

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 208**

51 Int. Cl.:

C11D 3/28 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 7/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015 PCT/EP2015/057647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15714514 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3134500**

54 Título: **Agentes de lavado o de limpieza con compuesto mediador aniónico que puede activarse electroquímicamente**

30 Prioridad:

24.04.2014 DE 102014207673

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

10.05.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SPILL, IWONA;

JOB, MAREILE;

SCHMIEDEL, PETER;

GERKE, THOMAS;

GRUNDMEIER, GUIDO y

VOIGT, MARKUS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 667 208 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

Agentes de lavado o de limpieza con compuesto mediador aniónico que puede activarse electroquímicamente

5 La presente invención se refiere al uso de determinados compuestos mediadores orgánicos para el refuerzo del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza frente a suciedades, a procedimientos de lavado o de limpieza usando especies de blanqueo activo generadas a partir de tales compuestos mediadores así como 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, tal como perborato de sodio y carbonato de sodio perhidratado, se usan desde hace tiempo como agentes de oxidación para fines de desinfección y blanqueo. La acción de oxidación de estas sustancias depende en soluciones diluidas fuertemente de la temperatura; así se consigue por ejemplo con H₂O₂ o perborato en baños de blanqueo alcalinos solo a temperaturas
15 por encima de aproximadamente 80 °C un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles ensuciados. A temperaturas más bajas puede mejorarse la acción de oxidación de los compuestos de peroxígeno inorgánicos mediante adición de los denominados activadores de blanqueo, que pueden proporcionar en las condiciones de perhidrólisis mencionadas ácidos peroxocarboxílico y se han conocido en la bibliografía para las numerosas propuestas, sobre todo de las clases de sustancia de los compuestos de N- u O-acilo, por ejemplo ésteres reactivos,
20 alquilendiaminas aciladas de manera múltiple, en particular N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina (TAED), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, ésteres 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,
25 tal como N-benzoilcaprolactama. Mediante adición de estas sustancias puede aumentarse la acción de blanqueo de baños de peróxido acuosos tanto que ya a temperaturas alrededor de 60 °C se producen esencialmente las mismas acciones que con el baño de peróxido únicamente a 95 °C.

30 En el empeño por procedimientos de lavado y de blanqueo que ahorran energía ganan importancia en los últimos años además las temperaturas de uso aún claramente por debajo de 60 °C, en particular por debajo de 45 °C hacia abajo hasta la temperatura de agua fría.

A estas temperaturas bajas, la acción de los compuestos activadores conocidos hasta ahora disminuye por regla general de manera evidente. Por tanto no han faltado esfuerzos para desarrollar activadores más eficaces para este
35 intervalo de temperatura. Repetidas veces se ha propuesto también el uso de compuestos de metales de transición, en particular complejos de metales de transición, para aumentar la fuerza de oxidación de compuestos de peroxígeno o también oxígeno del aire en agentes de lavado y de limpieza. A los compuestos metálicos de transición propuestos para este fin pertenecen por ejemplo complejos tipo salen de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio o de molibdeno, complejos de carbonilo de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio o de molibdeno,
40 complejos de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio, de molibdeno, de titanio, de vanadio y de cobre con ligandos tipo trípode que contienen nitrógeno, y complejos de manganeso con ligandos de poliazacicalcano, tal como TACN. Una desventaja de complejos metálicos de este tipo consiste sin embargo en que o bien no tienen, en particular a baja temperatura, parcialmente ninguna potencia de blanqueo suficiente o sin embargo con potencia de blanqueo suficiente puede producirse un daño indeseable de los colores del material que va a lavarse o bien que va
45 a limpiarse y eventualmente incluso del propio material, por ejemplo de las fibras textiles.

50 Por la solicitud de patente internacional WO 2013/017476 A1 se conoce que a partir de compuestos de N-hidroxi estéricamente impedidos tal como por ejemplo 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina pueden generarse por medio de electrólisis especies de blanqueo activo que presentan una acción de refuerzo de blanqueo.

Sorprendentemente se encontró ahora que la acción de tales compuestos mediadores puede aumentarse aún cuando éstos llevan un sustituyente aniónico.

55 Un objeto de la invención es de acuerdo con esto el uso de especies de blanqueo activo generadas electroquímicamente mediante una reacción redox a partir de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica para el refuerzo del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza, en particular frente a suciedades que pueden blanquearse y/o que contienen proteína en baño acuoso, en particular que contiene tensioactivos.

60 El sustituyente aniónico en los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina esenciales de la invención se selecciona preferentemente del grupo SO₃⁻, del grupo CO₂⁻, del grupo PO₃²⁻ y sus mezclas. El sustituyente aniónico puede estar unido directamente o preferentemente a través de un espaciador a un átomo de C del anillo de piperidinilo. Un espaciador se selecciona preferentemente de grupos alquileo, grupos aminoalquileo, grupos oxialquileo, grupos aminocarbonilalquileo, grupos oxicarbonilalquileo con en cada caso 1 a 25 átomos de C, y sus mezclas. En caso deseado puede llevar una molécula también varios sustituyentes aniónicos; éstos pueden encontrarse en caso deseado en un espaciador o en varios espaciadores. En el derivado de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina sustituido de
65

manera aniónica se encuentran contracciones tal como iones hidrógeno, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de amonio en un número que compensa la carga negativa del grupo o grupos aniónicos. A los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina preferentes pertenecen aquéllos que llevan en la posición 4 un enlace éster o amida, encontrándose el sustituyente aniónico en la parte de la molécula que procede del ácido carboxílico. Éstos son accesibles a partir de N-óxido de 4-hidroxi- o 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o los correspondientes compuestos de hidroxilamina o los correspondientes radicales oxilo.

La preparación de las especies de blanqueo activo puede realizarse de manera sencilla debido a que se somete un sistema acuoso que contiene el compuesto mediador a una diferencia de potencial eléctrico que se aplica entre al menos dos electrodos, que asciende preferentemente a de 0,2 V a 5 V, en particular a de 1 V a 3 V, de modo que el compuesto mediador emite un electrón. Sin querer estar unido a esta teoría puede imaginarse que una especie radicalaria o de N-oxoamnio así generada llegue con el baño acuoso a la suciedad, de la suciedad extrae un electrón y debido a ello se produce a partir de la suciedad un material menos coloreado y/o más soluble y/o dispersable en agua. El compuesto mediador se vuelve a formar a partir de la especie de blanqueo activo mediante reacción con la suciedad, de modo que existe un sistema redox reversible. Es posible someter a electrólisis el baño que contiene el compuesto mediador de manera continua o una o varias veces durante determinados espacios de tiempo, por ejemplo 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 50 minutos o 60 minutos, pudiéndose adaptar la duración de electrólisis al grado de suciedad de la colada. También es posible la generación de las especies de blanqueo activo debido a que el compuesto mediador, en particular con el uso de un dispositivo de lavado habitual, pasa antes de la entrada en la cámara de una lavadora o máquina lavavajillas un dispositivo de electrólisis, en particular fluye en solución acuosa o suspensión a través de una célula de electrólisis, que puede estar colocada en el conducto de entrada dentro o fuera de la máquina. Como alternativa es posible poder proporcionar al inicio del procedimiento otros principios activos, por ejemplo enzimas, sin influir en su potencia, y solo más tarde iniciar mediante conexión del dispositivo de electrólisis la acción de blanqueo.

En una configuración preferente de la invención se incorpora el dispositivo de electrólisis dentro de una lavadora o máquina lavavajillas en la zona inundada del espacio de lavado o de limpieza, en caso de una lavadora de tambor preferentemente fuera del tambor de lavado. El dispositivo puede ser una parte constituyente incorporada de manera fija de la lavadora o máquina lavavajillas o una pieza de construcción separada. El dispositivo de electrólisis configurado en particular como célula de electrólisis está configurado en otra forma de realización de la invención como dispositivo separado de una lavadora o máquina lavavajillas, que se acciona con una fuente de corriente propia, por ejemplo una batería (*e-bleach-ball*). Otra forma de realización de acuerdo con la invención consiste en integrar el dispositivo de electrólisis en un circuito de agua adicional dentro de la máquina. En todas las formas de realización es importante que los electrodos del dispositivo de electrólisis puedan ponerse en contacto con el electrolito (el baño de lavado o de limpieza, o el agua de abastecimiento alimentada), que contiene el compuesto mediador, por ejemplo cuando se encuentra el *e-bleach-ball* 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, usando una especie de blanqueo activo generada electroquímicamente mediante una reacción redox a partir de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica en baño acuoso.

A este respecto es especialmente ventajoso que mediante la regulación de la intensidad de la corriente pueda modificarse de manera sencilla la actividad del blanqueo, en caso sencillo dependiendo del grado de suciedad o tejido. En procedimientos de lavado de material textil no se producen daños del material textil así tratado, que superan la medida que se produce con el uso de agentes habituales en el mercado.

En el contexto del uso de acuerdo con la invención y del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere cuando la concentración del compuesto mediador en el baño de lavado o de limpieza acuoso asciende a de 0,05 mmol/l a 5 mmol/l, en particular a 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 realizan 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 realizan en cada caso preferentemente con 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 bien el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera especialmente sencilla mediante el uso 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 lavavajillas y entre éstos preferentemente aquéllos para el uso a máquina, que contienen un compuesto mediador en forma de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica además de sustancias constitutivas habituales compatibles con esto, en particular un tensioactivo, son por tanto otros objetos de la invención. Aunque el éxito de acuerdo con la invención se ajusta ya mediante la generación electrolítica de la especie de blanqueo activo, puede contener un agente de acuerdo con la invención adicionalmente también en particular agentes blanqueadores que

5 contienen peroxígeno. Es especialmente ventajoso sin embargo que pueda prescindirse tanto de agentes blanqueadores tal como también de activadores de blanqueo convencionales, de modo que como resultado deba usarse una cantidad más baja de agente de lavado o bien de limpieza por ciclo de lavado o bien de limpieza. Un agente de acuerdo con la invención está por tanto, en una forma de realización preferente, libre de agente blanqueador y activador de blanqueo convencional.

10 Preferentemente está contenido en los agentes de acuerdo con la invención del 0,05 % en peso al 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5% en peso del compuesto mediador. Con el uso de un agente de acuerdo con la invención puede excluirse en caso deseado el efecto de refuerzo de limpieza del compuesto mediador mediante omisión completa de la electrólisis cuando debe prescindirse de esto por ejemplo en caso de colada solo ligeramente ensuciada o materiales textiles extremadamente sensible al blanqueo. El consumidor necesita por tanto para el lavado de materiales textiles insensibles, por regla general blancos y de materiales textiles sensibles, por regla general de color tan solo un único agente de lavado.

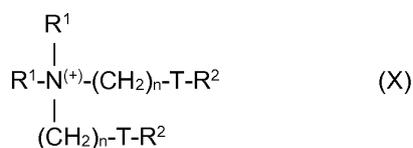
15 Los agentes de acuerdo con la invención, que pueden encontrarse como sólidos en particular en forma de polvo, en forma de partículas compactadas posteriormente, como soluciones o suspensiones homogéneas, pueden contener además del compuesto mediador que va a usarse de acuerdo con la invención en principio todas las sustancias constitutivas conocidas y habituales en agentes de este tipo. Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener en particular sustancias ayudantes, tensioactivos de superficie activa, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, agentes secuestrantes, electrolitos, reguladores de pH, polímeros con efectos especiales, tal como polímeros de liberación de suciedad, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisado, principios activos poliméricos que reducen el arrugamiento y principios poliméricos de mantenimiento de forma, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, y otros coadyuvantes, tal como blanqueadores ópticos, agentes reguladores de espuma, colorantes y aromas.

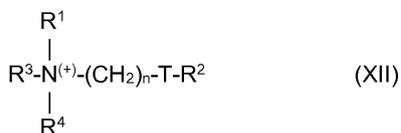
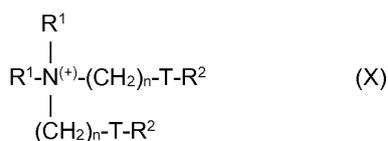
20 Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios tensioactivos, teniéndose en cuenta en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, sin embargo también pueden estar contenidos tensioactivos catiónicos y/o anfóteros. Los tensioactivos no iónicos adecuados son en particular alquilglicósidos y productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilglicósidos o alcoholes lineales o ramificados con en cada caso de 12 a 18 átomos de C en la parte alquilo y de 3 a 20, preferentemente de 4 a 10 grupos alquiléter. Además pueden usarse correspondientes productos de etoxilación y/o propoxilación de N-alquil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos que corresponden en cuanto a la parte alquilo a los derivados de alcohol de cadena larga mencionados, así como de alquilfenoles con 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

35 Los tensioactivos aniónicos adecuados son en particular jabones y aquéllos que contienen grupos sulfato o sulfonato con preferentemente iones alcalinos como cationes. Los jabones que pueden usarse son preferentemente las sales alcalinas de los ácidos grasos saturados o insaturados con 12 a 18 átomos de C. Los ácidos grasos de este tipo pueden usarse también en forma no completamente neutralizada. A los tensioactivos útiles del tipo sulfato pertenecen las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de C y los productos de sulfatación de los tensioactivos no iónicos mencionados con bajo grado de etoxilación. A los tensioactivos que pueden usarse del tipo sulfonato pertenecen alquilbencenosulfonatos lineales con 9 a 14 átomos de C en la parte alquilo, alcanosulfonatos con 12 a 18 átomos de C, así como olefinsulfonatos con 12 a 18 átomos de C, que se producen en la reacción de correspondientes monoolefinas con trióxido de azufre, así como ésteres de ácido alfa-sulfograso, que se producen en la sulfonación de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos.

40 Los tensioactivos de este tipo están contenidos en los agentes de limpieza o de lavado de acuerdo con la invención en proporciones de cantidad de preferentemente el 5 % en peso al 50 % en peso y en particular del 8 % en peso al 30 % en peso, mientras que los agentes de desinfección de acuerdo con la invención como también 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.

45 Los agentes de acuerdo con la invención, en particular cuando en el caso de éstos se trata de aquéllos que están previstos para el tratamiento de materiales textiles, pueden contener como sustancias activas catiónicas con acción suavizante de materiales textiles en particular una o varias sustancias catiónicas, suavizantes de materiales textiles de fórmulas generales X, XI o XII:





5 en las que cada grupo R^1 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo, alqueno o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo o alqueno C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n\text{-TR}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; es $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O-CO-}$ o $-\text{CO-O-}$ y n es un número entero de 0 a 5. Los tensioactivos catiónicos presentan aniones habituales en tipo y número necesario para la compensación de carga, pudiéndose seleccionar éstos además de por ejemplo haluros también de los tensioactivos aniónicos. En formas de realización
10 preferentes de la presente invención se usan como tensioactivos catiónicos compuestos de hidroxialquiltrialquilamonio, en particular compuestos de alquil(C_{12-18})-(hidroxietil)dimetilamonio, y preferentemente sus haluros, 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 tensioactivo catiónico.

15 Un agente de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un ayudante soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánico y/o inorgánico. A las sustancias ayudantes orgánicas solubles en agua pertenecen ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos sacáridos, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y
20 poliméricos, en particular ácido metilglucindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en particular ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetrakis(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, compuestos de hidroxil poliméricos como dextrina así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular policarboxilatos accesibles mediante oxidación de polisacáridos o bien dextrinas, y/o ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos poliméricos y polímeros mixtos de éstos, que pueden contener de manera polimerizada también bajas proporciones de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5.000 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 especialmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50.000 a 100.000. Los compuestos de esta clase adecuados, aunque también menos preferentes son copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos, tales como vinilmetiléteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que la proporción del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias ayudantes orgánicas solubles en agua pueden usarse también terpolímeros, que contienen como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales y como tercer monómero alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o bien su sal se deriva de un ácido carboxílico $\text{C}_3\text{-C}_8$ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico $\text{C}_3\text{-C}_4$, en particular de ácido (met)-acrílico. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico $\text{C}_4\text{-C}_8$, prefiriéndose especialmente ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo o arilo. Los polímeros de este tipo presentan en general una masa molecular relativa entre 1.000 g/mol y 200.000 g/mol. Otros copolímeros preferentes son aquéllos que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o bien acetato de vinilo. Las sustancias ayudantes orgánicas pueden usarse, 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 usan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales alcalinas.

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

50 Como materiales ayudantes inorgánicos solubles en agua se tienen en consideración en particular fosfatos alcalinos poliméricos, que pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio o de potasio alcalinas neutras o ácidas. Ejemplos de esto son difosfato de tetrasodio, dihidrogenodifosfato de disodio, trifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio así como las correspondientes sales de potasio o bien mezclas de sales de sodio y de potasio. Como materiales ayudantes inorgánicos insolubles en agua, que pueden dispersarse en agua se usan en particular aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, dispersables en agua, en cantidades de hasta el
55 50 % en peso, preferentemente no superiores al 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 para agentes de lavado, en particular zeolita A, P y eventualmente zeolita X. Se usan cantidades próximas al límite superior mencionado preferentemente en agentes sólidos, en forma de partícula. Los aluminosilicatos adecuados no presentan en

particular partículas con un tamaño de grano superior a 30 μm y están constituidos preferentemente en al menos un 80 % en peso por partículas con un tamaño inferior a 10 μm . Su capacidad de unión a calcio, que puede determinarse según los datos de la patente alemana DE 24 12837, se encuentra por regla general en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo.

5 Los sustitutos adecuados o bien sustitutos parciales para el mencionado aluminosilicato son silicatos alcalinos cristalinos, que pueden encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden usarse como materiales ayudantes en los agentes de acuerdo con la invención presentan preferentemente una
10 encontrarse de manera amorfa o cristalina. Los silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos se usan preferentemente silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O , 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 son valores preferentes para x 2, 3 o 4. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes son
15 aquéllos en los que x adopta en la fórmula general mencionada los valores 2 o 3. En particular se prefieren tanto β -disilicatos de sodio como δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O). Pueden usarse en agentes de acuerdo con la invención también silicatos alcalinos cristalinos prácticamente libres de agua, preparados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general mencionada anteriormente, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención se usa un silicato estratificado de sodio
20 cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se usan en otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención. En una configuración preferente de agentes de acuerdo con la invención se usa un material compuesto granular de silicato alcalino y carbonato alcalino, tal como puede obtenerse por ejemplo con el nombre Nabion® 15 en el comercio. En caso de que esté presente como sustancia ayudante adicional también aluminosilicato alcalino, en particular zeolita, asciende la proporción en peso de aluminosilicato con respecto a silicato, en cada caso con respecto a sustancias activas libres de agua, preferentemente de 1:10 a 10:1. En agentes que contienen tanto silicatos alcalinos amorfos como también cristalinos, asciende la proporción en peso de silicato alcalino amorfo con respecto a silicato alcalino cristalino preferentemente a de 1:2 a 2:1 y en particular a de 1:1 a 2:1.

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

35 En una configuración preferente de la invención presenta un agente de acuerdo con la invención un bloque de ayudante soluble en agua. Mediante el uso del término "bloque de ayudante" debe expresarse según esto que los agentes no contienen otras sustancias ayudantes distintas de aquéllas que son solubles en agua, es decir todas las sustancias ayudantes contenidas en el agente están englobadas en el así caracterizado "bloque", excluyéndose en todo caso las cantidades de sustancias, que pueden estar contenidas de manera habitual en el comercio como impurezas o bien adiciones estabilizantes en bajas cantidades en las demás sustancias constitutivas de los agentes. Por el término "soluble en agua" debe entenderse a este respecto que se disuelve sin residuos el bloque de ayudante a la concentración que resulta mediante la cantidad de uso del agente que contiene éste en las condiciones habituales. Preferentemente está contenido 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 ayudante soluble en agua en los agentes de acuerdo con la invención. Éste se compone preferentemente de los componentes

- 45
- a) del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, que puede estar sustituido también al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato alcalino,
 - b) hasta el 10 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5,
 - 50 c) hasta el 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
 - d) hasta el 50 % en peso de fosfato alcalino y
 - e) hasta el 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

refiriéndose las indicaciones de cantidad a todo el agente de lavado o bien de limpieza. Esto se aplica también para todas las indicaciones de cantidad siguientes, siempre que no se indique expresamente de otras maneras.

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

60 Con respecto al componente a) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 15 % en peso al 25 % en peso de carbonato alcalino, que puede estar sustituido al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato 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 alcalino. En una forma de realización alternativa de los agentes de acuerdo con la invención está contenido 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 citrato alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 5 % en peso de carbonato alcalino, que puede estar sustituido al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato alcalino. En el caso de que estén presentes tanto carbonato alcalino como también hidrogenocarbonato alcalino, presenta el

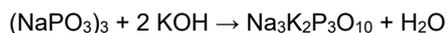
componente a) carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino preferentemente en la proporción en peso de 10:1 a 1:1.

Con respecto al componente b) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 1 % en peso al 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5.

Con respecto al componente c) está contenido 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 fosfonato alcalino. Por ácidos fosfónicos se entienden a este respecto también eventualmente ácidos alquilfosfónicos sustituidos, que pueden presentar también varias agrupaciones de ácido fosfónico (los denominados ácidos polifosfónicos). Preferentemente se seleccionan éstos de los ácidos hidroxi- y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales alcalinas, tales como por ejemplo ácido dimetilaminometandifosfónico, ácido 3-aminopropano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenilmetanodifosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido N,N,N',N'-etilendiamin-tetrakis(metilenfosfónico) y derivados acilados del ácido fosforoso, que pueden usarse también en mezclas discrecionales.

Con respecto al componente d) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio. Fosfato alcalino es a este respecto la designación sumarial para las sales de metal alcalino (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden diferenciarse ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de peso molecular superior. Los fosfatos combinan a este respecto varias ventajas en sí: actúan como vehículos alcalinos, impiden depósitos de cal en piezas de máquinas o bien incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al rendimiento de limpieza. El dihidrogenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe como dihidrato (densidad 1,91 gcm⁻³, punto de fusión 60 °) y como monohidrato (densidad 2,04 gcm⁻³). Las dos sales son polvos blancos, muy fácilmente solubles en agua, que durante el calentamiento pierden el agua de cristalización y a 200 °C se convierte en el difosfato débilmente ácido (hidrogenodifosfato de disodio, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a temperatura más alta en trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y sal de Madrell. El NaH_2PO_4 reacciona de manera ácida; se produce cuando se ajusta ácido fosfórico con solución de hidróxido de sodio hasta 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 de densidad 2,33 gcm⁻³, tiene un punto de fusión de 253 ° (descomposición con formación de $(\text{KPO}_3)_x$, polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. El hidrogenofosfato de disodio (fosfato de sodio secundario), Na_2HPO_4 , es una sal incolora, muy fácilmente soluble en agua. Existe libre de agua y con 2 mol (densidad 2,066 gcm⁻³, pérdida de agua a 95 °), 7 mol (densidad 1,68 gcm⁻³, punto de fusión 48 ° con pérdida de 5 H₂O) y 12 mol de agua (densidad 1,52 gcm⁻³, punto de fusión 35 ° con pérdida de 5 H₂O), se vuelve a 100 ° libre de agua y se transforma con fuerte calentamiento en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrogenofosfato de disodio se prepara mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio usando fenolftaleína como indicador. El hidrogenofosfato de dipotasio (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal amorfa, blanca que es fácilmente soluble en agua. El fosfato de trisodio, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , son cristales incoloros que presentan como dodecahidrato una densidad de 1,62 gcm⁻³ y un punto de fusión de 73-76 °C (descomposición), como decahidrato (que corresponde al 19-20 % de P_2O_5) un punto de fusión de 100 °C y en forma libre de agua (que corresponde al 39-40 % de P_2O_5) una densidad de 2,536 gcm⁻³. El fosfato de trisodio es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara mediante evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato de disodio y 1 mol de NaOH. El fosfato de tripotasio (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo blanco, delicuescente, granular de densidad 2,56 gcm⁻³, tiene un punto de fusión de 1340 ° y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se produce por ejemplo con el calentamiento de escoria Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio más alto se prefieren con frecuencia en la industria de agentes de limpieza los fosfatos de potasio fácilmente solubles, por tanto altamente eficaces frente a los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato de tetrasodio (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma libre de agua (densidad 2,534 gcm⁻³, punto de fusión 988 °, también indicado 880 °) y como decahidrato (densidad 1,815-1,836 gcm⁻³, punto de fusión 94 ° con pérdida de agua). En sustancias son cristales incoloros, solubles en agua con reacción alcalina. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se produce con calentamiento de fosfato de disodio hasta >200 ° o haciéndose reaccionar ácido fosfórico con carbonato de sodio en proporción estequiométrica y deshidratándose la solución mediante pulverización. El decahidrato compleja sales de metales pesados y agentes formadores de dureza y reduce por tanto la dureza del agua. El difosfato de dipotasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma del trihidrato y representa un polvo incoloro, higroscópico con la densidad 2,33 gcm⁻³, que es soluble en agua, ascendiendo el valor de pH de la solución al 1 % a 25 ° a 10,4. Mediante condensación del NaH_2PO_4 o bien del KH_2PO_4 se producen fosfatos de sodio y de potasio de peso molecular más alto, en los que pueden diferenciarse representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio o bien de potasio y tipos en forma de cadena, los polifosfatos de sodio o bien potasio. En particular para estos últimos están en uso una pluralidad de designaciones: fosfatos de fusión o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y sal Madrell. Todos los fosfatos de sodio y potasio superiores se designan comúnmente como fosfatos condensados. El trifosfato de pentasodio técnicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal libre de agua o de cristalización con 6 H₂O, no higroscópica, blanca, soluble en agua de 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 ° aprox. 20 g, a 100 ° aproximadamente 32 g de la sal libre de agua de cristalización; tras calentar durante dos horas la solución hasta 100 ° se producen mediante hidrólisis aproximadamente el 8 % de ortofosfato y el 15 % de difosfato. En la preparación de trifosfato de pentasodio se lleva a reacción ácido fosfórico

con solución de carbonato de sodio o solución de hidróxido de sodio en proporción estequiométrica y se deshidrata la solución mediante pulverización. De manera similar a la sal de Graham y difosfato de sodio disuelve el trifosfato de pentasodio muchos compuestos de metal insolubles (entre estos también jabones de cal). El trifosfato de pentapotasio, $K_5P_3O_{10}$ (polifosfato de potasio), se comercializa por ejemplo en forma de una solución al 50 % en peso (> 23 % de P_2O_5 , 25 % de K_2O). Los polifosfatos de potasio se usan en la industria de agentes de lavado y de limpieza ampliamente. Además existen también tripolifosfatos de sodio y potasio, que pueden usarse igualmente en el contexto de la presente invención. Éstos se producen por ejemplo, cuando se hidroliza trimetafosfato de sodio con KOH:



Éstos pueden usarse exactamente como tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de estos dos; pueden usarse de acuerdo con la invención también 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.

Con respecto al componente e) está contenido 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 bien copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre éstos se prefieren especialmente los homopolímeros del ácido acrílico y entre éstos a su vez aquellos con una masa molar promedio en el intervalo de 5.000 D a 15.000 D (patrón de PA).

Como enzimas que pueden usarse en los agentes se tienen en cuenta aquéllas de la clase de las proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanastas, mananasas, celulasas, hemicelulasas, xilanasas, oxidasas y peroxidasas así como sus mezclas, por ejemplo proteasas como BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® y/o Purafect® OxP, amilasas como Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, lipasas como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®, celulasas como Celluzyme® y/o Carezyme®. Son especialmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias, como Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes o Pseudomonas cepacia. Las enzimas eventualmente usadas pueden estar adsorbidas en sustancias soporte y/o pueden estar incrustadas en sustancias de envoltura, para proteger éstas contra la inactivación prematura. Éstas 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, usándose de manera especialmente preferente enzimas estabilizadas frente a degradación oxidativa.

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

Como compuestos de peroxígeno contenidos en los agentes eventualmente, que preferentemente sin embargo pueden suprimirse en agentes previstos para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención, se tienen en consideración en particular perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaprónico, ácido perbenzoico o sales del ácido diperdodecandioico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que desprenden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado, tales como perborato, percarbonato, persulfato. El peróxido de hidrógeno puede generarse a este respecto también con ayuda de un sistema enzimático, es decir de una oxidasa y su sustrato. Siempre que deban usarse compuestos de peroxígeno sólidos, pueden usarse éstos en forma de polvos o granulados, que pueden estar cubiertos también de manera en principio conocida. De manera especialmente preferente se usa percarbonato alcalino, perborato alcalino monohidratado, perborato alcalino tetrahidratado o peróxido de hidrógeno en forma de soluciones acuosas, que contienen del 3 % en peso al 10 % en peso de peróxido de hidrógeno. En el caso deseado están presentes compuestos de peroxígeno en cantidades de hasta el 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 30 % en peso, en agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención.

Adicionalmente pueden usarse activadores de blanqueo habituales, que forman en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos o ácidos peroximídicos, y/o complejos de metal de transición habituales que activan el blanqueo. El componente existente de manera facultativa, en particular en cantidades del 0,5 % en peso al 6 % en peso, de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N-acilo u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo alquilendiaminas aciladas múltiples veces, en particular tetraacetiletildiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, ésteres de ácido carboxílico, en particular isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos tales como sales de trimetilamonioacetónitrilo. Los activadores de blanqueo pueden haberse revestido para evitar la interacción con los percompuestos en el almacenamiento de manera conocida con sustancias de envoltura o bien pueden haberse

granulado, prefiriéndose especialmente tetraacetiletilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños de grano promedio de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o trietilamonioacetoneitrilo confeccionado en forma de partícula. En agentes de lavado o de limpieza están contenidos los activadores de blanqueo de este tipo 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 todo el agente.

A los disolventes orgánicos que pueden usarse en los agentes de acuerdo con la invención, en particular cuando se encuentran en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionados. Los disolventes miscibles con agua de este tipo están presentes en los agentes de lavado de acuerdo con la invención preferentemente no por encima 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 resulta por sí mismo mediante el mezclado de los demás componentes pueden contener los agentes de acuerdo con la invención ácidos compatibles con el sistema y el medioambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, sin embargo también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico, o bases, en particular hidróxidos de amonio o alcalinos. Los reguladores de pH de este tipo 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 que pueden desprender la suciedad, que se designan con frecuencia como principios activos de "liberación de la suciedad" o debido a su capacidad de dotar de manera repelente de la suciedad la superficie tratada, por ejemplo de la fibra, como "repelente de la suciedad", son por ejemplo derivados de celulosa no iónicos o catiónicos. A los polímeros que pueden desprender la suciedad en particular de poliéster activo 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 que pueden desprender la suciedad usados preferentemente pertenecen aquéllos compuestos que son accesibles formalmente mediante esterificación de dos partes monoméricas, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol HO-(CHR¹¹)_aOH, que puede encontrarse también como diol polimérico H-(O-(CHR¹¹)_a)_bOH. En esto significa Ph 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 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 se encuentran en los poliésteres que pueden obtenerse a partir de éstos tanto unidades de diol monoméricas -O-(CHR¹¹)_aO- como también unidades de diol poliméricas -(O-(CHR¹¹)_a)_bO-. La relación molar de unidades de diol monoméricas con respecto a unidades de diol poliméricas asciende preferentemente a de 100:1 a 1:100, en particular a de 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas se encuentra el grado de polimerización b preferentemente en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o bien el peso molecular promedio o el máximo de la distribución del peso molecular de poliésteres preferentes que pueden desprender la suciedad se encuentra en el intervalo de 250 a 100.000, en particular de 500 a 50.000. El ácido que se basa en el resto Ph se selecciona preferentemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Siempre que sus grupos ácidos no sean parte de los enlaces éster en el polímero, se encuentran éstos preferentemente en forma de sal, en particular como sal alcalina o de amonio. Entre éstas se prefieren especialmente las sales de sodio y de potasio. En caso deseado pueden estar contenidas en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH bajas proporciones, en particular no más del 10 % en mol con respecto a la proporción de Ph con el significado indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo, en el poliéster que puede desprender la suciedad. A estos pertenecen por ejemplo ácidos alquilen- y alquencilicarboxílicos tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico. Ejemplos componentes diol son 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. Se prefiere especialmente entre los dioles poliméricos polietilenglicol con una masa molar promedio en el intervalo de 1000 a 6000. En el caso deseado, estos poliésteres pueden estar cerrados también con grupos terminales, teniéndose en cuenta como grupos terminales grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Preferentemente se usan polímeros de tereftalato de etileno y poli(tereftalato de 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 con respecto a poli(tereftalato de óxido de etileno) asciende a de 50:50 a 90:10, solos o en combinación con derivados de celulosa.

A los inhibidores de la transferencia de color que se tienen en cuenta para su uso en agentes de acuerdo con la invención para el lavado de materiales textiles pertenecen en particular polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles, N-óxidos poliméricos tal como poli-(N-óxido de vinilpiridina) y copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol y eventualmente otros monómeros.

Los agentes de acuerdo con la invención para su uso en el lavado de materiales textiles pueden contener agentes de protección contra el arrugamiento, dado que las estructuras planas textiles, en particular de rayon, lana, algodón

y sus mezclas, pueden tender al arrugamiento, ya que las fibras individuales son sensibles frente a la flexión, doblado, prensado y aplastado de manera transversal 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, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos o alcoholes grasos, que se han hecho reaccionar en la mayoría de los casos con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

Los inhibidores de agrisado tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la superficie dura y en particular de la fibra de material textil. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos de almidón o de celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de celulosa o de almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua, que contienen grupos ácidos. Además pueden usarse otros derivados de almidón distintos de los mencionados anteriormente, por ejemplo almidones de aldehído. Preferentemente se usan éteres de celulosa, 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 éstos en particular derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino. Son adecuadas, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o compuestos constituidos de manera similar, 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 ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden usarse también mezclas de los blanqueadores ópticos mencionados anteriormente.

En particular en caso del uso en procedimientos de lavado o bien 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 alta proporción de ácidos grasos C_{18} - C_{24} . Los inhibidores de espuma de tipo no tensioactivo adecuados son por ejemplo organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, eventualmente silanizado así como parafina, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o alquiliendiamidas de bis-ácidos grasos. Ventajosamente se usan también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo aquellas de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente están unidos los inhibidores de espuma, en particular inhibidores de espuma que contiene silicona y/o parafina, a una sustancia de soporte granular, que puede dispersarse o soluble en agua. En particular se prefieren a este respecto mezclas de parafinas y bis-esteariletildiamida.

En agentes de acuerdo con la invención pueden usarse además principios activos para evitar el deslucimiento de objetos de plata, los denominados inhibidores de la corrosión de plata. Los agentes protectores frente a la corrosión de plata preferentes son disulfuros orgánicos, fenoles divalentes, fenoles trivalentes, eventualmente triazoles sustituidos con alquilo o aminoalquilo tal como benzotriazol así como sales y/o complejos de cobalto, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio o cerio, en los que los metales mencionados se encuentran en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI.

La preparación de agentes sólidos de acuerdo con la invención no crea dificultades y puede realizarse de manera conocida en principio, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación. Para la preparación de los agentes de acuerdo con la invención con elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión. Los agentes de lavado, de limpieza o de desinfección en forma de soluciones acuosas o de soluciones que contienen otros disolventes habituales se preparan de manera especialmente ventajosa mediante mezclado sencillo de las sustancias constitutivas, que pueden añadirse en sustancia o como solución en una mezcladora automática. En una realización preferente de agentes para la limpieza de la vajilla en particular a máquina éstos en forma de comprimidos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Bajo argón se añadió gota a gota en el intervalo de 45 min a 7,22 g (37 mmol) de ácido 6-bromohexanoico en 10 ml de diclorometano una solución de 5,14 g (30 mmol) de N-óxido de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 125 ml de diclorometano. Tras agitación posterior de 15 min se añadieron 8,87 g (43 mmol) de N,N'-diclohexilcarbodiimida y 0,45 g (3,7 mmol) de 4-dimetilaminopiridina. Se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. A continuación se filtró y se concentró la solución. El residuo obtenido (15 g) se suspendió en 100 ml de acetato de etilo, se lavó con 100 ml de ácido clorhídrico al 5 %, entonces dos veces con en cada caso 50 ml de agua helada, después dos veces con en cada caso 50 ml de solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio y finalmente con 50 ml de solución saturada de cloruro de sodio.

5 Se obtuvieron 8,38 g de 4-[(6-bromohexanoil)amino]-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il-oxilo como producto bruto, que se disolvió sin purificación adicional en 150 ml de etanol. En el intervalo de 5 minutos se añadió gota a gota una solución de 3,14 g de sulfito de sodio (25 mmol) en 50 ml de agua desmineralizada. A continuación se agitó aún durante 3 h a 70 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró la mezcla de reacción, se concentró y se aislaron 9,7 g de un producto bruto. Éste se purificó mediante cromatografía en columna (eluyente diclorometano / metanol 5 : 1), se obtuvieron 4,37 g de 4-[(6-sulfohexanoil)amino]-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il-oxilo (T1) como sólido amarillo.

10 Ejemplo 2

15 Una solución acuosa 2 milimolar de T1 preparado en el ejemplo 1, que además contenía 0,1 mol/l de Na₂SO₄ y en la que se colocaron sustratos de algodón, que se habían dotado de una suciedad de arándanos normalizada (A1) o una suciedad de té normalizada (A2), se sometió a electrólisis a 40 °C y pH de 5 a 6 con una diferencia de potencial de 1,35 V (Ag/AgCl) usando un electrodo de trabajo de grafito y un contraelectrodo de grafito, separándose anolito y catolito por medio de una frita, el sustrato de algodón ensuciado se encontraba en el espacio de ánodo y se fomentó la convección en la solución mediante uso de un agitador magnético. A continuación se sacaron los sustratos de algodón, se lavaron con agua altamente purificada, para el secado se prensaron entre papel de laboratorio y se determinó su claridad (valor L*). En la tabla 1 están expuestos los valores de claridad así obtenidos (+E) y para la comparación aquéllos que resultan en caso del modo de procedimiento por lo demás igual sin aplicación de una diferencia de potencial (-E). Cuando se realizaron los ensayos por lo demás iguales con aplicación de la diferencia de potencial, sin embargo sin el derivado de TEMPO, no resultó ninguna diferencia con los valores de -E.

Tabla 1: valores de claridad

	+E	-E
Suciedad A1	75,35	74,01
Suciedad A2	83,69	81,33

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de lavado o de limpieza, caracterizado por que éste contiene un compuesto mediador en forma de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica.
- 10 2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por que éste contiene del 0,05 % en peso al 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 5 % en peso del compuesto mediador y/o está libre de agente blanqueador y activador de blanqueo convencional.
- 15 3. Uso de especies de blanqueo activo generadas electrolíticamente mediante una reacción redox a partir de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica para el refuerzo del rendimiento de limpieza de agentes de lavado y de limpieza en baño acuoso, en particular que contiene tensioactivo.
- 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, usando una especie de blanqueo activo generada electroquímicamente mediante una reacción redox a partir de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo sustituidos de manera aniónica en baño acuoso.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el baño que contiene el compuesto mediador se somete a electrólisis de manera continua o una o varias veces durante espacios de tiempo determinados, en particular 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 50 minutos o 60 minutos.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que el dispositivo de electrólisis configurado en particular como célula de electrólisis está configurado como dispositivo separado distanciado de una lavadora o máquina lavavajillas, que se acciona con una fuente de corriente propia.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto mediador, en particular en caso del uso de un dispositivo de lavado habitual, antes de la entrada en la cámara de una lavadora pasa un dispositivo de electrólisis, en particular fluye en solución acuosa o suspensión a través de una célula de electrólisis.
8. Uso según la reivindicación 3 o procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que la concentración del compuesto mediador en el baño acuoso de lavado o bien 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 según una de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por que éste se realiza con valores de pH en el intervalo de pH 2 a pH 12, en particular de pH 4 a pH 11.
10. Agente, uso o procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el sustituyente aniónico se selecciona del grupo SO_3^- , del grupo CO_2^- , del grupo PO_3^{2-} , y sus mezclas, y/o por que el sustituyente aniónico está unido directamente o a través de un espaciador a un átomo de C del anillo de piperidinilo, seleccionándose el espaciador de grupos alquileo, grupos aminoalquileo, grupos oxialquileo, grupos aminocarbonilalquileo, grupos oxicarbonilalquileo con en cada caso 1 a 25 átomos de C, y sus mezclas.