

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 635**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/32** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 3/30** (2006.01)

**C11D 7/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2012 PCT/EP2012/074886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO2013092263**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012 E 12798297 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2794835**

54 Título: **Agente de lavado y de limpieza con rendimiento mejorado**

30 Prioridad:

**19.12.2011 DE 102011088982**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KROPF, CHRISTIAN;  
JOB, MAREILE;  
UMBREIT, CHRISTIAN y  
ERPENBACH, SIGLINDE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 618 635 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 y de limpieza con rendimiento mejorado

5 La presente invención se refiere al uso de amidas de ácido oligohidroxibenzoico en agentes de lavado y de limpieza para la mejora del rendimiento de lavado o de limpieza.

Mientras que la formulación de agentes de lavado y de limpieza en forma de polvo que contienen agente de blanqueo actualmente ya no plantea ningún tipo de problema, la formulación de agentes de lavado y de limpieza que contienen agente de blanqueo, líquidos, estables continua representando un problema. A causa de la ausencia habitual del agente de blanqueo en agentes de lavado y de limpieza líquidos, la suciedad que normalmente se retira en particular a causa de los agentes de blanqueo contenidos solo se retira de forma insuficiente con correspondiente frecuencia. Un problema similar existe también para agentes de lavado de ropa de color sin agente de blanqueo, en los que se prescinde del agente de blanqueo para proteger los colorantes en el material textil y evitar su blanqueo. En caso de ausencia de agente de blanqueo, como dificultad se añade que en lugar de la retirada de la denominada suciedad blanqueable que normalmente se retira, al menos en parte, por el agente de blanqueo a base de peróxigeno, a causa del proceso de lavado con frecuencia por el contrario se causa incluso una intensificación y/o un empeoramiento de la capacidad de retirada de la suciedad, lo que podría deberse, no en última instancia, a reacciones químicas iniciadas que, por ejemplo, podrían consistir en la polimerización de determinados colorantes contenidos en la suciedad.

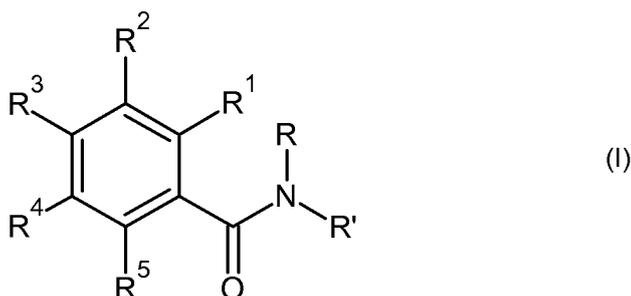
Tales problemas aparecen en particular en caso de suciedad que contiene sustancias polimerizables. En el caso de las sustancias polimerizables se trata, sobre todo, de colorantes polifenólicos, preferentemente de flavonoides, en particular de la clase de las antocianidinas o antocianos. La suciedad puede haberse causado en particular por productos alimenticios o bebidas que contienen colorantes correspondientes. En el caso de la suciedad se puede tratar en particular de manchas de frutas o verduras, o incluso manchas de vino tinto que contienen en particular colorantes polifenólicos, sobre todo los de la clase de las antocianidinas o antocianos.

Por la solicitud internacional de patente WO 2011/023716 A1 se conoce el uso de ésteres de ácido gálico tales como galato de propilo en agentes de lavado y de limpieza para una retirada mejorada de suciedad que contiene sustancias polimerizables.

Se conocen los ésteres de ácido gálico de alcoholes polihidroxílicos y su uso como inhibidores para el activador de plasminógeno 1 (PAI-1) por la solicitud internacional de patente WO 2008/131047 A2.

Sorprendentemente, se ha encontrado que mediante el empleo de determinadas amidas de ácido oligohidroxibenzoico se puede mejorar claramente el rendimiento de lavado o de limpieza del agente de lavado o de limpieza, en particular en relación con suciedad blanqueable.

40 Por tanto, un primer objeto de la presente invención es el uso de compuestos de fórmula general (I)



en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí se refieren a H u OH, en la que al menos 2 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se refieren a OH, R y R' se refieren independientemente entre sí a H, OH o un resto hidrocarburo alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico o acíclico con 1 a 50, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidrófilos tales como NRR', COOR, CONRR' u OR y/o cuyo armazón puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos no adyacentes, seleccionados en particular de O y/o N, en agentes de lavado o de limpieza para la mejora del rendimiento de lavado o de limpieza con respecto a suciedad blanqueable.

La suciedad blanqueable habitualmente contiene sustancias polimerizables, en particular colorantes polimerizables, tratándose en el caso de los colorantes polimerizables preferentemente de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, sobre todo de antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos. Aparte de la eliminación de suciedad en los colores verde, amarillo, rojo o azul se considera también la de suciedad en colores intermedios, en particular violeta, lila, marrón, púrpura o rosa y también de suciedad que presenta una tonalidad verde, amarilla,

roja, violeta, lila, marrón, púrpura, rosa o azul sin consistir en sí misma en esencia por completo en este color. Los colores mencionados en particular pueden ser en cada caso también claros u oscuros. En este caso se trata preferentemente de suciedad, en particular de manchas de hierba, frutas o verduras, en particular también de suciedad por productos alimenticios, tales como por ejemplo especias, salsas, chutneys, currys, purés y mermeladas, o bebidas, tales como por ejemplo café, té, vinos y zumos que contienen colorantes correspondientes verdes, amarillos, rojos, violetas, lilas, marrones, púrpuras, rosas y/o azules.

La suciedad que se va a eliminar de acuerdo con la invención puede estar causada en particular por cereza, guinda, uva, manzana, granada, *Aronia*, ciruela, espino falso, açai, kiwi, mango, hierba o bayas, sobre todo por grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos rosados, fresas o arándanos azules, por café, té, lombarda, naranja sanguínea, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha, espinacas, pimiento, patatas rojas o moradas o cebolla roja.

En los compuestos de la fórmula general (I), al menos 2, particularmente al menos 3 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se refieren a OH, en particular se trata de una amida del ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico, ácido 2,4,5-trihidroxibenzoico o ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico y, de forma particularmente preferente, de una amida del ácido gálico ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = OH$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = OH$ ,  $R^5 = H$ ). Entre los compuestos de fórmula general (I) se prefieren aquellos en los que R es un grupo hidroxialquilo tal como hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo o un grupo alquilo sustituido varias veces con hidroxilo tal como trishidroximetilmetilo o un grupo polioxialquilenos tal como polioxi-etileno y/o polioxi-propileno, dado el caso en combinación con un grupo alquilo sustituido con hidroxilo. R' es preferentemente hidrógeno, un grupo alquilo tal como metilo, etilo y propilo, un grupo aromático tal como fenilo o bencilo o un grupo mencionado tal como para R.

Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) se seleccionan preferentemente del grupo que comprende los siguientes representantes y mezclas de al menos dos de estos compuestos:

Hidroxamato de ácido gálico  
 3,4,5-trihidroxi-N-(hidroximetil)benzamida  
 3,4,5-trihidroxi-N-(hidroxietil)benzamida  
 3,4,5-trihidroxi-N-(hidroxipropil)benzamida  
 3,4,5-trihidroxi-N-(tris(hidroximetil)metil)benzamida  
 amida de ácido gálico de polioxi-etileno/oxipropilnamina (por ejemplo JEFFAMINE® de la empresa Huntsman)  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)glicina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)- $\alpha$ -alanina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)- $\beta$ -alanina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)valina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)leucina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)isoleucina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)fenilalanina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)tirosina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)serina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)treonina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)asparagina  
 ácido N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)aspártico  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)glutamina  
 ácido N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)glutámico  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)arginina  
 N-(3,4,5-trihidroxibenzoil)lisina.

El uso de acuerdo con la invención del compuesto de la fórmula general (I) se realiza en agentes de lavado o de limpieza preferentemente al emplearse en una cantidad del 0,001 % en peso al 5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 % en peso al 4 % en peso, refiriéndose en este punto y en lo sucesivo las indicaciones de “% en peso” en cada caso al peso de todo el agente de lavado o de limpieza. Por tanto, otro objeto de la invención es un agente de lavado o de limpieza que contiene del 0,001 % en peso al 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 4 % en peso de compuesto de fórmula general (I), refiriéndose las formas de realización preferentes que se han descrito anteriormente o que se describen a continuación también para este objeto de la invención.

El agente de lavado o de limpieza puede estar presente en cualquier forma de presentación establecida en el estado de la técnica y/o apropiada. A esto pertenecen, por ejemplo, formas de presentación sólidas, pulverulentas, líquidas, en gel o pastosas, dado el caso compuestas también de varias fases; además a esto pertenecen por ejemplo: extruidos, granulados, pastillas o bolsas, tanto en grandes envases como envasados por porciones.

En este sentido, el uso de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente se realiza en un agente de lavado y de limpieza que no contiene agentes de blanqueo. Por esto se ha de entender que el agente no contiene agentes de blanqueo en el sentido más riguroso, es decir, hipocloritos, peróxido de hidrógeno o sustancias que

proporcionan peróxido de hidrógeno; preferentemente tampoco presenta activadores de blanqueo y/o catalizadores de blanqueo.

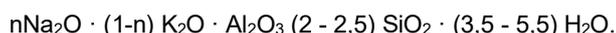
5 En el caso del agente de lavado, en una forma de realización particularmente preferente se trata de un agente líquido de lavado de material textil.

10 En el caso del agente de lavado se trata, en otra forma de realización particularmente preferente, de un agente de lavado de ropa de color en polvo o líquido, es decir, un agente de lavado de materiales textiles para materiales textiles coloreados.

15 Además, los agentes de lavado y de limpieza pueden contener otros constituyentes habituales de agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes de lavado de materiales textiles, seleccionados en particular del grupo de los ayudantes, tensioactivos, polímeros, enzimas, coadyuvantes de disgregación, fragancias y vehículos de perfume.

15 A los ayudantes pertenecen en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, cosoportes orgánicos y, siempre que no existan prejuicios ecológicos en relación con su empleo, también los fosfatos.

20 La zeolita finamente cristalina, sintética y que contiene agua unida es preferentemente zeolita A y/o zeolita P. Como zeolita P se considera por ejemplo zeolita MAP<sup>®</sup> (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo, son adecuadas también zeolita X así como mezclas de zeolita A, X y/o P. Está disponible en el mercado y en el contexto de la presente invención puede usarse por ejemplo también un producto co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente el 80 % en peso de zeolita X), que puede describirse mediante la fórmula



25 La zeolita puede utilizarse a este respecto tanto como ayudante en un compuesto granular, como también para un tipo de "pulverización" de una mezcla granular, preferentemente de una mezcla que va a comprimirse, utilizándose habitualmente ambas rutas para la incorporación de la zeolita en la premezcla. Las zeolitas pueden presentar un tamaño de partícula medio inferior a 10 μm (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y  
30 contienen preferentemente del 18 % en peso al 22 % en peso, en particular del 20 % en peso al 22 % en peso de agua unida.

También se pueden usar silicatos estratificados cristalinos de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , donde M  
35 representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kenyaíta), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , magadiíta), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) o Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , makatita).

40 Se prefieren filosilicatos cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en los que x representa 2. Se prefieren en particular tanto β- como δ-disilicatos de sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , así como sobre todo Na-SKS-5 (α- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 (β- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilita), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kanemita), Na-SKS-11 (t- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) y Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), pero en particular Na-SKS-6 (δ- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Los agentes de lavado o de limpieza  
45 preferentemente contienen una parte en peso de silicato estratificado cristalino de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  del 0,1 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 15 % en peso y en particular del 0,4 % en peso al 10 % en peso.

50 Pueden utilizarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de disolución retardada y que presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de la disolución con respecto a los silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse provocado a este respecto de distintas maneras, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, combinación, compactación/consolidación o mediante secado excesivo. Por el término "amorfo" se  
55 entiende que los silicatos, en experimentos de difracción de rayos X, no proporcionan reflejos de rayos X intensos, tal como son típicos de las sustancias cristalinas, sino, en todo caso, uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción.

60 Como alternativa o en combinación con los silicatos de sodio amorfos anteriormente mencionados se pueden usar silicatos amorfos a los rayos X cuyas partículas de silicato, en experimentos de difracción de electrones, proporcionan máximos de difracción difuminados o incluso intensos. Esto ha de interpretarse de modo que los productos presentan zonas microcristalinas del tamaño de diez a algunos cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta como máximo 50 nm y en particular de hasta como máximo 20 nm. Tales silicatos amorfos a los rayos X presentan así mismo un retardo de disolución con respecto a los vidrios solubles convencionales. En particular se prefieren silicatos amorfos consolidados/compactados, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos a los rayos  
65 X secados excesivamente.

Este o estos silicatos, preferentemente silicatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente disilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos están contenidos, cuando están presentes, en los agentes de lavado o de limpieza en cantidades del 3 % en peso al 60 % en peso, preferentemente del 8 % en peso al 50 % en peso y en particular del 20 % en peso al 40 % en peso.

Es también posible un uso de los fosfatos conocidos en general como sustancias de soporte, siempre que un uso de este tipo no tenga que evitarse por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de los fosfatos que pueden obtenerse comercialmente, los fosfatos de metal alcalino tienen, con especial preferencia de trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), la mayor importancia en la industria de los agentes de lavado y de limpieza.

Fosfatos de metal alcalino es a este respecto la denominación resumida para sales de metal alcalino (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en las que puede diferenciarse ácidos metafosfóricos ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> y ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  junto a representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen a este respecto varias ventajas: actúan como vehiculos de alcalinos, impiden depósitos de cal sobre piezas de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al rendimiento de limpieza. Son fosfatos técnicamente en particular importantes el trifosfato pentasódico,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato sódico) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato pentapotásico,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de potasio). Además se emplean preferentemente los tripolifosfatos de sodio y potasio. Si se emplean fosfatos en agentes de lavado o de limpieza, entonces los agentes preferentes contienen este o estos fosfatos, preferentemente fosfato o fosfatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) en cantidades del 5 % en peso al 80 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 75 % en peso y en particular del 20 % en peso al 70 % en peso.

También se pueden usar los soportes alcalinos. Como soportes alcalinos son válidos por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los silicatos alcalinos mencionados, metasilicatos alcalinos y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente, utilizándose preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se prefiere especialmente un sistema de soporte que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química, en comparación con otras sustancias de soporte, con el resto de sustancias contenidas de agentes de lavado o de limpieza, los hidróxidos de metal alcalino se utilizan habitualmente sólo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Se prefieren especialmente agentes que con respecto a su peso total contienen menos del 0,5 % en peso y en particular ningún hidróxido de metal alcalino. Se prefiere el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso y en particular del 7,5 % en peso al 30 % en peso.

Como soportes orgánicos cabe mencionar en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas así como fosfonatos. Son útiles por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Por ejemplo estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no deba rechazarse un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen, además de su efecto de soporte, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por tanto también para ajustar un valor de pH más bajo y menos riguroso de agentes de lavado o de limpieza. Aquí cabe mencionar particularmente ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos. Como ayudantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poli(acrílico) o del ácido poli(metacrílico), por ejemplo aquellos con un peso molecular relativo de 500 g/mol a 70000 g/mol. Son adecuados en particular poli(acrilatos), que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 g/mol a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo a su vez pueden ser preferentes los poli(acrilatos) de cadena corta que presentan pesos moleculares de 2000 g/mol a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 3000 g/mol a 5000 g/mol. Son además adecuados copolicarboxilatos poliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y el ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado ser especialmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % en peso al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % en peso al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, con respecto a ácidos libres, asciende en general a de 2000 g/mol a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 g/mol a 50000 g/mol y en particular de 30000 g/mol a 40000 g/mol. Para la mejora de la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener como monómero también ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido alloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico. Los policarboxilatos (co)poliméricos se pueden emplear como sólido o en solución acuosa. El contenido de agentes de lavado o de limpieza en policarboxilatos (co)poliméricos preferentemente asciende a del 0,5 % en peso al 20 % en peso y en particular del 3 % en peso al 10 % en peso.

En particular se prefieren también polímeros biológicamente degradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Copolímeros preferidos adicionales son aquellos que como monómeros presentan acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo. Así mismo han de mencionarse como sustancias de soporte preferidas adicionales ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) o sus sales.

Una clase de sustancias adicional con propiedades de soporte la representan los fosfonatos. A este respecto se trata de las sales de en particular ácido hidroxialcano- o aminoalcanofosfónico. Entre los ácidos hidroxialcanofosfónicos es de particular importancia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP). Se utiliza preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de forma neutra y la sal de tetrasodio de forma alcalina. Como ácidos aminoalcanofosfónicos se tienen en cuenta particularmente ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico (EDTMP), ácido dietilentriaminopentametenfosfónico (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se utilizan particularmente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o como sal de hepta- y octa-sodio de DTPMP. También mezclas de los fosfonatos mencionados se pueden usar como soportes orgánicos. En particular los aminoalcanofosfonatos tienen además un marcado comportamiento de unión a metales pesados.

Otras sustancias de soporte adecuadas son poliacetales que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliocarboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como mezclas de los mismos y a partir de ácidos poliocarboxílicos tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias de soporte orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos habituales, por ejemplo catalizados con ácido o con enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo de 400 g/mol a 500000 g/mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, siendo DE una medida habitual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con dextrosa, que tiene un DE de 100. Son útiles tanto maltodextrina con un DE entre 3 y 20 como jarabe de glucosa anhidro con un DE entre 20 y 37 como también las denominadas dextrina amarilla y dextrina blanca con mayores pesos moleculares en el intervalo de 2000 g/mol a 30000 g/mol. En el caso de los derivados oxidados de dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes de oxidación, que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo de sacárido para dar la función ácido carboxílico.

También son co-soportes adecuados adicionales oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina. A este respecto se usa N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también disuccinatos de glicerol y trisuccinatos de glicerol. Las cantidades de uso adecuadas en caso deseado se encuentran particularmente en formulaciones que contienen zeolitas y/o que contienen silicatos en del 3 % en peso al 15 % en peso.

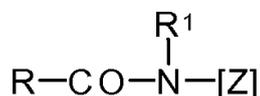
Otros co-soportes orgánicos útiles son por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden encontrarse también opcionalmente en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como, como máximo, dos grupos ácido.

Además se pueden emplear todos los compuestos que estén en disposición de configurar complejos con iones de metal alcalino como ayudantes.

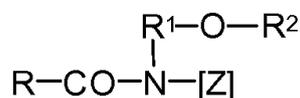
Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros.

Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Con particular preferencia los agentes de lavado o de limpieza contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y como promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo en una mezcla, tal como aparecen habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, palma, sebo u oleílico y como promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 OE o 4 OE, alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C<sub>12-14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12-18</sub> con 7 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (narrow range ethoxylates, NRE).

- 5 Como alternativa o adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Es un ejemplo de este alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También se pueden emplear como tensioactivos no iónicos glucósidos de alquilo de fórmula general  $RO(G)_x$  en la que R representa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en 1,2 a 1,4.
- 10 Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados de forma preferente que se emplean como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.
- 15 También pueden emplearse tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de *N*-alquilo de coco-*N,N*-dimetilamina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N,N*-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no asciende a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de lo mismo.
- 20 Son otros tensioactivos adecuados amidas de polihidroxiácido graso de fórmula



- 25 en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono,  $R^1$  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 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de polihidroxiácido graso se trata de sustancias conocidas que se pueden obtener, habitualmente, mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación posterior con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Al grupo de las amidas de polihidroxiácido graso pertenecen también compuestos de fórmula
- 30



- 35 en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono,  $R^1$  representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y  $R^2$  representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos restos alquilo  $C_{1-4}$  o 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 este resto. [Z] se obtiene, preferentemente, mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con *N*-alcoxi o *N*-ariloxi se pueden convertir mediante reacción con ésteres de metilo de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador hasta dar las amidas de polihidroxiácido graso deseadas.
- 40

- 45 En los agentes de limpieza se prefieren en particular tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de forma particularmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados de forma mixta y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE/OA/OE o de los tensioactivos no iónicos de OP/OA/OP, en especial de los tensioactivos no iónicos de OP/OE/P. Tales tensioactivos no iónicos de OP/OE/OP se caracterizan por un buen control de espuma.

- 50 Como tensioactivos aniónicos se emplean, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se consideran, a este respecto, preferentemente sulfonatos de alquil- $C_{9-13}$ -benceno, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de sulfonatos de alquen- e hidroxialcano así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas  $C_{12-18}$  con doble enlace en posición terminal o interna mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida posterior de los productos de la sulfonación.
- 55 También son adecuados sulfonatos de alcano que se obtienen a partir de alcanos  $C_{12-18}$ , por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. También son adecuados los ésteres de  $\alpha$ -sulfoácidos grasos (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres de metilo  $\alpha$ -sulfonados de los ácidos grasos de coco, palma o sebo hidrogenados.
- 60

5 Son otros tensioactivos aniónicos adecuados los ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácido graso se ha de entender los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen durante la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. A este respecto, son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados preferentes los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

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

20 También los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C<sub>7-21</sub> de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C<sub>9-11</sub> con ramificación de 2-metilo con, en promedio, 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C<sub>12-18</sub> con 1 a 4 OE son adecuados. Se emplean en agentes de limpieza a causa de su elevado comportamiento de formación de espuma solo en cantidades relativamente limitadas, por ejemplo, en cantidades del 1 % en peso al 5 % en peso.

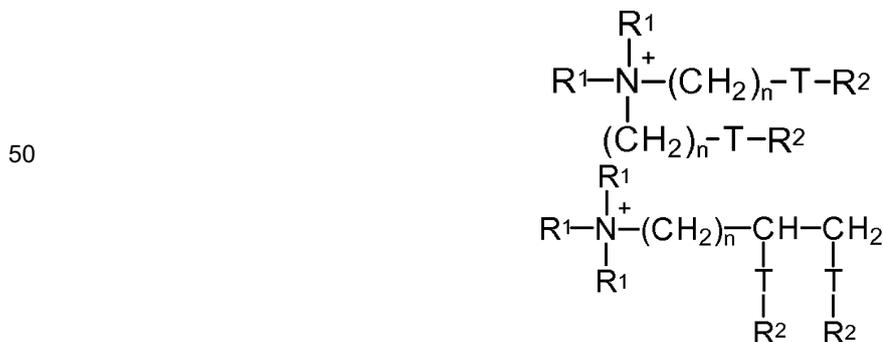
25 También son otros tensioactivos aniónicos adecuados las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos, y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C<sub>8-18</sub> o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferidos contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados que en sí mismos representan tensioactivos no iónicos. A este respecto se prefieren en particular, a su vez, sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una estrecha distribución de homólogos. Asimismo es posible emplear ácido alqu(en)ilsuccínico con, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

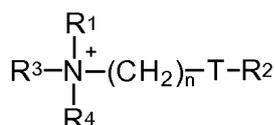
35 Como otros tensioactivos aniónicos se prefieren particularmente los jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico hidrogenado y ácido behénico así como, en particular, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palma o sebo.

40 Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

45 En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con los mismos se pueden emplear también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Como sustancias activas catiónicas pueden utilizarse por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:





5 en las que cada grupo  $\text{R}^1$  se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo, alquenido o hidroxialquilo  $\text{C}_{1-6}$ ; cada grupo  $\text{R}^2$  se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo o alquenido  $\text{C}_{8-28}$ ;  $\text{R}^3 = \text{R}^1$  o  $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$ ;  $\text{R}^4 = \text{R}^1$  o  $\text{R}^2$  o  $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$ ;  $\text{T} = -\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  o  $-\text{CO}-\text{O}-$  y  $n$  es un número entero de 0 a 5.

10 Para el cuidado de los materiales textiles y para la mejora de las propiedades de los materiales textiles tales como un "agarre" más suave (avivamiento) y carga electrostática reducida (mayor comodidad de uso) se pueden emplear compuestos que suavicen los materiales textiles. Los principios activos de estas formulaciones son compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos, tales como por ejemplo el cloruro de diestearildimetilamonio, el cual, sin embargo, a causa de su insuficiente biodegradabilidad es reemplazado cada vez más por compuestos de amonio cuaternario que contienen en sus restos hidrófobos grupos éster como puntos de rotura controlada para la biodegradación.

15 Tales "esterquats" con biodegradabilidad mejorada se pueden obtener, por ejemplo, al esterificar mezclas de metildietanolamina y/o trietanolamina con ácidos grasos y al cuaternizar los productos de reacción a continuación de forma en sí conocida con agentes de alquilación. Como apresto es adecuado además dimetiloletilenurea.

20 Para el aumento del rendimiento de agentes de lavado o de limpieza pueden utilizarse enzimas. A estas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se proporcionan variantes mejoradas para el uso en agentes de lavado y de limpieza, que se utilizan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de  $1 \times 10^{-6}$  % en peso al 5 % en peso con respecto a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento de biuret.

30 Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de ello son las subtilisinas BPN' y Carlsberg y sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asociarse a las subtilisinas, sin embargo ya no las subtilisinas en el sentido más estrecho, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

35 Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amiloliquefaciens* o de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* y los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de lavado y de limpieza de las amilasas anteriormente mencionadas. Además para este fin se destacan la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

40 Pueden utilizarse lipasas o cutinasas debido a su actividad de escisión de triglicéridos. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o perfeccionadas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L. Además pueden utilizarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originalmente a partir de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden utilizarse además lipasas y/o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originalmente a partir de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

45 Además pueden utilizarse enzimas que se resumen con el término hemicelulasas. A estas pertenecen por ejemplo manasas, xantanlianas, pectinlianas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatlianas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y  $\beta$ -glucanasas.

50 Para aumentar el efecto blanqueador pueden utilizarse en caso deseado oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden de manera adicional preferentemente compuestos orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones con potenciales redox fuertemente diferentes entre las enzimas oxidantes y las manchas (mediadores).

60 Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma establecida de acuerdo con el estado de la técnica. A estas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, disoluciones de las enzimas, de manera ventajosa en la medida de lo posible concentradas, escasas en agua y/o mezcladas con estabilizadores. Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida, por ejemplo

mediante secado por pulverización o extrusión de la disolución de enzima junto con un polímero, preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas tal como en un gel rígido o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican de acuerdo con métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación con vibración o de rodillo o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes filmógenos poliméricos, tienen poco polvo y son estables en almacenamiento gracias al recubrimiento. Además es posible confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un granulado individual presente varias actividades enzimáticas.

Preferentemente se emplean una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, preferentemente preparaciones de proteasa y/o preparaciones de amilasa en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 4,5 % en peso y en particular del 0,4 % en peso al 4 % en peso.

Como aceites perfumados o fragancias pueden utilizarse compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas que generan en común una nota de olor agradable. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como pueden obtenerse de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, cítrico, jazmín, pachuli, rosas o ylang-ylang. Para poder ser perceptible, una sustancia olorosa tiene que ser volátil, desempeñando un papel importante, aparte de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura del compuesto químico, también la masa molar. Así, la mayoría de las sustancias olorosas poseen masas molares de hasta aproximadamente 200 g/mol, mientras que las masas molares de 300 g/mol y por encima representan más bien una excepción. A causa de la diferente volatilidad de las sustancias olorosas, el olor de un perfume o fragancia compuesto de varias sustancias olorosas cambia durante la evaporación, clasificándose las impresiones olorosas en "nota de cabeza" (*top note*), "nota de corazón o central" (*middle note* o *body*) así como "nota básica" (*end note* o *dry out*). Ya que la percepción del olor en gran parte se basa también en la intensidad del olor, la nota de cabeza de un perfume o una fragancia no está compuesta únicamente de compuestos muy volátiles, mientras que la nota básica está compuesta en su mayor parte de sustancias olorosas menos volátiles, es decir, más resistentes. En la composición de perfumes, las sustancias olorosas más volátiles se pueden unir por ejemplo a determinados fijadores, por lo que se evita su evaporación demasiado rápida. En la siguiente clasificación de las sustancias olorosas en sustancias olorosas "más fácilmente volátiles" o "resistentes", por tanto, acerca de la impresión del olor y acerca de si se percibe la sustancia olorosa correspondiente como nota de cabeza o de corazón no se dice nada. Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser ventajoso también aplicar las fragancias sobre soportes que proporcionan un aroma de larga duración mediante una liberación del olor más lenta. Como materiales de soporte de este tipo han dado buen resultado por ejemplo ciclodextrinas, pudiendo recubrirse los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente también con otros coadyuvantes.

En el caso de la selección del colorante se tiene que tener en cuenta que los colorantes presenten una elevada estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a la luz así como una afinidad no demasiado intensa con respecto a superficies textiles y en este caso particularmente con respecto a fibras de plástico. Al mismo tiempo, también se tiene que tener en cuenta que los colorantes pueden presentar diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general se cumple que los colorantes insolubles en agua frente a la oxidación son más estables que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y, por ello, también de la sensibilidad a la oxidación, la concentración del colorante en los agentes de lavado o de limpieza varía. En colorantes muy solubles en agua se seleccionan típicamente concentraciones de colorante en el intervalo de algunos  $10^{-2}$  % en peso a  $10^{-3}$  % en peso. En el caso de los colorantes de pigmento particularmente preferentes a causa de su brillantez, no obstante, menos fácilmente solubles en agua, la concentración adecuada del colorante en agentes de lavado o de limpieza, por el contrario, se encuentra típicamente en algunos  $10^{-3}$  % en peso a  $10^{-4}$  % en peso. Se prefieren colorantes que se puedan destruir por oxidación en el proceso de lavado así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los denominados agentes de tono azul. Ha resultado ventajoso emplear colorantes que sean solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados, por ejemplo, colorantes aniónicos, por ejemplo, colorantes nitroso aniónicos.

Adicionalmente a los componentes que se han descrito hasta ahora, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener otros ingredientes que mejoren adicionalmente las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación y/o estéticas de estos agentes. Los agentes preferentes contienen una o varias sustancias del grupo de los electrolitos, ajustadores del pH, agentes fluorescentes, hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antiirredeposición, iluminadores ópticos, inhibidores de agrisado, agentes de prevención del encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, antiestáticos, coadyuvantes de planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia a hinchamiento y deslizamiento así como absorbedores UV.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas se puede emplear una amplia cantidad de las más diversas sales. Son cationes preferidos los metales alcalinos y alcalinotérreos, son aniones preferidos los halogenuros y

sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de la preparación se prefiere el empleo de NaCl o MgCl<sub>2</sub> en los agentes de lavado o de limpieza.

5 Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado o de limpieza al intervalo deseado, puede estar indicado el empleo de ajustadores del pH. En este caso se pueden emplear todos los ácidos o álcali conocidos, siempre que su empleo no quede descartado por motivos de la técnica de aplicación o ecológicos o por motivos de la protección del consumidor. Habitualmente, la cantidad de estos ajustadores no supera el 1 % en peso de la formulación total.

10 Como inhibidores de espuma se consideran jabones, aceites, grasas, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados, dado el caso, sobre materiales de soporte. Como materiales de soporte son adecuadas, por ejemplo, sales inorgánicas tales como carbonatos o sulfatos, derivados de celulosa o silicatos así como mezclas de los materiales que se han mencionado anteriormente. Los agentes preferentes en el marco de la presente solicitud contienen parafinas, preferentemente parafinas no ramificadas (parafinas n) y/o siliconas, preferentemente siliconas poliméricas lineales que están estructuradas según el esquema (R<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub> y se denominan también aceites de silicona. Estos aceites de silicona representan habitualmente líquidos claros, incoloros, neutros, inodoros, hidrófobos con un peso molecular entre 1000 g/mol y 150000 g/mol y viscosidades entre 10 mPa·s y 1000000 mPa·s.

20 Son agentes antirredeposición adecuados, por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una parte de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, respectivamente en relación con el éter de celulosa no iónico.

25 Como agentes de lavado facilitado se consideran los polímeros, conocidos por el estado de la técnica, del ácido ftálico y/o ácido tereftálico o sus derivados, en particular polímeros de etilentereftalato y/o polietilenglicol tereftalato o derivados modificados de forma aniónica y/o no iónica de los mismos. De estos se prefieren en particular los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico.

30 Los iluminadores ópticos se pueden añadir particularmente a los agentes de lavado para eliminar agrisados y amarilleamientos de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se fijan sobre la fibra y causan una iluminación y efecto de blanqueo simulado al transformar la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud de onda más larga, irradiándose la luz ultravioleta absorbida de la luz solar como fluorescencia débilmente azulada y resultando con el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada un blanco puro. Los compuestos adecuados proceden, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinonas, imidas de ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos.

40 Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra y evitar, de este modo, la re-fijación de la suciedad. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos étersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Además se pueden usar preparados de almidón solubles, por ejemplo, almidón degradado, almidones de aldehído, etc. También se puede usar polivinilpirrolidona. Como inhibidores del agrisado se pueden emplear además éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas.

50 Ya que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, plegado, prensado y apriete transversalmente con respecto a la dirección de la fibra, pueden emplearse agentes antiarrugas sintéticos. A esto pertenecen, por ejemplo, productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas, ésteres de alquilol, amidas de alquilol de ácidos grasos o alcoholes grasos que la mayoría de las veces se han hecho reaccionar con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

55 Los procedimientos de fobización e impregnación sirven para el tratamiento de materiales textiles con sustancias que evitan la deposición de suciedad o facilitan su capacidad de eliminación por lavado. Son agentes de fobización e impregnación preferentes ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio y zirconio, silicatos orgánicos, siliconas, ésteres de ácido poliacrílico con componente alcohol perfluorado o compuestos polimerizables acoplados con resto acilo o sulfonilo perfluorado. Pueden estar contenidos también antiestáticos. El tratamiento de repulsión de la suciedad con agentes de fobización e impregnación se clasifica con frecuencia como un tratamiento de cuidado fácil. La penetración de los agentes de impregnación en forma de soluciones o emulsiones de los correspondientes principios activos se puede facilitar mediante la adición de humectantes que reducen la tensión superficial. Otro campo de empleo de agentes de fobización e impregnación es el tratamiento de repulsión del agua de artículos textiles, tiendas de campaña, lonas, cuero, etc. en el que, a diferencia de la impermeabilización frente al agua, los poros del tejido no se cierran, es decir, la tela sigue siendo transpirable (hidrofobización). Los agentes de hidrofobización usados para el hidrofobado revisten materiales textiles, cuero, papel, madera, etc. con una capa muy

delgada de grupos hidrófobos tales como cadenas de alquilo de mayor longitud o grupos siloxano. Son agentes de hidrofobización adecuados, por ejemplo, parafinas, ceras, jabones de metal, etc. con adiciones de sales de aluminio o zirconio, compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de urea, resinas de melamina modificadas con ácido graso, sales de complejo de cromo, siliconas, compuestos de organoestaño y glutardialdehído, así como compuestos perfluorados. Los materiales hidrofobizados no tienen un tacto grasiento; a pesar de esto, en los mismos resbalan las gotas de agua, de forma similar a en las sustancias engrasadas, sin humectar. Así, los materiales textiles impregnados por ejemplo con silicona tienen un agarre más suave y rechazan el agua y la suciedad; las manchas de tinta, vino, zumos de frutas y similares son más fáciles de eliminar.

Para combatir microorganismos se pueden emplear principios activos antimicrobianos. En este caso se diferencia, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Son sustancias de estos grupos, por ejemplo, cloruros de benzalconio, sulfonatos de alquilarilo, fenoles halogenados y mercuriacetato de fenol, pudiendo prescindirse también por completo de estas sustancias.

Para evitar cambios indeseados causados por la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos en los agentes de lavado y de limpieza y/o los materiales textiles tratados, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinonas, pirocatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

Una mayor comodidad de uso puede resultar a partir del uso adicional de antiestáticos. Los antiestáticos amplían la conductividad superficial y, por tanto, posibilitan una descarga mejorada de las cargas formadas. Los antiestáticos externos por norma general son sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófilo y aplican sobre las superficies una película más o menos higroscópica. Estos antiestáticos la mayoría de las veces con actividad interfacial se pueden clasificar en antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo). Los cloruros de lauril- (o estearil-) dimetilbencilamonio también son adecuados como antiestáticos para materiales textiles o como aditivo para agentes de lavado, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivamiento.

Para mejorar la capacidad de absorción de agua, la re-humectabilidad de los materiales textiles tratados y para facilitar el planchado de los materiales textiles tratados pueden emplearse derivados de silicona en los agentes de lavado de materiales textiles. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de eliminación por enjuagado de agentes de lavado o de limpieza gracias a sus propiedades inhibitorias de espuma. Son derivados de silicona preferidos, por ejemplo, polidialquil- o alquilarilsiloxanos en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están completa o parcialmente fluorados. Son siliconas preferidas polidimetilsiloxanos que, dado el caso, pueden estar derivatizados y entonces tienen funcionalidad amino o están cuaternizados o que presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Otras siliconas preferentes son los polisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileño), es decir, polisiloxanos que presentan por ejemplo polietilenglicoles así como los dimetilpolisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileño).

Finalmente se pueden emplear también absorbedores UV que se fijan sobre los materiales textiles tratados y que mejoran la resistencia a la luz de las fibras. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos eficaces mediante desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además también son adecuados benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), dado el caso con grupos ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales, tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del cuerpo.

Los hidrolizados de proteína, a causa de su efecto de cuidado de las fibras, son otras sustancias activas adecuadas. Los hidrolizados de proteína son mezclas de productos que se obtienen mediante la degradación catalizada por ácido, base o enzima de proteínas (albúminas). Se pueden emplear hidrolizados de proteína de origen tanto vegetal como animal. Son hidrolizados de proteína animales, por ejemplo, hidrolizados de proteína de elastina, colágeno, queratina, seda y lactosa que pueden estar presentes también en forma de sales. Se prefiere el uso de hidrolizados de proteína de origen vegetal, por ejemplo, hidrolizados de proteína de soja, almendra, arroz, guisantes, patata y trigo. A pesar de que se prefiera el empleo de los hidrolizados de proteína como tales, en su lugar se pueden emplear dado el caso también mezclas de aminoácidos obtenidas de otro modo o aminoácidos individuales tales como, por ejemplo, arginina, lisina, histidina o ácido piroglutámico. Asimismo es posible el empleo de derivados de los hidrolizados de proteína, por ejemplo, en forma de sus productos de condensación de ácido graso.

## Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de 3,4,5-trihidroxi-N-(tris(hidroximetil)metil)benzamida

A ácido 3,4,5-tribenciloxibenzoico y 1,1 equivalentes de N-etoxicarbonil-2-etoxi-1,2-dihidro-quinolina en metanol se añadieron 1,1 equivalentes de tris(hidroximetil)aminometano. La solución de reacción se calentó a 50 °C. A

continuación se retiró el disolvente al vacío. El producto intermedio purificado mediante cromatografía en columna se hidrogenó en etanol en Pd/C. A continuación se retiró el disolvente al vacío.

Ejemplo 2: rendimiento de limpieza

5 Se llevaron a cabo ensayos de lavado a 40 °C como determinación triple en suciedades normalizadas indicadas en la Tabla 1 sobre algodón, usándose un agente de lavado líquido sin agente de blanqueo (que contenía el 7,5 % en peso de alcohol graso C<sub>12/14</sub> etoxilado 7 veces, el 7,5 % en peso de alquil-C<sub>9-13</sub>-bencenosulfonato de sodio, el 1 % el peso de ácido cítrico, el 3 % en peso de ácido graso C<sub>12-18</sub>, el 0,1 % en peso de sal heptasódica de ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico), el 0,6 % en peso de NaOH, resto hasta el 100 % en peso agua) con pH 8,5 y preparando con esto una lejía de lavado W1 compuesta de 79 g de agente de lavado líquido y 1,6 g de 3,4,5-trihidroxi-N-(tris(hidroxi-metil)metil)benzamida en 17 l de agua de 16 °dH. Para la comparación se preparó una lejía de lavado V1 por lo demás idéntica, que solo contenía el agente de lavado líquido, y una lejía de lavado V2 por lo demás idéntica a W1, que en lugar de 3,4,5-trihidroxi-N-(tris(hidroxi-metil)metil)benzamida contenía la misma cantidad de éster de ácido gálico del monometiléter de tetraetilenglicol. La valoración se realizó a través de la medición de la diferencia de color de acuerdo con los valores L\*a\*b\* y los valores Y calculados a partir de esto como valor de la luminosidad. La siguiente tabla muestra los valores dY, que resultaron de la diferencia Y(después del lavado) -Y(antes del lavado).

20

Tabla 1: valores dY

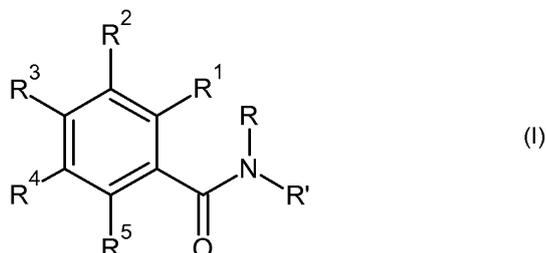
Suciedad	W1	V1	V2
Vino rojo	41,2	35,7	39,0
Uva roja	41,9	35,9	40,5
Arándano azul	37,1	31,4	33,5

Los valores de dY en caso del empleo de la sustancia esencial para la invención eran significativamente mayores que los que resultaron en el caso del empleo solo del agente de lavado líquido o la sustancia comparativa, lo que se corresponde con un mayor grado de blanco y, por tanto, con una eliminación mejorada de las manchas.

25

## REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de fórmula general (I)



5

en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí se refieren a H u OH, en la que al menos 2 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se refieren a OH, R y R' se refieren independientemente entre sí a H, OH o un resto hidrocarburo alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico o acíclico con 1 a 50 átomos de carbono, que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidrófilos tales como NRR', COOR, CONRR' u OR y/o cuyo armazón puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos no adyacentes, en agentes de lavado o de limpieza para la mejora del rendimiento de lavado o de limpieza con respecto a suciedad blanqueable.

10

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la suciedad contiene sustancias polimerizables seleccionadas de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, sobre todo de colorantes de la clase de las antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos.

15

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el rendimiento mejorado de lavado o de limpieza consiste en una eliminación mejorada de suciedad de color verde, amarillo, rojo, azul, violeta, lila, marrón, púrpura o rosa, en particular de manchas de hierba, frutas o verduras, en particular de suciedad por productos alimenticios tales como especias, salsas, chutneys, currys, purés y mermeladas, o bebidas tales como café, té, vinos y zumos que contienen colorantes verdes, amarillos, rojos, violetas, lilas, marrones, púrpuras, rosas y/o azules correspondientes.

20

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la suciedad está seleccionada de suciedad por cereza, guinda, uva, manzana, granada, *Aronia*, ciruela, espino falso, açai, kiwi, mango, hierba o bayas, en particular por grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos rosados, fresas o arándanos azules, por café, té, lombarda, naranja sanguínea, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha, espinacas, pimienta, patatas rojas o moradas o cebolla roja.

25

30

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en los compuestos de la fórmula general (I), al menos 3 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se refieren a OH.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso del compuesto de la fórmula (I) se trata de una amida del ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico, ácido 2,4,5-trihidroxibenzoico o ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico, en particular de una amida del ácido gálico ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = OH$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = OH$ ,  $R^5 = H$ ).

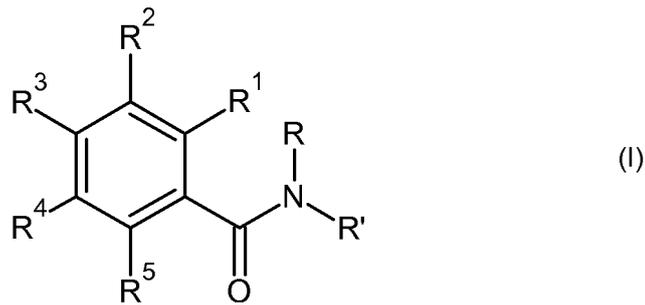
35

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en el compuesto de fórmula general (I) R es un grupo hidroxialquilo tal como hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo o un grupo alquilo sustituido varias veces con hidroxilo tal como trishidroximetilmetilo o un grupo polioxialquilenos tal como polioxietileno y/o polioxipropileno, dado el caso en combinación con un grupo alquilo sustituido con hidroxilo, y R' es hidrógeno, un grupo alquilo tal como metilo, etilo y propilo, un grupo aromático tal como fenilo o bencilo o un grupo mencionado tal como para R.

40

45

8. Agente de lavado o de limpieza que contiene del 0,001 % en peso al 5 % en peso del compuesto de fórmula general (I)



- 5 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí se refieren a H u OH, en la que al menos 2 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se refieren a OH, R y R' se refieren independientemente entre sí a H, OH o un resto hidrocarburo alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico o acíclico con 1 a 50 átomos de carbono que puede estar sustituido una o varias veces con grupos hidrófilos tales como NRR', COOR, CONRR' u OR y/o cuyo armazón puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos no adyacentes.
- 10 9. Agente de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que no contiene agentes de blanqueo en el sentido más riguroso, es decir, hipocloritos, peróxido de hidrógeno o sustancias que proporcionan peróxido de hidrógeno.
- 10 10. Agente de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que es un agente de lavado de materiales textiles líquido o un agente de lavado de ropa de color en polvo o líquido, es decir, un agente de lavado de materiales textiles para materiales textiles coloreados.