

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 834**

51 Int. Cl.:

C11D 3/28 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2012 PCT/EP2012/064491**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO13017476**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12740133 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2737042**

54 Título: **Agente de lavado o de limpieza con compuesto mediador que se puede activar electroquímicamente**

30 Prioridad:

29.07.2011 DE 102011080099

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

23.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOB, MAREILE;
SCHMIEDEL, PETER;
BRÜCKNER, ERIK;
GRUNDMEIER, GUIDO y
VOIGT, MARKUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 834 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 con compuesto mediador que se puede activar electroquímicamente

5 La presente invención se refiere al uso de determinados compuestos mediadores orgánicos para la intensificación del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza con respecto a suciedades, a procedimientos de lavado o de limpieza mediante el empleo de especies con actividad de blanqueo generadas a partir del compuesto mediador así como a agentes de lavado y de limpieza que contienen el compuesto mediador.

10 Los compuestos de peroxígeno inorgánicos, en particular peróxido de hidrógeno y compuestos de peroxígeno sólidos, que se disuelven en agua con liberación de peróxido de hidrógeno, tales como perborato de sodio y carbonato de sodio perhidrato, se usan desde hace tiempo como agentes oxidantes con fines de desinfección y de blanqueo. El efecto de oxidación de estas sustancias depende, en soluciones diluidas, mucho de la temperatura; así se consigue por ejemplo con H₂O₂ o perborato en baños de blanqueo alcalinos no hasta temperaturas por encima de aproximadamente 80 °C un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles ensuciados. A temperaturas más bajas se puede mejorar el efecto de oxidación de los compuestos de peroxígeno inorgánicos mediante la adición de los denominados activadores de blanqueo, que están en disposición de proporcionar en las condiciones de perhidrólisis de las que se habla ácidos peroxocarboxílicos y para los que se han dado a conocer numerosas propuestas, sobre todo de las clases de sustancias de los compuestos de N- u O-acilo, por ejemplo ésteres reactivos, alquilendiaminas poliaciladas, en particular N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, en particular nonanoiloxi-bencenosulfonato de sodio (NOBS), isononoiloxi-bencenosulfonato de sodio, derivados de azúcar O-acilados, tales como pentaacetilglucosa, y lactamas N-aciladas, tales como N-benzoilcaprolactama, en la bibliografía. Mediante la adición de estas sustancias se puede aumentar el efecto de blanqueo de los baños peroxídicos acuosos hasta tal punto que ya a temperaturas alrededor de 60 °C se dan en esencia los mismos efectos que con el baño peroxídico únicamente a 95 °C.

30 En el intento de obtener procedimientos de lavado y de blanqueo con ahorro de energía, en los últimos años adquieren cada vez más importancia las temperaturas de aplicación incluso claramente por debajo de 60 °C, en particular por debajo de 45 °C hasta la temperatura de agua fría.

A estas bajas temperaturas, el efecto de los compuestos de activador conocidos hasta la fecha por norma general disminuye de forma notable. Por ello, se ha intentado desarrollar activadores más eficaces para este intervalo de temperaturas. De forma diferente se ha propuesto también el empleo de compuestos de metal de transición, en particular de complejos de metal de transición, para el aumento del poder de oxidación de compuestos de peroxígeno o incluso del oxígeno atmosférico en agentes de lavado y de limpieza. A los compuestos de metal de transición propuestos para este fin pertenecen por ejemplo complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-saleno, complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-carbonilo, complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode que contienen nitrógeno, y complejos de manganeso con ligandos de poliazacicloalcano, tales como TACN. Sin embargo, una desventaja de tales complejos de metal radica en que o bien, en particular a baja temperatura, en parte no poseen un rendimiento de blanqueo suficiente o bien con un rendimiento de blanqueo suficiente se puede producir un daño indeseado de los colores del material que se va a lavar o que se va a limpiar y dado el caso incluso del propio material, por ejemplo de las fibras textiles.

50 Por la Solicitud de Patente Internacional WO 2009/106406 A1 se conoce un procedimiento para la eliminación de manchas de materiales textiles con ayuda de especies blanqueantes que se producen por hidrólisis de agentes de blanqueo habituales, tales como hipoclorito y H₂O₂ o mediante la electrolisis de azúcares reductores. En Electrochimica Acta 47 (2001) 799-805 se examina el blanqueo electroquímico mediado por ácido violúrico de pastas para la producción de materiales textiles. Por la Solicitud de Patente DE 198 43 571 A1 se conoce un procedimiento para el blanqueo de materiales de tela vaquera teñidos con índigo mediante el uso de sustancias orgánicas oxidadas electroquímicamente, entre las mismas ácido violúrico.

55 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que a partir de compuestos mediadores orgánicos mediante electrolisis se pueden generar especies con actividad blanqueo que presentan un efecto de refuerzo del blanqueo excelente y que intensifican el rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza, en particular con respecto a suciedades que se pueden blanquear.

60 Por consiguiente, un objeto de la invención es el uso de una especie con actividad de blanqueo generada electrolíticamente mediante una reacción redox a partir de un compuesto mediador orgánico para la intensificación del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza, en particular con respecto a suciedades que se pueden blanquear y/o que contienen proteínas, en un baño acuoso, en particular que contiene tensioactivo, que está caracterizado por que el compuesto mediador durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón.

Los compuestos mediadores útiles de acuerdo con la invención son compuestos orgánicos, que se pueden oxidar electrolíticamente en un sistema acuoso, preferentemente en una solución acuosa. Preferentemente se trata de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos que contienen dado el caso heteroátomos, que presentan un grupo N-OH, N-OR un radical nitroxilo N-O· y/o un grupo N-O⁻ con un contracatión M⁺ o ½ M²⁺, en la que R es un grupo alquilo con preferentemente 1 a 4 átomos de C y M es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, a los que pertenecen por ejemplo ácidos hidroxámicos tales como N-hidroxifalimida, compuestos N-hidroxiheteroaromáticos tales como 1-hidroxiindol, 1-hidroxibencimidazol y 1-hidroxibenzotriazol, radicales de compuestos N-hidroxi impedidos estéricamente tales como (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo, y oximidocetonas tales como ácido violúrico y ácido N,N'-dimetilviolúrico, que se pueden emplear en solitario o en mezclas de al menos dos de tales compuestos.

La producción de las especies con actividad de blanqueo se puede realizar de forma sencilla al someterse un sistema acuoso, que contiene el compuesto mediador, a una diferencia de potencial eléctrico aplicado entre al menos dos electrodos, de tal manera que el compuesto mediador cede un electrón. Sin desear quedar ligado a esta teoría, es concebible que la especie radicalaria generada de este modo llegue con el baño acuoso hasta la suciedad y retire un electrón de la suciedad y, por ello, finalmente, a partir de la suciedad se produzca un material menos coloreado y/o más soluble en agua y/o dispersable en agua. Preferentemente, la diferencia de potencial asciende a de 0,2 V a 5 V, en particular de 1 V a 3 V. Preferentemente, el compuesto mediador se reconstituye a partir de la especie con actividad de blanqueo mediante reacción con la suciedad, de tal manera que está presente un sistema redox reversible. Es posible que el baño que contiene el compuesto mediador se electrolice de forma continua o una o varias veces durante periodos de tiempo determinados, por ejemplo 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 50 minutos o 60 minutos. También es posible la generación de la especie con actividad de blanqueo al pasar el compuesto mediador, en particular en el caso del uso de un dispositivo de enjuagado habitual, antes de la entrada en la cámara de una lavadora o de un lavavajillas por un dispositivo de electrolisis, en particular que fluya en solución o suspensión acuosa por una celda de electrolisis, que puede estar colocada en la conducción de alimentación en el interior o en el exterior de la máquina. Como alternativa es posible dejar, al comienzo del procedimiento, que otros principios activos, por ejemplo enzimas, aporten su función sin influencias e iniciar solo después mediante la conexión del dispositivo de electrolisis el efecto de blanqueo.

En una configuración preferente de la invención se incorpora el dispositivo de electrolisis en el interior de una lavadora o un lavavajillas en la zona inundada del espacio de lavado o de limpieza, en una lavadora de tambor preferentemente en el exterior del tambor de lavado. El dispositivo puede ser un constituyente incorporado de manera fija de la lavadora o del lavavajillas o ser un componente independiente. El dispositivo de electrolisis configurado en particular como celda de electrolisis está configurado, en otra forma de realización de la invención, como dispositivo independiente separado de una lavadora o un lavavajillas, que se opera con una fuente de alimentación propia, por ejemplo una batería (*e-bleach-ball*). Otra forma de realización de acuerdo con la invención consiste en integrar el dispositivo de electrolisis en un circuito de agua adicional en el interior de la máquina. En todas las formas de realización es importante que los electrodos del dispositivo de electrolisis se puedan poner en contacto con el electrolito (el baño de lavado o de limpieza o el agua útil suministrada), que contiene el compuesto mediador orgánico, por ejemplo cuando el *e-bleach-ball* se encuentra durante el proceso de lavado en el tambor de lavado de una lavadora.

Otros objetos de la invención son un procedimiento para el lavado de materiales textiles y un procedimiento para la limpieza de superficies duras, en particular para la limpieza a máquina de la vajilla, mediante el empleo de una especie con actividad de blanqueo generada electrolíticamente mediante una reacción redox a partir de un compuesto mediador orgánico, que están caracterizados por que el compuesto mediador durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón.

A este respecto es particularmente ventajoso que mediante la regulación de la intensidad de la corriente se puede modificar de forma sencilla la actividad del blanqueo, dado el caso dependiendo del grado de ensuciamiento o tejido. En procedimientos de lavado de materiales textiles no se producen daños del material textil tratado de este modo que vayan más allá del alcance que aparece en el caso del empleo de agentes disponibles en el mercado.

En el marco del uso de acuerdo con la invención y del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la concentración del compuesto mediador en el baño acuoso de lavado o de limpieza ascienda a de 0,05 mmol/l a 5 mmol/l, en particular de 0,1 mmol/l a 2 mmol/l. El uso de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo en cada caso preferentemente a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 95 °C, en particular de 20 °C a 40 °C. El uso de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo en cada caso preferentemente a valores de pH en el intervalo de pH 2 a pH 12, en particular de pH 4 a pH 11.

El uso de acuerdo con la invención o el procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar de forma particularmente sencilla mediante el empleo de un agente de lavado o de limpieza que contiene el compuesto mediador. Los agentes de lavado para la limpieza de materiales textiles y agentes para la limpieza de superficies duras, en particular agentes para el lavado de la vajilla y, entre los mismos, preferentemente aquellos para el empleo a máquina, que contienen del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un compuesto mediador orgánico, que mediante

electrolisis se puede transformar mediante una reacción redox en una especie con actividad de blanqueo y que durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón, aparte de los ingredientes habituales compatibles con ello, en particular un tensioactivo, por tanto son otros objetos de la invención. A pesar de que el éxito de acuerdo con la invención ya se da gracias a la generación electrolítica de la especie con actividad de blanqueo, un agente de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente también en particular agente de blanqueo que contiene peróxígeno. Sin embargo, es una ventaja particular que se puede prescindir tanto de agentes de blanqueo como de activadores de blanqueo convencionales, de tal manera que como resultado se tiene que emplear una menor cantidad de agente de lavado o de limpieza por ciclo de lavado o de limpieza. Por tanto, un agente de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente está exento de agente de blanqueo y de activador de blanqueo convencional.

Preferentemente, en los agentes de acuerdo con la invención está contenido del 0,5 % en peso al 5 % en peso del compuesto mediador. Gracias a la regulación de la que se ha hablado anteriormente de la actividad de blanqueo a través de la intensidad de la corriente, mediante el uso del mismo agente de acuerdo con la invención se puede realizar una aplicación de blanqueo al igual que sin blanqueo, cuando para el caso mencionado en último lugar se regula la intensidad de la corriente a la baja a 0. Por tanto, el consumidor para el lavado de materiales textiles insensibles, por norma general blancos, y sensibles, por norma general de color, ya solo necesita un único agente de lavado.

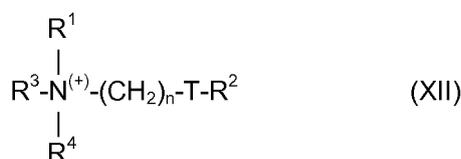
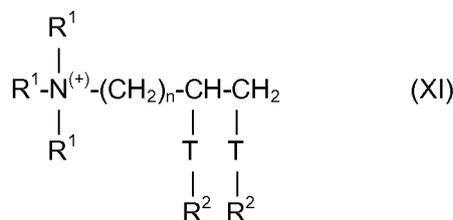
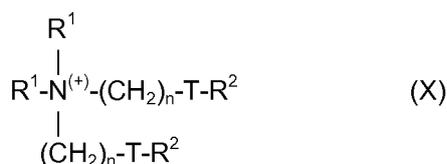
Los agentes de acuerdo con la invención, que pueden estar presentes como sólidos en particular en forma de polvo, en forma de partículas compactadas posteriormente, como soluciones o suspensiones homogéneas, además del compuesto mediador que se va a usar de acuerdo con la invención pueden contener en principio todos los ingredientes conocidos y habituales en tales agentes. Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener en particular sustancias adyuvantes, tensioactivos con actividad superficial, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, agentes secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH, polímeros con efectos especiales, tales como polímeros de lavado facilitado, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisado, principios activos poliméricos que reducen las arrugas y principios activos poliméricos que conservan la forma, agentes blanqueantes, activadores de blanqueo, y otros coadyuvantes, tales como blanqueadores ópticos, reguladores de espuma, colorantes y fragancias.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios tensioactivos, considerándose en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también pueden estar contenidos tensioactivos catiónicos y/o 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 de alquilo y 3 a 20, preferentemente 4 a 10 grupos éter de alquilo. Además se pueden emplear los correspondientes productos de etoxilación y/o propoxilación de N-alquil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, que se corresponden con los derivados de alcohol de cadena larga mencionados en cuanto a la parte de alquilo, así como de alquilfenoles con 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

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

Tales tensioactivos están contenidos en los agentes de limpieza o de lavado de acuerdo con la invención en proporciones de cantidades de preferentemente del 5 % en peso al 50 % en peso, en particular del 8 % en peso al 30 % en peso, mientras que los desinfectantes de acuerdo con la invención al igual que los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente del 0,1 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,2 % en peso al 5 % en peso de tensioactivos.

Los agentes de acuerdo con la invención, en particular cuando en su caso se trata de aquellos que están previstos para el tratamiento de materiales textiles, pueden contener como sustancias activas catiónicas con efecto de suavizado de materiales textiles en particular una o varias de las sustancias catiónicas de suavizado de materiales textiles de las fórmulas generales X, XI o XII:



5

en donde cada grupo R^1 está seleccionado independientemente entre sí de grupos alquilo, alquenilo o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 está seleccionado independientemente entre sí de grupos alquilo o alquenilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O-CO-}$ o $-\text{CO-O-}$ y n es un número entero de 0 a 5. Los tensoactivos catiónicos presentan aniones habituales en el tipo y la cantidad necesarios para la compensación de carga, pudiendo seleccionarse los mismos, aparte de por ejemplo de halogenuros, también de los tensoactivos aniónicos. En las formas de realización preferentes de la presente invención se emplean como tensoactivos catiónicos compuestos de hidroxialquiltrialquil-amonio, en particular compuestos de alquil- C_{12-18} -(hidroxietil)dimetilamonio, y preferentemente sus halogenuros, en particular cloruros. Un agente de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0,5 % en peso al 25 % en peso, en particular del 1 % en peso al 15 % en peso de tensoactivo catiónico.

10

15

Un agente de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un adyuvante orgánico y/o inorgánico, soluble en agua y/o insoluble en agua. A las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pertenecen los poli(ácidos carboxílicos), especialmente ácido cítrico y ácidos sacáricos, aminopoli(ácidos carboxílicos) monoméricos y poliméricos, en particular ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético así como poli(ácido aspártico), poli(ácidos fosfónicos), en particular ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetraquis(metilen-fosfónico) y ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, compuestos hidroxil poliméricos tales como dextrina así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos que se pueden obtener mediante la oxidación de polisacáridos o dextrinas, y/o ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de los mismos, que también pueden contener menores porcentajes de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico incorporadas por polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de los ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5000 y 200 000, la de los copolímeros entre 2 000 y 200 000, preferentemente de 50 000 a 120 000, en cada caso con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico particularmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50 000 a 100 000. Son compuestos adecuados, aunque menos preferentes, de esta clase los copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres de vinilo, tales como vinilmetiléteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como adyuvantes orgánicos solubles en agua también pueden utilizarse terpolímeros que contienen como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales, así como, a modo de tercer monómero, alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico $\text{C}_3\text{-C}_8$ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico $\text{C}_3\text{-C}_4$, especialmente del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico $\text{C}_4\text{-C}_8$, siendo especialmente preferente ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en la posición 2 con un resto alquilo o arilo. Tales polímeros presentan en general una masa molecular relativa entre 1 000 y 200 000. Otros copolímeros preferentes son aquellos que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acetato de vinilo. Las sustancias adyuvantes orgánicas se pueden emplear, en particular para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas a del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean por norma general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales de metal alcalino.

45

Tales sustancias adyuvantes orgánicas pueden estar contenidas en caso deseado en cantidades de hasta el 40 % en peso, en particular de hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se emplean preferentemente en agentes de acuerdo con la invención pastosos o líquidos, en particular que contienen agua.

5 Como materiales adyuvantes inorgánicos solubles en agua se consideran en particular fosfatos de metal alcalino poliméricos que pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio o de potasio neutras o ácidas alcalinas. Son ejemplo de ello difosfato tetrasódico, dihidrogenodifosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametáfosfato sódico así como las correspondientes sales de potasio o mezclas de sales de sodio y de potasio.

10 Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua, dispersables en agua se emplean en particular aluminosilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente de no más del 40 % en peso, y en agentes líquidos en particular del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad de agente de lavado, en particular zeolita A, P y dado el caso X. Se emplean cantidades próximas al límite superior mencionado preferentemente en agentes sólidos en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan especialmente partículas con un tamaño de grano mayor que 30 μm , y constan preferentemente en al menos el 80 % en peso de partículas con un tamaño menor que 10 μm . Su capacidad de fijación de calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la solicitud de patente alemana DE 24 12 837, se encuentra por norma general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo.

20 Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos de metal alcalino cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos. Los silicatos de metal alcalino que pueden aprovecharse como sustancias de soporte en los agentes de acuerdo con la invención presentan preferentemente una relación molar de óxido de metal alcalino respecto a SiO_2 por debajo de 0,95, especialmente de 1:1,1 a 1:12 y pueden estar presentes de manera amorfa o cristalina. Silicatos de metal alcalino preferentes son los silicatos de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos se emplean preferentemente filosilicatos cristalinos de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20, y los valores preferentes para x son 2, 3 o 4. Filosilicatos cristalinos preferentes son aquellos en los que x en la fórmula general mencionada adopta los valores 2 o 3.

30 Especialmente, son preferentes tanto los α - como los δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O). En los agentes de acuerdo con la invención se pueden emplear también silicatos de metal alcalino cristalinos prácticamente anhidros, preparados a partir de silicatos de metal alcalino amorfos, de la fórmula general que se ha mencionado anteriormente en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención se utiliza un filosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, 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 emplean en otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención. En una configuración preferente de agentes de acuerdo con la invención se emplea un compuesto granulado de silicato de metal alcalino y carbonato de metal alcalino, tal como está disponible en el mercado por ejemplo con el nombre Nabion® 15. En caso de que como sustancia adyuvante adicional esté presente también aluminosilicato de metal alcalino, en particular zeolita, la relación en peso de aluminosilicato a silicato, en cada caso con respecto a sustancias activas anhidras, asciende preferentemente a de 1:10 a 10:1. En agentes que contienen silicatos de metal alcalino tanto amorfos como cristalinos, la relación en peso de silicato de metal alcalino amorfo respecto a silicato de metal alcalino cristalino asciende preferentemente a de 1:2 a 2:1 y especialmente a de 1:1 a 2:1.

45 Las sustancias adyuvantes están contenidas en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 60 % en peso, en particular del 5 % en peso al 40 % en peso.

50 En una configuración preferente de la invención, un agente de acuerdo con la invención presenta un bloque de adyuvante soluble en agua. Mediante el uso de la expresión "bloque de adyuvante" se desea expresar en el presente documento que los agentes no contienen otras sustancias adyuvantes que aquellas que son solubles en agua, es decir, todas las sustancias adyuvantes contenidas en el agente están compiladas en el "bloque" así caracterizado, quedando en todo caso excluidas las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o aditivos estabilizantes en pequeñas cantidades en los demás ingredientes de los agentes de la forma habitual en el mercado. Por la expresión "soluble en agua" se ha de entender a este respecto que el bloque de adyuvante a la concentración que se da por la cantidad usada del agente que contiene el mismo en las condiciones habituales se disuelve sin dejar residuos. Preferentemente están contenidos al menos el 15 % en peso y hasta el 55 % en peso, en particular del 25 % en peso al 50 % en peso de bloque de adyuvante soluble en agua en los agentes de acuerdo con la invención. El mismo se compone preferentemente de los componentes

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

refiriéndose las indicaciones de cantidades a la totalidad del agente de lavado o de limpieza. Esto se aplica también a todas las siguientes indicaciones de cantidades, a menos que se indique expresamente de otro modo.

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

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

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

25 En relación con el componente c) están contenidos en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 0,05 % en peso al 1 % en peso de ácido fosfónico y/o de fosfonato de metal alcalino. Por ácidos fosfónicos se entiende a este respecto también ácidos alquilfosfónicos dado el caso sustituidos, que pueden presentar también varios grupos ácido fosfónico (los denominados poli(ácidos fosfónicos)). Preferentemente se seleccionan de los ácidos hidroxil- y/o aminoalquilfosfónicos y/o de sus sales de metal alcalino, tales como por ejemplo ácido dimetilaminometanodifosfónico, ácido 3-aminopropano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenilmetanodifosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido N,N,N',N'-etilendiamin-tetraquis(metilenfosfónico) y derivados acilados del ácido fosfórico, que se pueden emplear también en mezclas discrecionales.

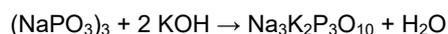
35 En relación con el componente d) están contenidos en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato de metal alcalino, en particular de polifosfato trisódico. A este respecto, fosfato de metal alcalino es la denominación compiladora de las sales de metal alcalino (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que se puede diferenciar entre ácidos metafosfóricos ($(\text{HPO}_3)_n$) y ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de representantes de mayor peso molecular. A este respecto, los fosfatos añoran en sí varias ventajas: actúan como vehículos de metal alcalino, evitan deposiciones de cal sobre piezas de la máquina o incrustaciones de cal en tejidos y además contribuyen al rendimiento de limpieza.

40 El dihidrogenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe como dihidrato (densidad $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 60°) y como monohidrato (densidad $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Ambas sales son polvos blancos muy fácilmente solubles en agua, que con el calentamiento pierden en agua de cristalización y a 200°C se convierten en el difosfato débilmente ácido (hidrogenodifosfato disódico, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a mayor temperatura en trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y la sal de Madrell. El NaH_2PO_4 reacciona de forma ácida; se produce cuando se ajusta ácido fosfórico con solución de hidróxido de sodio a un valor de pH de 4,5 y se pulveriza la suspensión. El dihidrogenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con la densidad $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión a 253° (descomposición con formación de $(\text{KPO}_3)_x$, polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. El hidrogenofosfato disódico (fosfato de sodio secundario), Na_2HPO_4 , es una sal cristalina incolora muy fácilmente soluble en agua. Existe en forma anhidra y con 2 mol (densidad $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, pérdida de agua a 95°), 7 mol (densidad $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 48° con pérdida de 5 H_2O) y 12 mol de agua (densidad $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 35° con pérdida de 5 H_2O), se convierte en anhidro a 100° y se convierte como un calentamiento más intenso en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrogenofosfato disódico se prepara mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio mediante el uso de fenolftaleína como indicador. El hidrogenofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal blanca amorfa, que es fácilmente soluble en agua. El fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , son cristales incoloros, que presentan como dodecahidrato una densidad de $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ y un punto de fusión de $73-76^\circ\text{C}$ (descomposición), como decahidrato (correspondiente al 19-20 % de P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (correspondiente al 39-40 % de P_2O_5) una densidad de $2,536 \text{ gcm}^{-3}$. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara mediante concentración por evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo blanco, fluido, granulado con la densidad $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 1340° y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina.

65 Se produce por ejemplo con el calentamiento de la escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio mayor, en la industria de los agentes de limpieza se prefieren muchas veces los fosfatos de potasio más fácilmente solubles, por ello altamente eficaces, frente a los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato

tetrasódico (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma anhidra (densidad $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 988° , indicado también 880°) y como decahidrato (densidad $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 94° con pérdida de agua).

5 Ambas sustancias son cristales incoloros solubles en agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se produce con el calentamiento de fosfato disódico a $>200^\circ$ o al hacer reaccionar ácido fosfórico con carbonato de sodio en una relación estequiométrica y al deshidratar la solución mediante pulverización. El decahidrato compleja sales de metales pesados y formadores de dureza y, por tanto, reduce la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma del trihidrato y representa un polvo higroscópico incoloro con la densidad $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, que es soluble en agua, ascendiendo el valor de pH de la solución al 1 % a 25°C a 10,4. Mediante condensación del NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se producen fosfatos de sodio y de potasio de mayor peso molecular, en los que se puede diferenciar entre representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio o de potasio, y los tipos en forma de cadena, los polifosfatos de sodio o de potasio. En particular para los últimos se está usando una pluralidad de denominaciones: fosfatos de fusión o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y de Madrell. Todos los fosfatos de sodio y de potasio superiores se denominan conjuntamente fosfatos condensados. El trifosfato pentasódico técnicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal anhidra o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua de la fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{-O}]_n\text{-Na}$ con $n=3$. En 100 g de agua se disuelven a temperatura ambiente aproximadamente 17 g, a 60° aproximadamente 20 g, a 100° alrededor de 32 g de la sal sin agua de cristalización; después de un calentamiento durante dos horas de la solución a 100°C se produce mediante hidrólisis aproximadamente un 8 % de ortofosfato y un 15 % de difosfato. En la preparación de trifosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio o solución de hidróxido de sodio en una relación estequiométrica y se deshidrata la solución mediante pulverización. De forma similar a la sal de Graham y difosfato de sodio, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos de metal insolubles (entre ellos también jabones de cal). El trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio), llega al mercado por ejemplo en forma de una solución al 50 % en peso ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, 25 % de K_2O). Los polifosfatos de potasio se usan mucho en la industria de los agentes de lavado y de limpieza. Además existen también tripolifosfatos de sodio y potasio que se pueden emplear así mismo en el marco de la presente invención. Estos se producen por ejemplo al hidrolizar trimetafosfato de sodio con KOH:



30 Estos se pueden emplear al igual que el tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de los dos; también se pueden emplear mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio y potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio y potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio y potasio de acuerdo con la invención.

35 En relación con el componente e) están contenidos en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 1,5 % en peso al 5 % en peso de policarboxilato polimérico, en particular seleccionado de los productos de polimerización o de copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre los mismos se prefieren en particular los homopolímeros del ácido acrílico y, entre los mismos, a su vez aquellos con una masa molar media en el intervalo de 5 000 D a 15 000 D (estándar de PA).

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

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

60 Como los compuestos de peróxigeno contenidos dado el caso en los agentes, pero que se pueden omitir preferentemente en los agentes previstos para el empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención, se consideran en particular perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftaloimidopercaproico, ácido perbenzoico o sales del ácido diperdodecanodioico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que ceden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado, tales como perborato, percarbonato y/o persulfato. A este respecto se puede generar el peróxido de hidrógeno también con ayuda de un sistema enzimático,

es decir una oxidasa y su sustrato. Siempre que se deban emplear compuestos de peroxígeno sólidos, los mismos se pueden usar en forma de polvos o granulados, que también pueden estar envueltos de forma en principio conocida. De forma particularmente preferente se emplea percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino monohidrato, perborato de metal alcalino tetrahidrato o peróxido de hidrógeno en forma de soluciones acuosas, que contienen del 3 % en peso al 10 % en peso de peróxido de hidrógeno. En caso deseado están presentes los compuestos de peroxígeno en cantidades de hasta el 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 30 % en peso, en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención.

Adicionalmente se pueden emplear activadores de blanqueo habituales, que forman en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos o ácidos peroxoimidicos, y/o complejos de metal de transición que activan el blanqueo habituales. El componente presente de forma facultativa en particular en cantidades del 0,5 % en peso al 6 % en peso de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo, alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además de anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, en particular isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos como sales de acetonitrilo de trimetilamonio. Los activadores de blanqueo pueden haberse recubierto o granulado de manera conocida con sustancias de envoltura para evitar la interacción con los compuestos per en el almacenamiento, prefiriéndose en particular tetraacetilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños de grano medios de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o acetonitrilo de trialquilamonio confeccionado en forma de partículas. En los agentes de lavado o de limpieza están contenidos tales activadores de blanqueo preferentemente en cantidades de hasta el 8 % en peso, en particular del 2 % en peso al 6 % en peso, en cada caso con respecto a la totalidad del agente.

A los disolventes orgánicos que se pueden usar en los agentes de acuerdo con la invención, en particular cuando están presentes 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 se pueden derivar de las clases mencionadas de compuestos. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en los agentes de lavado de acuerdo con la invención preferentemente en no más del 30 % en peso, en particular del 6 % en peso al 20 % en peso.

Para el ajuste de un valor de pH deseado, que no se da por sí mismo mediante la mezcla de los demás componentes, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y con el entorno, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico, o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metal alcalino. Tales reguladores de pH están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en no más del 20 % en peso, en particular del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los polímeros con capacidad de desprender suciedad, que se denominan con frecuencia principios activos de "lavado facilitado" o que, por su capacidad de dotar la superficie tratada, por ejemplo de la fibra, con repulsión de la suciedad, se denominan "repelentes de suciedad", son por ejemplo derivados de celulosa no iónicos o catiónicos. A los polímeros con capacidad de desprender suciedad con actividad de poliéster especiales pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico, ácido ftálico o ácido tereftálico, dioles, por ejemplo etilenglicol o propilenglicol, y polidioles, por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol. A los poliésteres con capacidad de desprender suciedad empleado preferentemente pertenecen aquellos compuestos que se pueden obtener formalmente mediante la esterificación de dos partes de monómero, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol HO-(CHR¹¹-)_aOH, que puede estar presente también como diol polimérico H-(O-(CHR¹¹-)_a)_bOH. En la misma, Ph significa un resto o-, m- o p-fenileno, que puede llevar de 1 a 4 sustituyentes, seleccionados de restos alquilo con 1 a 22 átomos de C, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo y sus mezclas, R¹¹ representa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 22 átomos de C y sus mezclas, a un número de 2 a 6 y b un número de 1 a 300. Preferentemente, en los poliésteres que se pueden obtener a partir de los mismos están presentes tanto unidades de diol monoméricas -O-(CHR¹¹-)_aO- como unidades de diol poliméricas -(O-(CHR¹¹-)_a)_bO-. La relación molar de unidades de diol monoméricas a unidades de diol poliméricas asciende preferentemente a 100:1 a 1:100, en particular de 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas, el grado de polimerización b se encuentra preferentemente en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular medio o el máximo de la distribución del peso molecular de los poliésteres con capacidad de desprender suciedad preferentes se encuentra en el intervalo de 250 a 100 000, en particular de 500 a 50 000. El ácido en el que se basa el resto Ph se selecciona preferentemente del ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Siempre que sus grupos ácido no sean parte de los enlaces éster en el polímero, se encuentran preferentemente en forma de sal, en particular como sal de metal alcalino o de amonio.

Entre estas se prefieren en particular las sales de sodio y de potasio. En caso deseado podrían estar contenidos en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH cantidades reducidas, en particular no más del 10 % en moles con respecto a

la parte de Ph con el significado que se ha indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo en el poliéster con capacidad de desprender suciedad. A estos pertenecen por ejemplo ácidos alquilen- y alquencilcarboxílicos tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico. Son ejemplos de componentes de diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos se prefiere en particular polietilenglicol con una masa molecular media en el intervalo de 1000 a 6000. Dado el caso, estos poliésteres también pueden estar protegidos con grupo terminal, considerándose como grupos terminales grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Preferentemente se usan polímeros de etilentereftalato y tereftalato de poli(óxido de etileno) en los que las unidades de polietilenglicol presentan pesos molares de 750 a 5000 y la relación molar de tereftalato de etileno a tereftalato de poli(óxido de etileno) asciende a de 50:50 a 90:10, en solitario o en combinación con derivados de celulosa.

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

Los agentes de acuerdo con la invención para el empleo en el lavado de materiales textiles pueden contener agentes de protección antiarrugas, dado que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, lana, algodón y sus mezclas pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, plegado, prensado y aplastamiento transversalmente con respecto a la dirección de la fibra. A esto pertenecen por ejemplo productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, ésteres de alquilol de ácidos grasos, alquilolamidas 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.

Los inhibidores del agrisado tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la superficie dura y en particular de la fibra textil. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón.

Para este fin son adecuadas también poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Además se pueden usar derivados de almidón diferentes de los que se han mencionado anteriormente, por ejemplo almidones de aldehído. Preferentemente se emplean éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos, tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a los agentes.

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

En particular en el caso del empleo en procedimientos de lavado o de limpieza a máquina puede ser ventajoso añadir a los agentes inhibidores de espuma habituales. Como inhibidores de espuma son adecuados por ejemplo jabones de origen natural o sintético, que presentan una elevada proporción de ácidos grasos C₁₈-C₂₄. Son inhibidores de espuma de tipo no tensioactivo adecuados por ejemplo organopolisiloxanos o sus mezclas con ácido silícico microfino, dado el caso silanizado, así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o bisdiamidas de alquilenol de ácidos grasos. Ventajosamente se usan también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo aquellos de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente, los inhibidores de espuma, en particular inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están unidos a una sustancia de vehículo granular, soluble o dispersable en agua. En particular se prefieren a este respecto mezclas de parafinas y biesteariletildiamida.

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

5 La preparación de los agentes sólidos de acuerdo con la invención no plantea ninguna dificultad y se puede realizar de forma en principio conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación. Para la producción de agentes de acuerdo con la invención con una elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presente una etapa de extrusión. Los agentes de lavado, de limpieza o de desinfección en forma de soluciones acuosas o que contienen otros disolventes habituales se preparan de forma particularmente ventajosa mediante una simple mezcla de los ingredientes que se pueden poner en sustancia o como solución en una mezcladora automática. En una realización preferente de agentes para la limpieza en particular a máquina de la vajilla, los mismos están en forma de pastilla.

10 **Ejemplo**

15 Una solución acuosa 2 milimolar de ácido violúrico, que se había ajustado a pH 4,5 con tampón acetato, se activó a temperatura ambiente con una diferencia de potencial de 1,35 V (Ag/AgCl) mediante el uso de un electrodo de trabajo de grafito y un contraelectrodo de acero inoxidable con 15 culombios. A continuación se trataron sustratos de algodón que se habían dotado de suciedades de té normalizadas o una suciedad de arándanos normalizada durante 60 minutos a 40 °C en la solución. Se mostró un claro blanqueo en los tejidos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de lavado o de limpieza, caracterizado por que contiene del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un compuesto mediador orgánico, que mediante electrolisis se puede transformar mediante una reacción redox en una especie con actividad de blanqueo, caracterizado por que el compuesto mediador durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón.
- 10 2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 0,5 % en peso al 5 % en peso del compuesto mediador y/o está exento de agente de blanqueo y de activador de blanqueo convencional.
- 15 3. Uso de una especie con actividad de blanqueo generada electrolíticamente mediante una reacción redox a partir de un compuesto mediador orgánico para la intensificación del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza en un baño acuoso, que en particular contiene tensioactivo, caracterizado por que el compuesto mediador durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón.
- 20 4. Procedimiento para el lavado de materiales textiles o para la limpieza de superficies duras, en particular para la limpieza a máquina de la vajilla, mediante el empleo de una especie con actividad de blanqueo generada electrolíticamente mediante una reacción redox a partir de un compuesto mediador orgánico, caracterizado por que el compuesto mediador durante la producción de la especie con actividad de blanqueo cede un electrón.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el baño que contiene el compuesto mediador se electroliza de forma continua o una o varias veces durante periodos de tiempo determinados, en particular durante 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 50 minutos o 60 minutos.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto mediador, en particular en el caso del uso de un dispositivo de enjuagado habitual, antes de la entrada en la cámara de una lavadora pasa por un dispositivo de electrolisis, en particular fluye en solución o suspensión acuosa por una celda de electrolisis.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que el dispositivo de electrolisis configurado en particular como celda de electrolisis está configurado como dispositivo independiente separado de una lavadora o un lavavajillas, que se opera con una fuente de alimentación propia.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que la concentración del compuesto mediador en el baño acuoso de lavado o de limpieza asciende a de 0,05 mmol/l a 5 mmol/l, en particular de 0,1 mmol/l a 2 mmol/l.
- 40 9. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por que se lleva a cabo a valores de pH en el intervalo de pH 2 a pH 12, en particular de pH 4 a pH 11.
- 45 10. Agente, uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el compuesto mediador orgánico forma un sistema redox reversible en solución acuosa.
- 50 11. Agente, uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el compuesto mediador orgánico es un compuesto alifático, cicloalifático, aromático o aralifático que contiene dado el caso heteroátomos, que presenta un grupo N-OH, N-OR un radical nitroxilo N-O· y/o un grupo N-O⁻ con un contracatión M⁺ o ½ M²⁺, en la que R es un grupo alquilo con en particular 1 a 4 átomos de C y M es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, en particular un ácido hidroxámico tal como N-hidroxiftalimida, un compuesto N-hidroxiheteroaromático tal como 1-hidroxiindol, 1-hidroxibencimidazol y 1-hidroxibenzotriazol, un radical de un compuesto N-hidroxi impedido estéricamente, tal como (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo, y una oximidocetona tal como ácido violúrico y ácido N,N'-dimetilviolúrico.