos amino que pueden titularse.

b) Determinación de la proporción de grupos terminales carboxilo en las poliamidas (CEG)

Dependiendo de la cantidad que ha de esperarse de grupos terminales carboxilo se disolvieron muestras de 0,8 a 2,0 g de poliamida en cada caso en 25 ml de alcohol bencílico con reflujo. Tras disolver completamente las muestras se añadieron en cada caso 0,5 ml de rojo de cresol. Por titulación visual con una solución de hidróxido de potasio en etanol (0,5 N) se determinó la cantidad de grupos carboxilo terminales, sirviendo para la determinación del punto final el cambio de color de amarillo a violeta. Para la corrección de los valores determinados se determinó un valor en blanco de manera análoga al modo de procedimiento anterior, con la diferencia de que no se añadió ninguna muestra de poliamida.

c) Determinación de las superficies BET específicas

Las determinaciones según el procedimiento BET se realizaron con el aparato "Autosorb Automated Gas Sorption" (Quantachrome), sirviendo nitrógeno como adsorbato. La temperatura de activación se encontraba en el intervalo de 80 a 120 °C y la adsorción del nitrógeno se realizó a su temperatura de ebullición (77 K).

Ejemplo 2: preparación de poliamidas

Polímero A:

Una poliamida 6, preparada a partir de caprolactama, que está regulada con una adición de hexametildiamina y para la que resultan los siguientes balances de grupos terminales:

5 AEG = 80 mmol/kg
CEG = 45 mmol/kg

Polímero B:

10 Una poliamida 6.6, preparada a partir de ácido adípico y hexametildiamina, que está regulada con un exceso de hexametildiamina y para la que resultan los siguientes balances de grupos terminales:

AEG = 100 mmol/kg
CEG = 36 mmol/kg

15 Polímero C:

20 Se pesaron inicialmente en un reactor a presión 400,0 g de caprolactama, 85,71 g de solución acuosa de hexametildiamina (71,4 % en peso) y 16,0 g de agua. El recipiente se lavó varias veces con nitrógeno, entonces se cerró y se calentó hasta 270 °C de temperatura exterior (aproximadamente 260 °C de temperatura interna). La reacción se mantuvo a aproximadamente 260 °C de temperatura interna y 16 bar durante 15 minutos, la presión se distendió entonces en el intervalo de una hora hasta presión ambiente y a continuación se condensó posteriormente durante 120 minutos con lavado con flujo de nitrógeno a 260 °C de temperatura interna. Finalmente se sacó el polímero del reactor mediante aplicación de una sobrepresión de nitrógeno.

25 AEG = 1700 mmol/kg
CEG = 9 mmol/kg

Polímero D:

30 Una poliamida 6.6, preparada a partir de ácido adípico y hexametildiamina, usándose los componentes en proporción equimolar, presenta el siguiente balance de grupos terminales:

AEG = 43 mmol/kg

35 CEG = 45 mmol/kg

Ejemplo 3: preparación de partículas de poliamida

40 La preparación de las partículas de poliamida se realizó mediante criomolienda de los polímeros A, B, C o D secados a vacío a 80 °C durante 3 días, en un molino centrífugo de laboratorio. El tamaño de partícula promedio (promedio en peso del diámetro de partícula) de los polvos de poliamida obtenidos a este respecto se encontraba en aproximadamente 220 μm.

45 Las partículas porosas del polímero E (= poliamida 12, Vestamid® L1670 de la empresa Evonik) se prepararon mediante precipitación (véase el documento WO2009/127587). La poliamida 12 se disolvió para ello en fenol y precipitó mediante mezclado intensivo en etanol/etilenglicol/glicerina (de manera análoga a la descripción del documento WO2009/127587). El análisis del balance de grupos terminales resultó:

50 AEG = 40 mmol/kg

CEG = 35 mmol/kg

55 El tamaño de partícula promedio de las partículas porosas del polímero E se determinó en 26 μm, la superficie BET se encontraba en 9 m²/g.

Ejemplo 4: preparación de materiales textiles no tejidos de poliamida

a) Material textil no tejido de polímero A (= FA)

60 Para la preparación del material textil no tejido se usó una solución de 6,02 g de polímero A en 264 g de ácido fórmico (98-100 %, p.a.) (solución al 2,2 % en peso). El polímero A usado tenía una proporción de AEG de 87 mmol/kg y una proporción de CEG de 48 meq/kg.

65 La solución del polímero A se hiló con el aparato Nanospider de la empresa Elmarco según la variante 2 mencionada anteriormente. La solución usada se encontraba en un recipiente, en el que se hizo rotar permanentemente un electrodo de hilatura (rodillo). El electrodo de hilatura era en este caso un electrodo a base de

hilos metálicos. A este respecto se encontraba una parte de la formulación de manera estable sobre la superficie de los hilos metálicos. El campo eléctrico entre el rodillo y el contraelectrodo (por encima del rodillo) provocó que se formaran a partir de la formulación en primer lugar chorros líquidos, que entonces perdían en el camino hacia el contraelectrodo el disolvente existente o se solidificaban. El material textil no tejido deseado de nanofibras de poliamida se producía sobre un soporte de polipropileno, que pasaba entre los dos electrodos.

Se usaron los siguientes parámetros:

temperatura: 24 °C
 humedad del aire relativa: 28 %
 tensión: 82 kV
 electrodo de hilatura: electrodo de 12 hilos metálicos
 distancia entre electrodos: 20 cm
 giro de electrodo: 23 Hz
 avance del sustrato de soporte: 19 Hz

Se preparó sobre el soporte de polipropileno un material textil no tejido que estaba constituido por el polímero A. El análisis por microscopía electrónica del material textil no tejido dio como resultado que estaba constituido por fibras con un diámetro promedio de 160 ± 30 nm.

b) Material textil no tejido de polímero B (= FB), material textil no tejido de polímero D (= FD)

Para la preparación del material textil no tejido se usó una solución de 6,02 g de polímero B o de 6,05 g de polímero D en 264 g de ácido fórmico (98-100 %, p.a.) (solución al 2,2 % en peso).

La solución del polímero se hiló con el aparato Nanospider de la empresa Elmarco según la variante 2 mencionada anteriormente. La solución usada se encontraba en un recipiente, en el que se hizo rotar permanentemente un electrodo de hilatura (rodillo). El electrodo de hilatura era en este caso un electrodo a base de hilos metálicos. A este respecto se encontraba una parte de la formulación de manera estable sobre la superficie de los hilos metálicos. El campo eléctrico entre el rodillo y el contraelectrodo (por encima del rodillo) provocó que se formaran a partir de la formulación en primer lugar chorros líquidos, que entonces perdían en el camino hacia el contraelectrodo el disolvente existente o se solidificaban. El material textil no tejido deseado de nanofibras de poliamida se producía sobre un soporte de polipropileno, que pasaba entre los dos electrodos.

Se usaron los siguientes parámetros:

temperatura: 24 °C
 humedad del aire relativa: 30 %
 tensión: 82 kV
 electrodo de hilatura: electrodo de 12 hilos metálicos
 distancia entre electrodos: 20 cm
 giro de electrodo: 24 Hz
 avance del sustrato de soporte: 19 Hz

Se preparó sobre el soporte de polipropileno un material textil no tejido que estaba constituido por el polímero correspondiente. El análisis por microscopía electrónica del material textil no tejido dio como resultado que estaba constituido en los dos casos por fibras con un diámetro promedio de 140 ± 40 nm.

c) Material textil no tejido de fibras que estaban constituidas por una mezcla de polímero B y polímero C (= FC)

En primer lugar se prepararon soluciones en cada caso al 20 % en peso en ácido fórmico (98-100 %, p.a.) del polímero B descrito anteriormente y el polímero C. Para la preparación del material textil no tejido se usó una mezcla de 225 g de solución de polímero B y 25 g de solución de polímero C (proporción en peso de polímero B con respecto a polímero C de 9:1).

La mezcla se hiló con el aparato Nanospider de la empresa Elmarco tal como se ha descrito anteriormente.

Se usaron los siguientes parámetros:

temperatura: 24 °C
 humedad del aire relativa: 35 %
 tensión: 82 kV
 electrodo de hilatura: electrodo de 6 hilos metálicos
 distancia entre electrodos: 25 cm
 giro de electrodo: 47 Hz
 avance del sustrato de soporte: manual

El material textil así preparado (= FC), que se encontraba sobre el sustrato de polipropileno, presentaba una superficie BET de 7 m²/g. El análisis por microscopía electrónica del material textil no tejido dio como resultado que estaba constituido por fibras con un diámetro promedio de 140 ± 30 nm.

5 d) Material textil no tejido de polímero E (= FE)

Para la preparación del material textil no tejido se usó una solución de 6,02 g de polímero E en 264 g de ácido fórmico (98-100 %, p.a.) (solución al 2,2 % en peso).

10 La solución de polímero E se hiló con el aparato Nanospider de la empresa Elmarco según la variante 2 mencionada anteriormente. La solución usada se encontraba en un recipiente, en el que se hizo rotar permanentemente un electrodo de hilatura (rodillo). El electrodo de hilatura era en este caso un electrodo a base de hilos metálicos. A este respecto se encontraba una parte de la formulación de manera estable sobre la superficie de los hilos metálicos. El campo eléctrico entre el rodillo y el contraelectrodo (por encima del rodillo) provocó que se formaran a partir de la formulación en primer lugar chorros líquidos, que entonces perdían en el camino hacia el contraelectrodo el disolvente existente o se solidificaban. El material textil no tejido deseado de nanofibras de poliamida se producía sobre un soporte de polipropileno, que pasaba entre los dos electrodos.

Se usaron los siguientes parámetros:

20 temperatura: 24 °C
 humedad del aire relativa: 31 %
 tensión: 82 kV
 electrodo de hilatura: electrodo de 12 hilos metálicos
 25 distancia entre electrodos: 20 cm
 giro de electrodo: 23 Hz
 avance del sustrato de soporte: 19 Hz

30 Se preparó sobre el soporte de polipropileno un material textil no tejido que estaba constituido por el polímero E. El análisis por microscopía electrónica del material textil no tejido dio como resultado que estaba constituido por fibras con un diámetro promedio de 135 ± 35 nm.

Ejemplo 4: inhibición de transferencia del color

35 A partir de un agente de lavado líquido libre de inhibidores de transferencia del color W1 (5 g/l) se generó un agua de lavado a la que se añadieron los materiales textiles de color indicados en la siguiente tabla y se trataron con las piezas textiles blancas (6 cm x 16 cm) de algodón (estándar de Krefeld) o poliamida (EMPA 406) a 60 °C durante 30 minutos. Además se sometieron a ensayo en las mismas condiciones aguas de lavado por lo demás iguales, que contenían adicionalmente al agente W1 los materiales textiles no tejidos de fibras de poliamida FA, FB, FC, FD o FE
 40 preparados tal como se ha descrito anteriormente (en cada caso 2,5 g/l) o para la comparación las poliamidas A, B, C, D o E en forma de partículas preparadas tal como se ha descrito anteriormente en igual cantidad. La tinción de los materiales textiles concomitantes blancos se valoró de acuerdo con la norma DIN EN ISO 105-A04 en una escala de 1 (fuerte tinción) a 5 (ninguna tinción). En la siguiente tabla están indicados los resultados.

Polímero base		W1 ¹⁾	+ FE	+ E ¹⁾	+ FA	+ A ¹⁾	
AEG / mmol/kg		-	40	40	80	80	
CEG / mmol/kg		-	35	35	45	45	
BET / m ² /g		-	8	9	19	16	
<i>Ensayos de lavado</i>	<i>Material textil de color</i>						
algodón	0,5 g de EMPA 134	2,0	2,5	2,2	2,8	2,0	
algodón	0,3 g de EMPA 131	4,3	4,5	4,4	4,8	4,4	
poliamida	0,5 g de EMPA 134	3,0	3,6	3,2	4,4	3,5	
poliamida	0,3 g de EMPA 131	1,8	2,2	2,1	2,9	1,9	
poliamida	1 g de AISE 41-30	3,4	3,5	3,5	3,9	3,5	
<i>Polímero base</i>		+ FD	+ D ¹⁾	+ FB	+ B ¹⁾	+ FC	+ C ¹⁾
AEG / mmol/kg		43	43	100	100	aprox. 260	1700
CEG / mmol/kg		45	45	36	36	aprox. 33	9
BET / m ² /g		n. d.	n. d.	15	13	7	n. d.

45

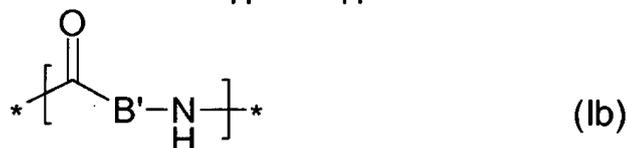
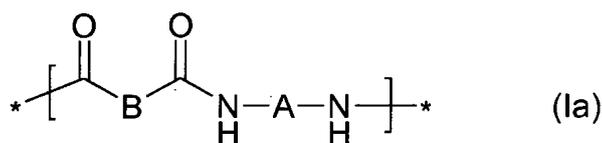
ES 2 575 802 T3

<i>Polímero base</i>		W1 ¹⁾	+ FE	+ E ¹⁾	+ FA	+ A ¹⁾	
<i>Ensayos de lavado</i>	<i>Material textil</i>						
algodón	0,5 g de EMPA 134	2,6	2,0	2,9	1,9	4,4	3,6
algodón	0,3 g de EMPA 131	4,6	4,3	4,9	4,3	4,9	4,5
poliamida	0,5 g de EMPA 134	3,9	3,2	4,3	3,3	4,6	4,0
poliamida	0,3 g de EMPA 131	3,0	1,8	3,6	1,8	4,3	3,1
poliamida	1 g de AISE 41-30	3,9	3,5	4,1	3,6	4,6	3,8
1) = ejemplos de comparación n. d. = no determinado							

5 Se distingue que en comparación con el agente de lavado sin adición de las poliamidas y con el agente de lavado con adición de poliamidas en forma de partículas, los materiales textiles blancos se tiñeron menos en el lavado con la adición de los materiales textiles no tejidos de poliamida. Este efecto se refuerza cuando se usan materiales textiles no tejidos de poliamida que tienen una mayor proporción de grupos terminales amino.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de lavado, aditivo de lavado, agente de pretratamiento de la colada o agente de limpieza, que contiene un inhibidor de la transferencia del color en forma de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm, además de ingredientes habituales compatibles con esta parte constituyente.
- 10 2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 0,05 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso, de las fibras de poliamida.
3. Uso de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm, como aditivos en composiciones de agente de lavado para material textil.
- 15 4. Uso de fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm, para evitar la transferencia de colorantes de material textil de materiales textiles coloreados a materiales textiles no coloreados o coloreados de otra manera durante su lavado común en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos, o para evitar la modificación de la impresión de color de materiales textiles durante su lavado en soluciones acuosas en particular que contienen tensioactivos.
- 20 5. Procedimiento para el lavado de materiales textiles coloreados en soluciones acuosas que contienen tensioactivos, caracterizado por que se usa una solución acuosa que contiene tensioactivos, que contiene fibras que están constituidas por poliamida insoluble en agua, cuyo diámetro promedio asciende a no más de 2 μm.
- 25 6. Agente, uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en los que las fibras de poliamida se encuentran en forma de una estructura plana, en particular de un material textil no tejido o de un tejido.
7. Agente, uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en los que las fibras de poliamida presentan al menos una, en particular al menos 2, 3 o 4 de las siguientes características i) a iv):
- 30 i) el diámetro promedio de las fibras de poliamida se encuentra en el intervalo de 10 nm a 1000 nm;
 ii) las fibras de poliamida presentan una superficie BET en el intervalo de 0,5 a 50 g/m²;
 iii) las poliamidas que forman las fibras de poliamida presentan grupos amino y eventualmente grupos carboxilo y un contenido en grupos amino de al menos 40 mmol/kg;
 iv) las poliamidas que forman las fibras de poliamida presentan grupos amino y eventualmente grupos carboxilo, presentando un contenido en grupos carboxilo que es inferior a 100 meq/kg y se encuentra al menos 10 meq/kg por debajo del contenido en grupos amino.
- 35 8. Agente, uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en los que las poliamidas que forman las fibras de poliamida se seleccionan de polímeros que están constituidos esencialmente por las siguientes unidades de repetición la y lb,
- 40



45 en las que

- A se selecciona de restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y grupos de fórmula (A'-O)_p-A', en la que A' representa alcanodiilo C₂-C₄, y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 20, pudiendo ser las unidades de repetición A'-O iguales o distintas,
- 50 B se selecciona de un enlace covalente, restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y B' se selecciona de restos alcanodiilo con 4 a 20 átomos de C.
- 55

9. Agente, uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en los que las poliamidas que forman las fibras de poliamida pueden obtenerse mediante reacción

a) al menos de un compuesto de amino que presenta 2 grupos amino primarios, en particular seleccionado de compuestos de fórmula V1,



en la que A se selecciona entre restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH, y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y grupos de fórmula (A"-O)_p-A", en la que A" representa alcanodiilo C₂-C₄ y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 20, pudiendo ser las unidades de repetición A"-O iguales o distintas, con

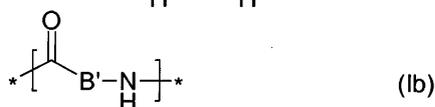
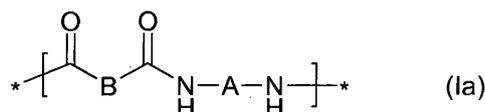
b) al menos un compuesto formador de amida, que se selecciona de ácidos dicarboxílicos, sus derivados formadores de amida y lactamas, en particular seleccionado de ácidos dicarboxílicos de fórmula V2



y sus derivados formadores de amida, en la que B se selecciona de un enlace covalente y restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇.

10. Fibras de poliamida de poliamidas insolubles en agua, que presentan grupos amino y eventualmente grupos carboxilo, en las que en promedio prevalece el contenido en grupos amino al contenido en grupos carboxilo, en las que el diámetro promedio de las fibras de poliamida asciende a no más de 2 μm.

11. Fibras de poliamida según la reivindicación 10, en las que las poliamidas que forman las fibras de poliamida se seleccionan de polímeros que están constituidos esencialmente por las siguientes unidades de repetición Ia y Ib,



en las que

A se selecciona de restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y grupos de fórmula (A'-O)_p-A', en la que A' representa alcanodiilo C₂-C₄ y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 20, pudiendo ser las unidades de repetición A'-O iguales o distintas,

B se selecciona de un enlace covalente, restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y

B' se selecciona de restos alcanodiilo con 4 a 20 átomos de C.

12. Fibras de poliamida según la reivindicación 10, en las que las poliamidas que forman las fibras de poliamida pueden obtenerse mediante reacción

a) al menos de un compuesto de amino que presenta 2 grupos amino primarios, en particular seleccionado de compuestos de fórmula V1,



en la que A se selecciona entre restos alcanodiilo con 2 a 20 átomos de C, en los que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar sustituidos por un correspondiente número de grupos NH, y/o en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇, y grupos de fórmula (A"-O)_p-A", en la que A" representa alcanodiilo C₂-C₄ y p representa un número entero en el intervalo de 1 a 20, pudiendo ser las unidades de repetición A"-O iguales o distintas, con

b) al menos un compuesto formador de amida, que se selecciona de ácidos dicarboxílicos, sus derivados formadores de amida y lactamas, en particular seleccionado de ácidos dicarboxílicos de fórmula V2



y sus derivados formadores de amida, en la que B se selecciona de un enlace covalente y restos alcanodiilo con 1 a 20 átomos de C, en los que 2 grupos CH₂ enlazados entre sí pueden estar sustituidos conjuntamente por un grupo cicloalcanodiilo C₅-C₇.

5 13. Fibras de poliamida según una de las reivindicaciones 10 a 12, que presentan al menos una, en particular al menos 2, 3 o 4 de las siguientes características i) a iv):

i) el diámetro promedio de las fibras de poliamida se encuentra en el intervalo de 10 nm a 1000 nm;

ii) las fibras de poliamida presentan una superficie BET en el intervalo de 0,5 a 50 g/m²;

10 iii) las poliamidas que forman las fibras de poliamida presentan grupos amino y eventualmente grupos carboxilo y un contenido en grupos amino de al menos 40 mmol/kg;

iv) las poliamidas que forman las fibras de poliamida presentan grupos amino y eventualmente grupos carboxilo, presentando un contenido en grupos carboxilo que es inferior a 100 meq/kg y se encuentra al menos 10 meq/kg por debajo del contenido en grupos amino.

15 14. Estructura plana que contiene las fibras de poliamida según una de las reivindicaciones 10 a 13, en particular en forma de un material textil no tejido o de un tejido o dispuestas sobre un soporte plano.