

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 460**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2015 PCT/EP2015/075077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16074935**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2015 E 15786973 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3218464**

54 Título: **Agente de lavado y de limpieza con potencia mejorada**

30 Prioridad:

10.11.2014 DE 102014222834

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

19.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOB, MAREILE;
BODE, NICOLE;
WIKKER, EVA-MARIA y
KROPF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 460 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente de lavado y de limpieza con potencia mejorada

5 La presente invención se refiere al uso de determinados derivados de quinolina en agentes de lavado para la mejora de la potencia de lavado.

Mientras que la formulación de agentes de lavado y de limpieza en forma de polvo, que contienen agentes blanqueadores actualmente ya no causan problemas de ningún tipo, la formulación de agentes de lavado y de limpieza estables líquidos, que contienen agentes blanqueadores representa ahora como antes un problema. Debido a la falta habitual del agente blanqueador en agentes de lavado y de limpieza líquidos, aquellas suciedades que se separan normalmente en particular debido a los agentes blanqueadores contenidos, se separan de manera correspondiente con frecuencia sólo de manera insuficiente. Un problema similar existe también para agentes de lavado para ropa de color libres de agentes blanqueadores, en los que el agente blanqueador se suprime para proteger los colorantes en el material textil e impedir su decoloración. Con la falta del agente blanqueador, por si fuera poco, en lugar de la separación de las denominadas suciedades que pueden blanquearse, que se separan al menos de manera proporcional normalmente mediante el agente blanqueador a base de peroxígeno, debido al proceso de lavado con frecuencia se origina al contrario incluso una intensificación y/o un empeoramiento de la capacidad de separación de la suciedad, lo que ha de atribuirse no en último lugar a reacciones químicas iniciadas, que pueden consistir por ejemplo en la polimerización de determinados colorantes contenidos en las suciedades.

Los problemas de este tipo aparecen en particular en suciedades que contienen colorantes que pueden polimerizarse. En el caso de las sustancias que pueden polimerizarse se trata sobre todo de colorantes polifenólicos, preferentemente de flavonoides, en particular de la clase de las antocianidinas o antocianos. Las suciedades pueden haberse originado en particular mediante productos alimenticios o bebidas que contienen correspondientes colorantes. En el caso de las suciedades puede tratarse en particular de manchas de frutas o verduras o también de manchas de vino tinto que contienen en particular colorantes polifenólicos, sobre todo aquéllos de la clase de las antocianidinas o antocianos.

30 Por la solicitud de patente internacional WO 2011/023716 A1 se conoce por ejemplo el uso de ésteres de ácido gálico tal como galato de propilo en agentes de lavado y de limpieza para la separación mejorada de suciedades, que contienen sustancias que pueden polimerizarse.

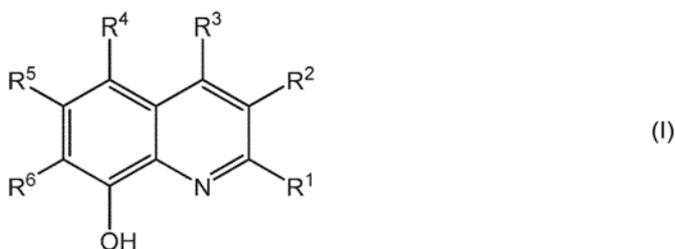
La solicitud de patente europea EP 0 132 765 A1 divulga agentes de limpieza para metal que contienen, además de tensoactivo no iónico y/o aniónico y aminocarboxilatos, compuestos con un anillo de cinco miembros, que presenta 1 átomo de N y 1 átomo de S o 3 átomos de S, o un derivado de hidroxiquinolina.

La solicitud de patente americana US 2002/011584 A1 divulga agentes de lavado para material textil líquidos acuosos que contienen eventualmente 8-hidroxi-5-sulfoquinolinas.

El uso de 4-piridinonas sustituidas en el átomo de N dado el caso con grupos orgánicos, tal como el grupo metilo, etilo, propilo, fenilo, naftilo o carboxietilo, para la separación de suciedades de materiales textiles se conoce por la solicitud de patente internacional WO 2007/042140 A2.

45 Sorprendentemente se encontró ahora que mediante el uso de ácidos 8-hidroxi-5-sulfoquinolinas puede mejorarse claramente la potencia de lavado o de limpieza del agente de lavado o de limpieza en particular en relación a suciedades que pueden blanquearse.

Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de compuestos de fórmula general (I),



55 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o SO₃X con la condición de que al menos 1 de los restos mencionados R¹ a R⁶ no sea hidrógeno, y X representa hidrógeno, un metal alcalino o amonio, en agentes de lavado para material textil líquidos, que contienen sustancias soporte y no contienen agentes blanqueadores oxidantes, para la mejora de la potencia de lavado o de limpieza frente a suciedades que pueden blanquearse.

Las suciedades que pueden blanquearse contienen habitualmente sustancias que pueden polimerizarse, en particular colorantes que pueden polimerizarse, tratándose en el caso de los colorantes que pueden polimerizarse preferentemente de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, sobre todo de antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos. Además de la separación de suciedades en los colores verde, amarillo, rojo o azul se tiene en consideración también aquella de suciedades en colores intermedios, en particular violeta, lila, marrón, color púrpura o rosa, y también de suciedades que presentan una tonalidad verde, amarilla, roja, violeta, de color lila, marrón, de color púrpura, de color rosa o azul, sin que estén constituidas esencialmente incluso de manera completa por este color. Los colores mencionados pueden ser en particular también en cada caso claros u oscuros. A este respecto se trata preferentemente de suciedades, en particular de manchas de hierba, frutas o verduras, en particular también de suciedades mediante productos alimenticios, tal como especias, salsas, chutneys, currys, purés y mermeladas, o bebidas, tal como café, té, vinos y zumos, que contienen correspondientes colorantes verdes, amarillos, rojos, violetas, de color lila, marrones, de color púrpura, de color rosa y/o azules.

Las suciedades que van a separarse de acuerdo con la invención pueden estar originadas en particular mediante cereza, guinda, uva, manzana, granada, aronia, ciruela, espino falso, açai, kiwi, mango, hierba o bayas, en particular mediante grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos encarnados, fresas o mirtilos, mediante café, té, col roja, naranja encarnada, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha roja, espinaca, pimiento, patata de carne roja o de carne azul o cebolla roja.

En los compuestos de fórmula general (I) están contenidos preferente de 1 a 4, en particular de 1 a 2 sustituyentes SO_3X . Preferentemente es R^4 un sustituyente SO_3X . Los metales alcalinos preferentes para X son sodio y potasio y sus mezclas. Entre los iones amonio para X están además de NH_4^+ también grupos amonio que llevan en total de 1 a 4 grupos alquilo C_{1-12} y/o grupos hidroxialquilo C_{2-5} .

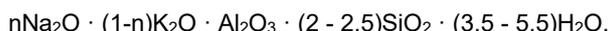
El uso de acuerdo con la invención del compuesto de fórmula general (I) se realiza en agentes de lavado preferentemente debido a que éste se usa en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,05 % en peso al 5 % en peso, refiriéndose en este caso y a continuación las indicaciones de “% en peso” en cada caso al peso de todo el agente de lavado. Otro objeto de la invención es por tanto un agente de lavado para material textil líquido, que no contiene agentes blanqueadores oxidantes, que contiene sustancias soporte y un compuesto de fórmula general (I) en una cantidad de preferentemente el 0,01 % en peso al 10 % en peso, en particular del 0,05 % en peso al 5 % en peso, aplicándose las formas de realización preferentes descritas anteriormente o a continuación también para este objeto de la invención. Un agente de este tipo se usa en procedimientos de lavado habituales que van a realizarse a máquina o manualmente, en los que se expone la colada sucia a un baño acuoso que contiene el agente con el objetivo de separar la suciedad de la superficie textil.

Por la característica de que el agente de lavado no contiene agentes blanqueadores oxidantes ha de entenderse que el agente no contiene agentes blanqueadores oxidantes en sentido estricto, entre los que pueden incluirse hipocloritos, peróxido de hidrógeno o sustancias que proporcionan peróxido de hidrógeno y peroxoácidos, preferentemente éste no presenta activadores de blanqueo y/o catalizadores de blanqueo.

Los agentes de lavado pueden contener además del principio activo esencial de la invención, otras partes constituyentes habituales de agentes de lavado para material textil, en particular seleccionadas del grupo de los tensioactivos así como preferentemente de los polímeros, enzimas, coadyuvantes de disgregación, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.

A las sustancias soporte pertenecen en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y -donde no existan prejuicios ecológicos contra su uso- también los fosfatos.

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



La zeolita puede usarse a este respecto tanto como sustancia soporte en un material compuesto granular, como también puede usarse para dar un tipo de “polvo” de una mezcla granular, preferentemente de una mezcla que va a prensarse, usándose habitualmente los dos modos para la incorporación de la zeolita en la mezcla previa. Las zeolitas pueden presentar un tamaño de partícula promedio inferior a 10 μm (distribución de volumen; procedimiento de medición: contador Coulter) y pueden contener preferentemente del 18 % al 22 % en peso, en particular del 20 % al 22 % en peso de agua unida.

Pueden usarse también silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, prefiriéndose especialmente

valores de x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con los nombres comerciales Na-SKS. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatita).

Se prefieren silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en los que x representa 2. En particular se prefieren tanto β -disilicatos como δ -disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ así como además sobre todo Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemita), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), en particular sin embargo Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Los agentes de lavado o de limpieza contienen preferentemente una proporción en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 0,1 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 15 % en peso y en particular del 0,4 % en peso al 10 % en peso.

Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de disolución en comparación con silicatos de sodio amorfos convencionales puede producirse a este respecto de manera distinta, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, preparación de mezcla, compactación/compresión o mediante sobresecado. Se entiende por el término "amorfo" que los silicatos no proporcionen, en experimentos de difracción de rayos X, reflejos de rayos X agudos, tal como son típicos de sustancias cristalinas, sino que se producen en todo caso uno o varios máximos de radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grados del ángulo de difracción.

Como alternativa o en combinación con los silicatos de sodio amorfos mencionados anteriormente pueden usarse silicatos amorfos a rayos X, cuyas partículas de silicato en experimentos de difracción de electrones proporcionan máximos de difracción borrosos o incluso nítidos. Esto ha de interpretarse de modo que los productos presenten zonas microcristalinas de decenas a algunos cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta como máximo 50 nm y en particular de hasta como máximo 20 nm. Los silicatos amorfos a los rayos X de este tipo presentan igualmente un retardo de la solución con respecto a los vidrios solubles convencionales. En particular se prefieren silicatos amorfos comprimidos/compactados, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos a los rayos X sobresecados.

Este (estos) silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente silicatos alcalinos cristalinos o amorfos, están contenidos, cuando están presentes, en agentes de lavado o de limpieza en cantidades del 3 % en peso al 60 % en peso, preferentemente del 8 % en peso al 50 % en peso y en particular del 20 % en peso al 40 % en peso.

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

Los fosfatos de metal alcalino es a este respecto la designación sumarial para las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden distinguirse ácidos metafosfóricos $(\text{HPO}_3)_n$ 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 la deposición de cal sobre partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además a la potencia de limpieza. Los fosfatos especialmente importantes de manera técnica son el trifosfato de pentasodio, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato de pentapotasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio). Preferentemente se usan además los tripolifosfatos de sodio y potasio. Si se usan fosfatos en agentes de lavado o de limpieza, entonces los agentes preferentes contienen este (estos) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o pentapotasio (tripolifosfato de sodio o potasio), en cantidades del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 15 % al 75 % en peso y en particular del 20 % al 70 % en peso.

Además pueden usarse vehículos alcalinos. Como vehículos alcalinos valen por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los mencionados silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos y mezclas de las sustancias mencionadas previamente, pudiéndose usar preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. De manera especialmente preferente puede ser un sistema de ayudante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química, en comparación con otras sustancias ayudantes, con las otras sustancias constitutivas de agentes de lavado o de limpieza, se usan los hidróxidos de metal alcalino habitualmente sólo en cantidades bajas, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Se prefieren especialmente agentes que contienen con respecto a su peso total menos del 0,5 % en peso y en particular no contienen hidróxidos de metal alcalino. Se prefiere el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 % al 50 % en peso,

preferentemente del 5 % al 40 % en peso y en particular del 7,5 % al 30 % en peso.

Como ayudantes orgánicos pueden mencionarse en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas así como fosfonatos. Son útiles por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma del ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo son éstos ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Los ácidos libres tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de agentes de lavado o de limpieza. En particular pueden mencionarse según esto ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de estos. Como sustancias soporte son adecuados además policarboxilatos poliméricos, éstos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquéllos con una masa molecular relativa de 500 g/mol a 70.000 g/mol. Son adecuados en particular poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 g/mol a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior pueden preferirse de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 g/mol a 10.000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 g/mol a 5000 g/mol. Son adecuados además policarboxilatos copoliméricos, en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % en peso al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % en peso al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a ácidos libres, asciende en general a de 2000 g/mol a 70.000 g/mol, preferentemente de 20.000 g/mol a 50.000 g/mol y en particular de 30.000 g/mol a 40.000 g/mol. Para la mejora de la solubilidad en agua pueden contener los polímeros como monómeros también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metililsulfónico. Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden usarse como sólido o en solución acuosa. El contenido de los agentes de lavado o de limpieza en policarboxilatos (co-)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 % en peso al 20 % en peso y en particular a del 3 % en peso al 10 % en peso.

En particular se prefieren también polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquéllas que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o aquéllas que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Otros copolímeros preferentes son aquéllos que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo. Igualmente pueden mencionarse como otras sustancias ayudantes preferentes ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) y/o sus sales.

Otra clase de sustancias con propiedades de ayudante la representan los fosfonatos. A este respecto se trata de las sales de en particular ácidos hidroxialcano- o aminoalcanofosfónicos. Entre los ácidos hidroxialcanofosfónicos es especialmente importante el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP). Éste se usa en particular como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina. Como ácidos aminoalcanofosfónicos se tienen en cuenta en particular ácido etilendiamintetrametilenfosfónico (EDTMP), ácido dietilentriaminpentametilenfosfónico (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan en particular en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Pueden usarse también mezclas de los fosfonatos mencionados como ayudantes orgánicos. En particular los aminoalcanofosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión de metales pesados.

Otras sustancias ayudantes adecuadas son poliacetales, que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliols carboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de ácidos poliols carboxílicos como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias ayudantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo catalizados con ácido o enzima. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares promedio en el intervalo de 400 g/mol a 500.000 g/mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, siendo DE una medida útil para la acción reductora de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un DE de 100. Son útiles tanto maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabe de glucosa seco con un DE entre 20 y 37 como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares más altas en el intervalo de 2000 g/mol a 30.000 g/mol. En el caso de los derivados oxidados de dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes de oxidación que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido para dar una función ácido carboxílico.

También oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente etilendiamindisuccinato, son otros co-

ayudantes adecuados. A este respecto se usa etilendiamin-N,N'-disuccinato (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también glicerindisuccinatos y glicerintrisuccinatos. Las cantidades de uso adecuadas en el caso más deseado se encuentran en formulaciones que contienen zeolita y/o que contienen silicato en del 3 % en peso al 15 % en peso.

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

10 Además pueden usarse todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos, como sustancias soporte.

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

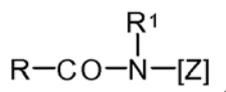
15 Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Con especial preferencia contienen los agentes de lavado o de limpieza tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente
20 ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcohol C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como
25 mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (*narrow range ethoxylates*, NRE).

30 Como alternativa o adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. Además pueden usarse como otros tensioactivos no iónicos también alquiglicósidos de fórmula general RO(G)_x, en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo
35 en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

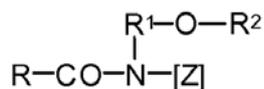
40 Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente, que se usan o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

45 También pueden usarse tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

50 Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxisgrasos de fórmula



55 en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxisalquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos pertenecen
60 también compuestos de fórmula



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R² representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C₁₋₄ o restos fenilo y [Z] representa un resto polihidroalquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos. [Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse en las deseadas amidas de ácidos polihidrograsos mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

En agentes de limpieza se prefieren especialmente tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de manera especialmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados de manera mixta y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE-OA-OE o de los tensioactivos no iónicos de OP/OA/OP, especialmente de los tensioactivos no iónicos de OP/OE/OP. Tales tensioactivos no iónicos de OP/OE/OP se caracterizan por buen control de formación de espuma.

Como tensioactivos aniónicos se usan por ejemplo aquéllos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en consideración a este respecto preferentemente alquil(C₉₋₁₃)bencenosulfonatos, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈ por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente son adecuados también los ésteres de ácidos α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos α-sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo hidrogenados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos ha de entenderse los monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferentes son a este respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C_{12-C18}, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C_{10-C20} y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, preparado en base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Debido a intereses técnicos de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C_{12-C16} y los sulfatos de alquilo C_{12-C15} así como los sulfatos de alquilo C_{14-C15}.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇₋₂₁ de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉₋₁₁ ramificados con 2-metilo con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ con 1 a 4 OE. Éstos se usan en agentes de limpieza, debido a su alto comportamiento de formación de espuma, sólo en cantidades relativamente bajas, por ejemplo en cantidades del 1 % en peso al 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se designan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso C₈₋₁₈ o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que representan tensioactivos no iónicos considerados aparte. A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

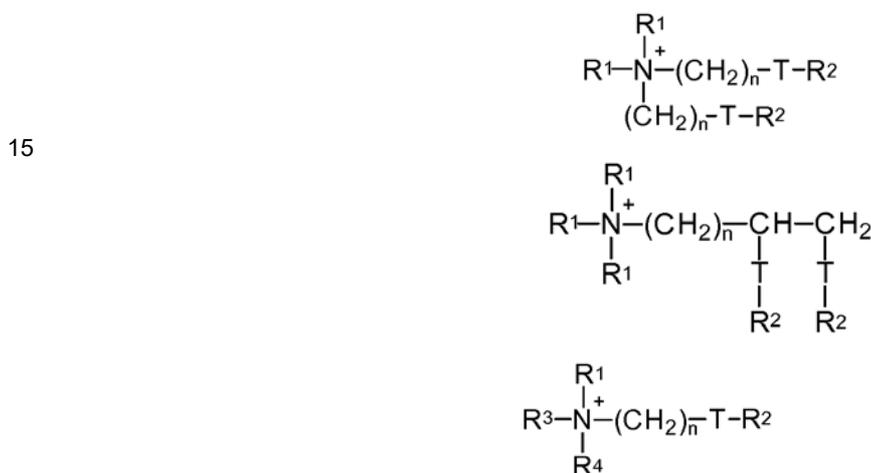
Como otros tensioactivos aniónicos se tienen en consideración en particular jabones. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico,

ácido erúxico hidrogenado y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo.

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

10 En lugar de los tensioactivos mencionados o en unión con ellos pueden usarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

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



20 en las que cada grupo R¹ independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo C₁₋₆, alqueno C₁₋₆ o hidroxialquilo C₁₋₆; cada grupo R² independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo C₈₋₂₈ o alqueno C₈₋₂₈; R³ = R¹ o (CH₂)_nT-R²; R⁴ = R¹ o R² o (CH₂)_nT-R²; T = -CH₂-, -O-CO- o -CO-O- y n es un número entero de 0 a 5.

25 Para el cuidado de los materiales textiles y para la mejora de las propiedades del material textil tal como un "tacto" más suave (avivado) y carga electrostática reducida (elevada comodidad en la puesta) pueden usarse compuestos suavizantes para materiales textiles. Los principios activos de estas formulaciones son compuestos de amonio cuaternarios con dos restos hidrófobos, tal como por ejemplo el cloruro de diesterarildimetilamonio, que sin embargo, debido a su biodegradabilidad insuficiente, se sustituye cada vez más por compuestos de amonio cuaternarios, que contienen en sus restos hidrófobos grupos éster como sitios de ruptura teórica para la biodegradación.

30 Los "esterquats" de este tipo con biodegradabilidad mejorada pueden obtenerse, por ejemplo, debido a que se esterifican mezclas de metildietanolamina y/o trietanolamina con ácidos grasos y los productos de reacción se cuaternizan a continuación de manera en sí conocida con agentes de alquilación. Como apresto es adecuado además dimetiloletilenurea.

35 Para el aumento de la potencia de agentes de lavado o de limpieza pueden usarse enzimas. A éstas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en agentes de lavado y de limpieza, que se usan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1 x 10⁻⁶ al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.

45 Entre las proteasas se prefieren aquéllas del tipo subtilisina. Ejemplos de esto son la subtilisina BPN' y Carlsberg así como sus formas posteriormente desarrolladas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asignarse a las subtilasas, sin embargo ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

50 Ejemplos de amilasas que pueden usarse son las α-amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos posteriores de las amilasas mencionadas anteriormente mejorados para su uso en agentes de lavado y de limpieza. Además han de destacarse para este fin las α-amilasas de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-gluconotransferasa (CGTasa) de *B.*

agaradherens (DSM 9948).

Pueden usarse lipasas o cutinasas, debido a sus actividades de escisión de triglicéridos. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o desarrolladas posteriormente a partir de ésta, en particular aquéllas con el intercambio de aminoácido D96L. Además pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden usarse además lipasas y/o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además pueden usarse enzimas que se engloban por el término hemicelulasas. A esto pertenecen por ejemplo mananasas, xantanlianas, pectinlianas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatlianas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

Para el aumento de la acción blanqueadora pueden usarse en el caso más deseado oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-peroxidasas, cloro-peroxidasas, bromo-peroxidasas, lignina-peroxidasas, glucosa-peroxidasas o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden de manera adicional compuestos preferentemente orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar la actividad de las respectivas oxidorreductasas (potenciador) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

Las enzimas pueden usarse en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. A esto pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente a ser posible concentradas, con bajo contenido en agua y/o mezcladas con estabilizadores. Como alternativa pueden encapsularse las enzimas tanto para la forma de dosificación sólida como también para la forma de dosificación líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución de enzima junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquéllas en las que las enzimas están incluidas como en un gel solidificado o en aquéllas del tipo núcleo-cubierta, en el que un núcleo que contiene enzimas está revestido con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas colocadas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por vibración o por rodillos o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes formadores de película poliméricos, tienen bajo contenido en polvo y son estables en almacenamiento debido al revestimiento. Además es posible preparar mezclas de dos o varias enzimas juntas, de modo que un granulado individual presente varias actividades enzimáticas.

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

Como aceites de perfume o sustancias aromáticas pueden usarse compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas, que generan conjuntamente una nota de olor agradable. Tales aceites de perfume pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como son éstas accesibles de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, esencia de limón, esencia de jazmín, esencia de pachuli, esencia de rosas o esencia de Ylang-Ylang. Para que sea perceptible, debe ser volátil una sustancia olorosa, desempeñando un papel importante también la masa molar además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico. Así tienen la mayoría de las sustancias olorosas masas molares de hasta aproximadamente 200 g/mol, mientras que las masas molares de 300 g/mol y superiores a esto representan más bien una excepción. Debido a la distinta volatilidad de las sustancias olorosas se modifica el olor de un perfume o bien sustancia aromática compuestos de varias sustancias olorosas durante la evaporación, dividiéndose las impresiones de olor en "notas de cabeza" (*top note*), "nota de corazón o nota media" (*middle note* o *body*) así como "nota base" (*end note* o *dry out*). Dado que la percepción de olor en gran parte se debe también a la intensidad de olor, está constituida la nota de cabeza de un perfume o sustancia aromática no sólo por compuestos volátiles, mientras que la nota base está constituida en gran parte por sustancias olorosas menos volátiles, es decir adherentes. En la composición de perfumes pueden fijarse sustancias olorosas fácilmente volátiles por ejemplo a determinados fijadores, de manera que se impide su evaporación demasiado rápida. En la siguiente clasificación de las sustancias olorosas en sustancias olorosas "fácilmente volátiles" o "adherentes" no se ha dicho nada por tanto sobre la impresión de olor y sobre si la correspondiente sustancia olorosa se percibe como nota de cabeza o nota de corazón. Las sustancias aromáticas pueden procesarse directamente, sin embargo puede ser también ventajoso aplicar las sustancias aromáticas sobre vehículos, que mediante una liberación de aroma más lenta proporcionan un aroma duradero. Como tales materiales de vehículo han dado buen resultado por ejemplo ciclodextrinas, pudiéndose revestir los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente aún con otros coadyuvantes.

- En la elección del colorante debe prestarse atención a que los colorantes puedan presentar una estabilidad en almacenamiento alta e insensibilidad frente a la luz así como y ninguna afinidad demasiado fuerte frente a superficies textiles y en este caso en particular frente a fibras de plástico. Al mismo tiempo ha de considerarse también que los colorantes puedan presentar distintas estabilidades frente a la oxidación. En general se aplica que los colorantes insolubles en agua sean más estables frente a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y con ellos también de la sensibilidad frente a la oxidación varía la concentración del colorante en los agentes de lavado o de limpieza. En el caso de colorantes muy solubles en agua se seleccionan concentraciones de colorantes típicas en el intervalo de algunos 10^{-2} % en peso al 10^{-3} % en peso. Por el contrario, en el caso de colorantes de pigmentos en particular preferentes debido a su brillo, sin embargo menos solubles en agua se encuentra la concentración adecuada del colorante en agentes de lavado o de limpieza normalmente en algunos 10^{-3} % en peso al 10^{-4} % en peso. Se prefieren colorantes, que pueden destruirse de manera oxidativa en el proceso de lavado así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los denominados tonos azules. Ha resultado ventajoso usar colorantes que sean solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados por ejemplo colorantes aniónicos, por ejemplo colorantes nitrosos aniónicos.
- Adicionalmente a los componentes mencionados hasta ahora pueden contener los agentes de lavado o de limpieza otras sustancias constitutivas que mejoran adicionalmente las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas de estos agentes. Los agentes preferentes contienen una o varias sustancias del grupo de los electrolitos, agentes reguladores de pH, agentes fluorescentes, agentes hidrotropicos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes que impiden el encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes que facilitan el planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento así como absorbedores UV.
- Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede usarse un amplio número de las más diversas sales. Los cationes preferentes son los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferentes son los haluros y sulfatos. Desde el punto de vista de preparación técnica se prefiere el uso de NaCl o MgCl₂ en los agentes de lavado o de limpieza.
- Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado o de limpieza al intervalo deseado puede indicarse el uso de agentes reguladores de pH. En este caso pueden usarse todos los ácidos o bases conocidos, siempre que su uso no se prohíba por motivos de aplicación técnica o ecológicos o por motivos de protección del usuario. Habitualmente, la cantidad de estos agentes reguladores no sobrepasa el 1 % en peso de la formulación total.
- Como inhibidores de formación de espuma se tienen en consideración por ejemplo jabones, aceites, grasas, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados eventualmente sobre materiales de soporte. Como materiales de soporte son adecuadas por ejemplo sales inorgánicas tal como carbonatos o sulfatos, derivados de celulosa o silicatos así como mezclas de los materiales mencionados anteriormente. Los agentes preferentes en el contexto de la presente solicitud contienen parafinas, preferentemente parafinas no ramificadas (n-parafinas) y/o siliconas, preferentemente siliconas poliméricas lineales, que están estructuradas según el esquema (R²SiO)_x y se designan también como aceites de silicona. Estos aceites de silicona representan habitualmente líquidos transparentes, incoloros, neutros, libres de olor, hidrófobos con un peso molecular entre 1000 g/mol y 150.000 g/mol y viscosidades entre 10 mPa·s y 1.000.000 mPa·s.
- Como repelentes a la suciedad, *soil repellents*, se tienen en cuenta los polímeros conocidos por el estado de la técnica del ácido ftálico y/o ácido tereftálico y de sus derivados, en particular polímeros de tereftalato de etileno y/o tereftalato de polietilenglicol o derivados de éstos modificados de manera aniónica y/o no iónica. En particular se prefieren de éstos los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico.
- Los blanqueadores ópticos pueden añadirse en particular a los agentes de lavado para eliminar agrisados y amarilleados de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se fijan en las fibras y producen un aclaramiento y una acción de blanqueo simulada, transformando éstas la radiación ultravioleta invisible en luz de mayor longitud de onda visible, emitiéndose la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol como fluorescencia débilmente azul y con el tono amarillo de la colada agrisada o amarilleada da como resultado el blanco puro. Los compuestos adecuados proceden por ejemplo de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenilos, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinonas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como de los derivados de pireno sustituidos con heterociclos.
- Los inhibidores de agrisado tienen la tarea de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra e impedir así la nueva fijación de la suciedad. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua, que contienen grupos ácidos. Además pueden usarse preparados de almidón solubles, por ejemplo almidón degradado y almidones de aldehído. También puede usarse polivinilpirrolidona. Como inhibidores del agrisado pueden usarse además éteres

de celulosa tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas. Son especialmente adecuados por ejemplo éteres de celulosa no iónicos tal como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una proporción de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, en cada caso con respecto a los éteres de celulosa no iónicos.

Dado que las estructuras planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, ya que las fibras individuales son sensibles a la flexión, doblamiento, prensado y apriete de manera transversal a la dirección de la fibra, pueden usarse agentes antiarrugas sintéticos. 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 han reaccionado en la mayoría de los casos con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

Los procedimientos de fobización e impregnación sirven para el acabado de materiales textiles con sustancias que impiden la deposición de suciedad o facilitan su capacidad de separación por lavado. Los agentes de fobización e impregnación preferentes son ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio y zirconio, silicatos orgánicos, siliconas, ésteres de poli(ácido acrílico) con componente alcohol perfluorado o con compuestos que pueden polimerizarse, acoplados con resto acilo o sulfonilo perfluorado. También pueden estar contenidos agentes antiestáticos. El acabado repelente a la suciedad con agentes de fobización e impregnación se clasifica con frecuencia como un acabado de fácil cuidado. La introducción de los agentes de impregnación en forma de soluciones o emulsiones de los respectivos principios activos puede facilitarse mediante adición de agentes humectantes que reducen la tensión superficial. Otro campo de uso de agentes de fobización e impregnación es el acabado repelente al agua de productos textiles, tiendas de campaña, lonas, cuero etc., en el que a diferencia de la impermeabilización, los poros de tejido no se cierran, por tanto la materia permanece transpirable (hidrofobización). Los agentes de hidrofobización usados para la hidrofobización recubren materiales textiles, cuero, papel, madera etc. con una capa muy delgada de grupos hidrófobos, tal como cadenas de alquilo más largas o grupos siloxano. Los agentes de hidrofobización adecuados son por ejemplo parafinas, ceras, jabones metálicos etc. con adiciones de sales de aluminio o zirconio, compuestos de amonio cuaternarios con restos alquilo de cadena larga, derivados de urea, resinas de melamina modificadas con ácido graso, sales de complejo de cromo, siliconas, compuestos orgánicos de estaño y glutardialdehído así como compuestos perfluorados. Los materiales hidrofobizados no tienen un tacto grasiento; sin embargo hacen resbalar – de manera similar a sustancias engrasadas – gotas de agua en éstos, sin humedecerse. Así, por ejemplo, los materiales textiles impregnados con silicona tienen un tacto suave y son repelentes al agua y a la suciedad; pueden separarse más fácilmente manchas de tinta, vino, zumos de fruta y similares.

Para la lucha contra microorganismos pueden usarse principios activos antimicrobianos. Según esto, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción se diferencia entre agentes bacteriostáticos y bactericidas, agentes fungistáticos y fungicidas etc. Las sustancias de estos grupos son por ejemplo cloruros de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halofenoles y acetato de fenolmercurio, pudiéndose prescindir también completamente de estos compuestos.

Para impedir modificaciones indeseadas en los agentes de lavado y/o en los materiales textiles tratados, originadas mediante la acción de oxígeno del aire y otros procesos oxidativos, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen por ejemplo fenoles sustituidos, hidroquinonas, brenzcatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos orgánicos.

Un aumento de la comodidad puede resultar del uso adicional de agentes antiestáticos. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad de superficie y permiten con ello un flujo mejorado de las cargas formadas. Los agentes antiestáticos externos son por regla general sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófobo y proporcionan a las superficies una película más o menos higroscópica. Estos agentes antiestáticos en la mayoría de los casos tensioactivos pueden subdividirse en agentes antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo). Los cloruros de lauril-(o estearil-)dimetilbencilamonio son adecuados igualmente como agentes antiestáticos para materiales textiles y como aditivo a agentes de lavado, obteniéndose adicionalmente un efecto de avivado.

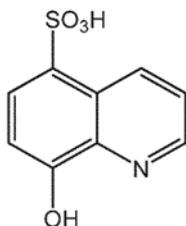
Para la mejora de la capacidad de absorción de agua, de la nueva humectabilidad de los materiales textiles tratados y para la facilitación del planchado de los materiales textiles tratados pueden usarse en los agentes de lavado para material textil derivados de silicona. Éstos mejoran adicionalmente el comportamiento de enjuagado de los agentes de lavado o de limpieza mediante sus propiedades inhibitorias de formación de espuma. Los derivados de silicona preferentes son por ejemplo polidialquilsiloxanos o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferentes son polidimetilsiloxanos que eventualmente pueden derivatizarse y entonces tienen funcionalidad amino o están cuaternizados o presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Otras siliconas preferentes son los polisiloxanos modificados con poli(óxido de alquilen), o sea polisiloxanos, que presentan por ejemplo polietilenglicoles, así como los dimetilpolisiloxanos modificados con poli(óxido de alquilen).

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

Los hidrolizados de proteína son otras sustancias activas adecuadas debido a su acción de cuidado de las fibras. Los hidrolizados de proteína son mezclas de productos que se obtienen mediante degradación catalizada de manera ácida, básica o enzimática de proteínas. Pueden usarse hidrolizados de proteína tanto de origen vegetal como también animal. Los hidrolizados de proteína animales son por ejemplo hidrolizados de proteína de elastina, colágeno, queratina, de proteína de seda y lactoproteína, que pueden encontrarse también en forma de sales. Se prefiere el uso de hidrolizados de proteína de origen vegetal, por ejemplo hidrolizado de proteína de soja, de almendra, de arroz, de guisante, de patata y de trigo. Aunque se prefiere el uso de los hidrolizados de proteína como tales, pueden usarse en este punto eventualmente también mezclas de aminoácidos obtenidos de otra manera o aminoácidos individuales tal como por ejemplo arginina, lisina, histidina o ácido piroglutámico. Igualmente es posible el uso de derivados de los hidrolizados de proteína, por ejemplo en forma de sus productos de condensación de ácidos grasos.

Ejemplos

Se realizaron ensayos de lavado a 40 °C con las suciedades normalizadas indicadas en la tabla 1 sobre algodón usando un agente de lavado líquido V1 libre de agentes blanqueadores (dosificación 69 g en 17 l de agua de 16 ° dH) y una mezcla M1 de agente de lavado V1 y ácido 8-hidroxi-5-quinolinsulfónico (compuesto A)



A

(dosificación 69 g de V1 y 1 g de A en 17 l de agua de 16 ° dH). Tras el secado de los trapos de algodón se determinó su claridad con ayuda de la medición de distancia de color de acuerdo con los valores $L^*a^*b^*$ y el valor Y calculado a partir de esto como medida de la claridad. La tabla 1 muestra las diferencias de los valores diferenciales dY, que resultaron de la diferencia Y (tras el lavado) - Y (antes el lavado) entre M1 y V1.

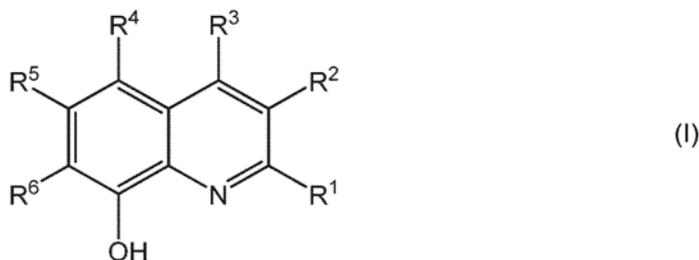
Tabla 1: Diferencias del valor diferencial de claridad

Suciedad	M1
vino tinto	2,6
hierba	2,5
aliño de ensaladas	2,7
zum de grosellas negras	3,1
zum de arándanos	4,9

Los valores diferenciales de claridad con el uso de la sustancia esencial de la invención eran significativamente más grandes que aquéllos que resultan con el uso del agente de lavado comparativo libre de la sustancia, lo que corresponde a un grado de blancura más alto y por consiguiente una separación de manchas mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de fórmula general (I),



5

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o SO₃X con la condición de que al menos 1 de los restos mencionados R¹ a R⁶ no sea hidrógeno, y X representa hidrógeno, un metal alcalino o amonio,

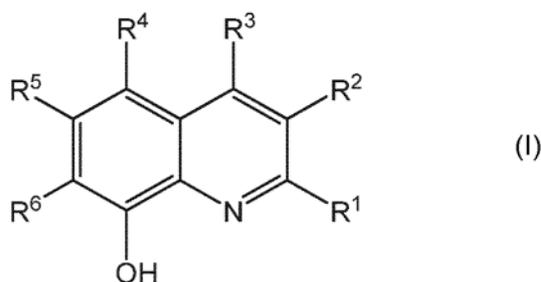
10 en agentes de lavado para material textil líquidos, que contienen sustancias soporte y no contienen agentes blanqueadores oxidantes, para la mejora de la potencia de lavado o de limpieza frente a suciedades que pueden blanquearse.

15 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que las suciedades contienen sustancias que pueden polimerizarse, seleccionadas de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, sobre todo de colorantes de la clase de las antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos.

20 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la potencia de lavado o de limpieza mejorada consiste en una separación mejorada de suciedades de color verde, amarillo, rojo, azul, violeta, lila, marrón, púrpura o rosa, en particular de manchas de hierba, frutas o verduras, en particular de suciedades mediante productos alimenticios, tal como especias, salsas, chutneys, currys, purés y mermeladas, o bebidas, tal como café, té, vinos y zumos, que contienen correspondientes colorantes verdes, amarillos, rojos, violetas, de color lila, marrones, de color púrpura, de color rosa y/o azules.

25 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las suciedades se seleccionan de suciedades mediante cereza, guinda, uva, manzana, granada, aronia, ciruela, espino falso, açai, kiwi, mango, hierba o bayas, en particular mediante grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos encarnados, fresas o mirtilos, mediante café, té, col roja, naranja encarnada, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha roja, espinaca, pimienta, patata de carne roja o de carne azul o cebolla roja.

30 5. Agente de lavado para material textil líquido, que no contiene agentes blanqueadores oxidantes, que contiene sustancias soporte y un compuesto de fórmula general (I),



35

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o SO₃X con la condición de que al menos 1 de los restos mencionados R¹ a R⁶ no sea hidrógeno, y X representa hidrógeno, un metal alcalino o amonio.

40 6. Agente según la reivindicación 5, caracterizado por que éste contiene del 0,01 % en peso al 10 % en peso, en particular del 0,05 % en peso al 5 % en peso de un compuesto de fórmula general (I).

45 7. Agente según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que éste contiene además del compuesto de fórmula general (I) otras partes constituyentes de agentes de lavado para material textil, seleccionadas del grupo de los tensioactivos.

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4 o agente según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que en los compuestos de fórmula general (I) están contenidos de 1 a 4, en particular de 1 a 2 sustituyentes SO₃X.

9. Uso o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el compuesto según la fórmula I R⁴ es un sustituyente SO₃X.