

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 450**

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/077130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14809412 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3083921**

54 Título: **Agente de lavado y de limpieza**

30 Prioridad:

16.12.2013 DE 102013226003

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

25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KROPF, CHRISTIAN;
BODE, NICOLE;
GERKE, THOMAS;
UMBREIT, CHRISTIAN y
AUST, SYLVIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 744 450 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

5 La presente invención se refiere al uso de determinados bis-piranonilmetanos en agentes de lavado y de limpieza para mejorar el rendimiento de lavado o de limpieza.

Mientras que la formulación de agentes de lavado y de limpieza en polvo, que contienen blanqueantes hoy en día ya no causan ningún problema, la formulación sea de agentes de lavado y de limpieza líquidos, que contienen blanqueantes, estables, sigue siendo un problema. Debido a la ausencia habitual del blanqueante en agentes de lavado y de limpieza, tales manchas, que normalmente se eliminan, en particular, debido a los blanqueantes contenidos, se eliminan, en consecuencia, a menudo solo de manera insuficiente. Un problema similar existe también para los agentes de lavado para color sin blanqueante, en los que se omite el blanqueante, para proteger los colores en el material textil y evitar su decoloración. En ausencia de blanqueantes, es agravante que, en lugar de eliminar las denominadas manchas blanqueables, que normalmente se eliminan al menos parcialmente por el blanqueante de base peroxigenada, por el contrario, debido al proceso de lavado, incluso se produce con frecuencia una intensificación y/o empeoramiento de la capacidad de eliminación de la suciedad, lo que, no menos importante, podría atribuirse a reacciones químicas iniciadas, que pueden consistir, por ejemplo, en la polimerización de determinados colorantes contenidos en las manchas.

Tales problemas aparecen, en particular, en manchas que contienen sustancias polimerizables. En el caso de las sustancias polimerizables se trata principalmente de colorantes polifenólicos, preferentemente de flavonoides, en particular de la clase de antocianidinas o antocianos. Las manchas pueden haber sido causadas en particular por productos alimenticios o bebidas, que contienen colorantes correspondientes. En el caso de las manchas puede tratarse, en particular, de manchas de frutas o verduras o también manchas de vino tinto, que contienen, en particular, colorantes polifenólicos, principalmente aquellos de la clase de las antocianidinas o antocianos.

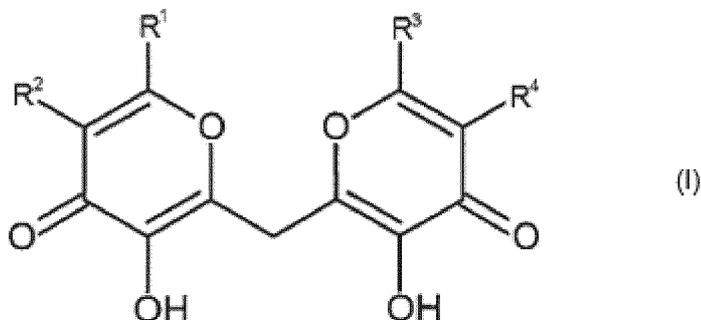
Por la solicitud de patente internacional WO 2011/023716 A1 se conoce, por ejemplo, el uso de ésteres de ácido gálico, tales como galato de propilo, en agentes de lavado y de limpieza para una mejor eliminación de manchas, que contienen sustancias polimerizables.

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

El dímero del ácido kójico y su propiedad complejante para el hierro se describió por R.C. Fox y PDTaylor en Bioorganic & Medicinal Chem. Lett. 8 (1998), 443-446. En el documento US 2012/0260433 se describen catalizadores de blanqueo de metal con ácido kójico como ligando en agentes de limpieza y en el documento DE 4231465 se describen ésteres de ácido kójico como activadores del blanqueo.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que al usar el dímero de ácido kójico y bis-piranonilmetanos análogos, el rendimiento de lavado o de limpieza del agente de lavado o de limpieza, en particular con respecto a las manchas blanqueables, puede mejorarse notablemente.

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



en la que R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, (CH₂)_nOR⁵, (CH₂)_nCOOR⁶, (CH₂)_nCONR⁷R⁸ o SO₃H, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, y n representa número de 0 a 6, donde las cadenas de los restos alquilo pueden estar interrumpidas también dado el caso con heteroátomos tales como O, N o S, y/o los restos alquilo pueden estar dado el caso también sustituidos con hidroxilo y/o amino, en agentes de lavado o de limpieza para mejorar el rendimiento de lavado o de limpieza contra manchas blanqueables.

55

Las manchas blanqueables contienen habitualmente sustancias polimerizables, en particular colorantes polimerizables, tratándose, en el caso de los colorantes polimerizables preferentemente de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, principalmente de antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos. Además de la eliminación de manchas en los colores verde, amarillo, rojo o azul también proviene de la suciedad en colores intermedios, en particular violeta, lila, marrón, púrpura o rosa, y también de manchas, que presentan un tono verde, amarillo, rojo, violeta, lila, marrón, púrpura, rosa o azul, sin consistir esencialmente en sí completamente en este color. Los colores mencionados también pueden en particular, en cada caso, claros u oscuros. En este sentido se trata preferentemente de manchas, en particular de manchas de hierba, frutas o verdura, en particular también de manchas por productos alimenticios, tales como, por ejemplo, especias, salsas, chutneys, curris, purés y mermeladas, o bebidas, tales como, por ejemplo, café, té, vinos y zumos, que contienen colorantes verdes, amarillos, rojos, violetas, lilas, marrones, púrpuras, rosas y/o azules correspondientes.

Las manchas a eliminar de acuerdo con la invención pueden ser causadas, en particular, por cereza, guinda, uva, manzana, granada, aronia, ciruela, espinillo amarillo, azaí, kiwi, mango, hierba, o bayas, principalmente, por grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos rosados, fresas o arándanos, por café, té, col lombarda, naranja de sangre, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha, espinaca, pimientos, patatas rojas o azules, o cebolla roja.

Los compuestos de fórmula general (I) pueden prepararse en analogía al procedimiento descrito en Bioorganic & Medicinal Chem. Lett. 8 (1998), 443-446. En los compuestos de fórmula general (I), R¹ y R³ y/o R² y R⁴ son preferentemente iguales. R¹ y/o R³ es preferentemente hidrógeno. R² y/o R⁴ es preferentemente CH₂OH o CH₂CH₂COOH.

El uso de acuerdo con la invención del compuesto de fórmula general (I) tiene lugar en agentes de lavado o de limpieza preferentemente por que se emplean en una cantidad del 0,001 % en peso al 20 % en peso, en particular en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, haciéndose referencia en este caso y en lo sucesivo a los datos de "% en peso", en cada caso, al peso de todo el agente de lavado o de limpieza. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un agente de lavado o de limpieza, que contiene tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros así como un compuesto de fórmula general (I) en una cantidad de preferentemente el 0,001 % en peso al 20% en peso, en particular del 0,01 % en peso al 10% en peso, aplicándose las formas de realización preferidas descritas anteriormente o a continuación también para este objeto de la invención. Tal agente se emplea en procedimientos de lavado o de limpieza que se realizan a máquina o a mano habituales, en los que la ropa sucia o una superficie dura sucia se expone a un baño acuoso que contiene el agente con el fin de eliminar la mancha de la superficie textil o dura.

El agente de lavado o de limpieza puede estar presente en cualquier forma de presentación establecida en el estado de la técnica y/o cualquier forma de presentación conveniente. Entre estas figuran, por ejemplo, formas de presentación sólidas, en polvo, líquidas, gelatinosas o pastosas, dado el caso también que se componen de varias fases; además, pertenecen a estas, por ejemplo: extruidos, granulados, pastillas o bolsas, tanto a granel como envasadas en porciones.

El uso de acuerdo con la invención tiene lugar en este sentido, en una forma de realización preferida, en un agente de lavado y de limpieza, que no contiene ningún blanqueante oxidativo. Con esto se quiere decir que el agente no contiene ningún blanqueante oxidativo en sentido estricto, al que pertenecen hipocloritos, peróxido de hidrógeno o sustancias que proporcionan peróxido de hidrógeno y peroxoácidos; preferentemente, tampoco presenta activadores del blanqueo y/o catalizadores del blanqueo.

En el caso del agente de lavado se trata, en una forma de realización especialmente preferida, de un agente de lavado para material textil líquido.

En el caso del agente de lavado se trata, en una forma de realización especialmente preferida adicional, de un agente de lavado para color en polvo o líquido, es decir, un agente de lavado para material textil para materiales textiles de color.

Los agentes de lavado y de limpieza pueden contener, además del principio activo esencial para la invención, otros componentes de agentes de lavado y de limpieza, en particular, agentes de lavado para material textil, en particular seleccionados del grupo de sustancias de soporte y tensioactivos, así como preferentemente de los polímeros, enzimas, agentes auxiliares de disgregación, sustancias aromáticas y portadores de perfume.

Entre las sustancias de soporte figuran, en particular, las zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y, si no hay prejuicios ecológicos contra su uso, también los fosfatos.

La zeolita cristalina fina, sintética, que contiene agua unida, es preferentemente zeolita A y/o zeolita P. La zeolita P es, por ejemplo, zeolita MAP® (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo, también son adecuadas zeolita X así como mezclas de zeolita A, X y/o P. Disponibles comercialmente y utilizable para en el marco de la presente invención es, por ejemplo, también un cocristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente el 80 % en peso de zeolita X), que puede describirse por la fórmula

$n \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 2,5) \text{ SiO}_2 \cdot (3,5 - 5,5) \text{ H}_2\text{O}$.

5 La zeolita puede emplearse, a este respecto, tanto como una sustancia de soporte en un compuesto granular, como para una especie de "pulverización" de una mezcla granular, preferentemente de una mezcla a comprimir, usándose habitualmente ambas formas para incorporar la zeolita en la premezcla. Las zeolitas pueden presentar un tamaño de partícula medio de menos de 10 μm (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y preferentemente contienen del 18 % en peso al 22 % en peso, en particular del 20 % en peso al 22 % en peso de agua unida.

10 Pueden emplearse también silicatos cristalinos estratificados cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en donde M representa sodio o hidrógeno, x un número del 1,9 al 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y se refiere a número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de la 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 el nombre comercial Na-SKS. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, keniaita),
15 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 la que x representa 2. En particular, se prefieren disilicatos de sodio tanto β como δ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ así como, además, principalmente, 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),
20 Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en particular se prefiere Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Los agentes de lavado o de limpieza contienen preferentemente un porcentaje en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 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.

25 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 preferentemente tiene resolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso de la disolución en comparación con los silicatos de sodio amorfos convencionales se puede lograr de distintas maneras, por ejemplo, por tratamiento de superficie, combinación, compactación/compresión o por secado excesivo. Se entiende que el término "amorfo" significa que los silicatos no producen reflejos de rayos X
30 nítidos en los experimentos de difracción de rayos X, tal como son típicos para sustancias cristalinas, sino, en todo caso, provocan uno o varios máximos de la radiación X dispersa, que presentan un ancho de varios grados del ángulo de difracción.

Alternativamente o en combinación con los silicatos de sodio amorfos mencionados anteriormente, se pueden usar silicatos amorfos en rayos X, cuyas partículas de silicato proporcionan máximos de difracción borrosos o incluso nítidos en experimentos de difracción de electrones. Esto debe interpretarse en el sentido de que los productos presentan regiones microcristalinas del tamaño de diez a unos pocos cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta como máximo 50 nm y, en particular, hasta como máximo 20 nm. Tales silicatos amorfos en rayos X también presentan un retraso de disolución en comparación con los vidrios solubles convencionales. En particular, se prefieren silicatos amorfos compactados/comprimidos, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos en rayos X sobresecados.
40

Esto(s) silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos amorfos o cristalinos, 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
45 al 40 % en peso.

También es posible usar los fosfatos generalmente conocidos como sustancias adyuvantes, a menos que deba evitarse dicho uso por razones medioambientales. Entre los muchos fosfatos disponibles comercialmente, los fosfatos de metal alcalino con una preferencia especial por el trifosfato de pentasodio y de pentapotasio (tripolifosfato de sodio y potasio) son los más importantes en la industria de agentes de lavado y de limpieza.
50

Fosfatos de metal alcalino es, a este respecto, la denominación resumida para las sales de metal alcalino (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que puede distinguirse ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 , además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen, a este respecto, varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, impiden depósitos de cal en piezas de máquina o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al rendimiento de limpieza. Son fosfatos especialmente importantes técnicamente 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). Se usan preferentemente además los tripolifosfatos de sodio y potasio. Si se usan fosfatos en agentes de lavado o de limpieza, entonces los agentes preferidos contienen esto(s) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), cantidades del 5 % en peso al 80 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 75 % en peso y en particular del 20 % en peso al 70 % en peso.
60

Además, pueden emplearse portadores alcalinos. Como portadores alcalinos pueden aplicarse, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los denominados silicatos alcalinos, metasilicatos de metal alcalino, y mezclas de las sustancias
65

mencionadas anteriormente, empleándose preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Puede preferirse especialmente un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química con los otros ingredientes de agentes de lavado o de limpieza, en comparación con otras sustancias adyuvantes, los hidróxidos de metal alcalino se emplean habitualmente en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Se prefieren especialmente agentes que, con respecto a su peso total, contienen menos del 0,5 % en peso y, en particular, no contienen hidróxidos de metal alcalino. Se prefiere el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso y en particular del 7,5 % en peso al 30 % en peso.

Como adyuvantes orgánicos cabe mencionarse en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas así como fosfonatos. Pueden usarse, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos los ácidos carboxílicos, que portan más de una función ácido. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre y cuando un uso de este tipo no sea objetable por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres tienen además de su efecto de adyuvante típicamente también la propiedad de un componente acidificante y sirven, por lo tanto, también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave de los agentes de lavado o de limpieza. En particular cabe mencionarse en este caso ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos. Como sustancias de soporte son adecuados, además, policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 g/mol a 70000 g/mol. Son adecuados, en particular, poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 g/mol a 20000 g/mol. A causa de su mayor solubilidad pueden preferirse de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan masas molares de 2000 g/mol a 10000 g/mol, y de manera particularmente preferente de 3000 g/mol a 5000 g/mol que presenta. Además son adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado ser particularmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % en peso al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % en peso al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a ácidos libres, en general asciende a de 2000 g/mol a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 g/mol a 50000 g/mol y en particular de 30000 g/mol a 40000 g/mol. Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros también pueden contener ácidos alilsulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metilsulfónico, como monómero. Los policarboxilatos (co)poliméricos se pueden usar 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 al 10 % en peso.

También se prefieren, en particular, polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo, aquellos que contienen como monómeros sales de ácido acrílico y ácido maleico y alcohol vinílico o derivados del alcohol vinílico o que como monómeros, contienen sales de ácido acrílico y ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Otros copolímeros preferentes son aquellos que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo. Asimismo, como otras sustancias adyuvantes preferidas se mencionan los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente ácidos poliaspárticos y/o sus sales.

Otra clase de sustancias con propiedades adyuvantes son los fosfonatos. A este respecto, se trata, en particular, de las sales de los ácidos hidroxialcano- o aminoalcanofosfónico. Entre los ácidos hidroxialcanofosfónicos tiene especial importancia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP). Se utiliza 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 etilendiaminotetrametilenfosfónico (EDTMP), ácido dietilentriaminopentametenfosfónico (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean en particular en forma de sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo, como sal de hexasodio de EDTMP o como sal de hepta- y octa-sodio de DTPMP. Como mezclas de los fosfonatos mencionados también pueden usarse como adyuvantes orgánicos. En particular, los aminoalcanofosfonatos también tienen una pronunciada capacidad de unión a metales pesados.

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

Otras sustancias adyuvantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo, oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo según procedimientos habituales, por ejemplo, catalizados por ácido o enzima. Preferentemente, se trata de productos de hidrólisis con masas molares medias en el intervalo de 400 g/mol a 500000 g/mol. A este respecto, se prefiere un

polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, donde DE es una medida común del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un DE de 100. Se pueden usar tanto maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa secos con un DE entre 20 y 37 y como las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares superiores en el intervalo de 2000 g/mol a 30000 g/mol. Los derivados oxidados de tales dextrinas son sus productos de reacción con agentes oxidantes, que pueden, oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido para dar la función ácido carboxílico.

También oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina, son otros coadyuvantes adecuados. A este respecto, etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS) se usa preferentemente en forma de sus sales de sodio o magnesio. Además se prefieren en este contexto también disuccinatos de glicerol y trisuccinatos de glicerol. Si se desea, cantidades de uso adecuadas son en particular en formulaciones que contienen zeolita y/o silicato a un 3% en peso a un 15% en peso.

Otros coadyuvantes orgánicos útiles son, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que dado el caso también pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como, como máximo dos grupos ácido.

Además, pueden emplearse todos los compuestos que son capaces de formar complejos con iones alcalinotérreos, como sustancias de soporte.

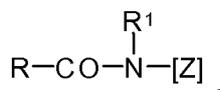
Como tensioactivos no iónicos pueden emplearse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Con particular preferencia, los agentes de lavado o de limpieza contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se utilizan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en 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, son etoxilados de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos 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 los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos, que pueden corresponder a un número entero o un número fraccionario para un producto específico. Los etoxilados de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE).

Como alternativa o además de estos tensioactivos no iónicos, también pueden emplearse 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, como tensioactivos no iónicos adicionales pueden emplearse también alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R es un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo, que representa una unidad glicosídica con 5 a 6 átomos de C, preferentemente glucosa. El grado oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se encuentra preferentemente de 1,2 a 1,4.

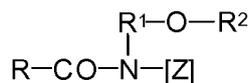
Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados preferentemente, que se emplean o bien como el único tensioactivo no iónico o bien en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

También pueden emplearse tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más que la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de ello.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácido polihidrograso de fórmula



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 polihidroalquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácido polihidrograso se trata de sustancias conocidas que habitualmente pueden obtenerse por aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y la posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Al grupo de amidas de ácido polihidrograso pertenecen también compuestos de fórmula



5 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 oxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, donde se prefieren los restos alquilo C₁₋₄ o 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 este resto. [Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse en las amidas de ácido polihidrograso deseadas mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

15 En los 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 mixtos y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE/OA/OE, o los tensioactivos no iónicos de OP/OA/OP, especialmente los tensioactivos no iónicos de OP/OE/OP particularmente preferidos. Tales tensioactivos no iónicos de OP/OE/OP se caracterizan por un buen control de espuma.

20 Como tensioactivos aniónicos, por ejemplo, se usan los del tipo sulfonato y los sulfatos. A este respecto, como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en cuenta preferentemente alquilbencenosulfonatos C₉₋₁₃. Sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con dobles enlaces terminales o internos mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈, por ejemplo por sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Asimismo, los ésteres de los ácidos α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos α-sulfonados de ácidos de coco, de palmiste o de grasa de sebo hidrogenados.

30 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerol de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerol de ácido graso se entiende los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación por esterificación de un monoglicerol con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerol. Los ésteres de glicerol de ácido graso sulfatados preferidos son a este respecto los productos de sulfonación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

35 Como alquil/alqueniil-sulfatos se prefieren las sales de metal alcalino y en particular las sales de sodio de los hemiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos C_{12-C₁₈}, por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, mirístico, cetílico o estearílico, u oxoalcoholes C_{10-C₂₀} y los hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además, se prefieren alquil/alqueniil-sulfatos de dicha longitud de cadena, que contienen un resto alquilo sintético, de cadena lineal, preparado sobre una base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo al de los compuestos adecuados basados en materias primas oleoquímicas. Por el interés de la tecnología del lavado, resultan preferentes los alquilsulfatos C_{12-C₁₆} y alquilsulfatos C_{12-C₁₅} así como alquilsulfatos C_{14-C₁₅}.

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

50 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que también se conocen como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y los monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcohol graso C₈₋₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferidos contienen un resto de alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que en sí mismos constituyen tensioactivos no iónicos. A este respecto, se prefieren especialmente, a su vez, sulfosuccinatos, cuyos restos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución estrecha de homólogos. Igualmente es también posible, emplear ácido alquil/alqueniil-succínico con preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo/alqueniilo o sus sales.

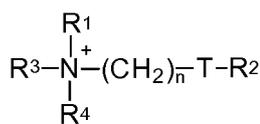
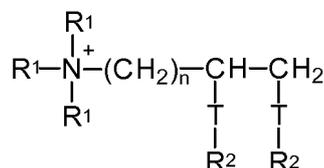
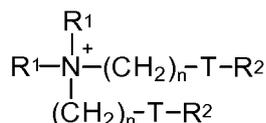
60 Como otros tensioactivos aniónicos se consideran en particular jabones. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico hidrogenado y ácido behénico así como, en particular, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por

ejemplo, ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo.

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

En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con ellos, también es posible usar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Como sustancias activas catiónicas, por ejemplo, se pueden usar compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:



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

Los compuestos suavizantes de textiles se pueden usar para cuidar los materiales textiles y mejorar las propiedades textiles, como un "tacto" más suave (avivage) y una carga electrostática reducida (mayor comodidad de uso). Los principios activos de estas formulaciones son compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos, tales como el cloruro de diesterarildimetilamonio, que, sin embargo, se reemplaza cada vez más por compuestos de amonio cuaternario debido a su insuficiente biodegradabilidad, que contienen en sus restos hidrófobos grupos éster como puntos de ruptura predeterminados para la biodegradación.

Tales "esterquats" con biodegradabilidad mejorada se pueden obtener, por ejemplo, esterificando mezclas de metildietanolamina y/o trietanolamina con ácidos grasos y luego cuaternizando los productos de reacción de manera conocida per se con agentes alquilantes. Más adecuado como acabado es la dimetiloetilurea.

Para aumentar el rendimiento de los agentes de lavado o de limpieza pueden usarse enzimas. A estas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en agentes de lavado y de limpieza variantes mejoradas, que se usan correspondientemente con preferencia. Los agentes de lavado o limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1 x 10⁻⁶ % en peso al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

Entre las proteasas son preferentes las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las subtilasas, ya no, sin embargo, enzimas que pueden asociarse a las subtilisinas en el sentido más restringido termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

Son ejemplos para las amilasas que pueden usarse las α-amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de lavado y de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, deben destacarse para este fin la α-amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens*

(DSM 9948).

Es posible usar lipasas o cutinasas debido a su actividad de escisión de triglicéridos. A estas pertenecen, por ejemplo, las lipasas disponibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o lipasas desarrolladas posteriormente a partir de las mismas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L. Además, por ejemplo, se pueden usar las cutinasas, que originalmente se habían aislado a partir de *Fusarium solani* pisi y *Humicola insolens*. Pueden usarse, además, lipasas y/o cutinasas, cuyas enzimas de partida se habían aislado originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además, pueden usarse enzimas, que se engloban en el término hemicelulasas. A estas pertenecen, por ejemplo, mananasas, xantanoliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

Para aumentar el efecto blanqueador pueden usarse en el caso deseado oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o mangan-peroxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden adicionalmente preferentemente compuestos orgánicos, de forma particularmente preferente aromáticos que interaccionan con las enzimas, para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar, en caso de potenciales redox fuertemente diferenciados, entre las enzimas oxidantes y las impurezas el flujo de electrones (mediadores).

Las enzimas pueden usarse en cualquier forma establecida en el estado de la técnica. A estas pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, en particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes. Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas, en las que las enzimas están encerradas al igual que en un gel solidificado, o en las del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzimas está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o por rodadura o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo, por ejemplo mediante la aplicación de formadores de película poliméricos, son pobres en polvo y, debido al revestimiento, estables en el almacenamiento. Además, es posible, confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un único granulado presenta varias actividades enzimáticas.

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

Como aceites de perfume o sustancias aromáticas, pueden usarse compuestos olorosos individuales, por ejemplo, productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo, se usan preferentemente mezclas de diferentes sustancias olorosas, que juntas crean una nota de olor atractivo. Tales aceites de perfume también pueden contener mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como son accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, cítrico, jazmín, pachulí, rosa o ylang-ylang. Para ser perceptible, una sustancia olorosa debe ser volátil, desempeñando un papel importante, además de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura del compuesto químico, también la masa molar. De este modo, la mayoría de las sustancias olorosas tienen masas molares de hasta aproximadamente 200 g/mol, mientras que masas molares de 300 g/mol y superiores son más una excepción. Debido a la diferente volatilidad de las sustancias olorosas, el olor de un perfume o sustancia de aroma compuesto por varias sustancias olorosas cambia durante la evaporación, clasificándose las impresiones olfativas en "nota superior" (top note), "nota corazón o nota media" (middle note, cuerpo) y "nota base" (en note, dry out). Dado que la percepción del olor se basa en gran medida en la intensidad del olor, la nota superior de un perfume o sustancia de olor no está compuesta únicamente de compuestos volátiles, mientras que la nota base en su mayor parte consiste en sustancias olorosas menos volátiles, es decir, sustancias olorosas adherentes. En la composición de perfumes, las sustancias olorosas más volátiles pueden unirse, por ejemplo, a ciertos fijadores, mediante lo cual se evita que se evapore demasiado rápido. En la clasificación posterior de las sustancias olorosas en sustancias olorosas "más volátiles" o "adherentes", por lo tanto, no se menciona nada sobre la impresión olfativa y sobre, si la sustancia olorosa correspondiente se percibe como una nota superior o media. Las sustancias olorosas se pueden procesar directamente, pero también puede ser ventajoso, aplicar las sustancias olorosas sobre portadores, que proporcionan una liberación de aroma más lenta para un aroma duradero. Como tales materiales de soporte, por ejemplo, las ciclodextrinas han demostrado ser útiles, en donde los complejos de ciclodextrina-perfume pueden recubrirse adicionalmente con otras sustancias auxiliares.

Al elegir el colorante, debe tenerse en cuenta que los colorantes pueden presentar una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad a la luz, así como una afinidad no demasiado alta por las superficies textiles y, en

este caso, en particular, por las fibras sintéticas. Al mismo tiempo, también debe considerarse que los colorantes pueden presentar diferentes estabilidades a la oxidación. En general, los colorantes insolubles en agua son más estables a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y, por lo tanto, también de la sensibilidad a la oxidación, la concentración del colorante en los agentes de lavado o de limpieza varía. En el caso de colorantes fácilmente solubles en agua, se seleccionan típicamente concentraciones de colorante en el intervalo de unos 10^{-2} % en peso a 10^3 % en peso. En el caso de los colorantes de pigmento preferidos en particular debido a su brillantez, pero menos solubles en agua, la concentración adecuada del colorante en agentes de lavado y de limpieza es típicamente, de unos pocos 10^{-3} % en peso a 10^{-4} % de peso. Se prefieren agentes colorantes que puede destruirse oxidativamente en el proceso de lavado así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los denominados tóneres azules. Ha resultado ser ventajoso emplear colorantes que son solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados, por ejemplo, colorantes aniónicos, por ejemplo, colorantes nitroso aniónicos.

Además de los componentes mencionados hasta ahora, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener otros ingredientes, que mejoran aún más las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas de estos agentes. Los agentes preferidos contienen una o varias sustancias del grupo de electrolitos, agentes ajustadores del pH, agentes fluorescentes, hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes de prevención del encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes antiestáticos, coadyuvantes para el planchado, agentes repelentes y de impregnación, agentes antideslizantes e hinchables, así como absorbentes UV.

Como electrolitos del grupo de sales inorgánicas, se puede usar un gran número de sales diferentes. Los cationes preferidos son los metales alcalinos y alcalinotérreos, aniones preferidos son los haluros y sulfatos. Desde el punto de vista de la fabricación, se prefiere el uso de NaCl o $MgCl_2$ 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, se puede indicar el uso de agentes ajustadores de pH. Se pueden usar en este caso todos los ácidos o álcalis conocidos, a menos que su uso esté prohibido por razones de aplicación o ambientales o por razones de protección del consumidor. Habitualmente, la cantidad de estos agentes de ajuste no excede el 1 % en peso de la formulación total.

Como inhibidores de espuma, se tienen en cuenta jabones, aceites, grasas, parafinas o aceites de silicona, que dado el caso se puede aplicar sobre materiales de soporte. Como materiales de soporte son adecuados, por ejemplo, sales inorgánicas tales como carbonatos o sulfatos, derivados de celulosa o silicatos así como mezclas de los materiales antes mencionados. Los agentes preferidos en el marco de la presente solicitud contienen parafinas, preferentemente parafinas no ramificadas (n-parafinas) y/o siliconas, preferentemente siliconas lineales poliméricas, que se construyen de acuerdo con el esquema $(R_2SiO)_x$ y también se denominan aceites de silicona. Estos aceites de silicona representan habitualmente líquidos claros, incoloros, neutros, inodoros, hidrófobos con un peso molecular entre 1000 g/mol y 150000 g/mol y viscosidades entre 10 mPa·s y 1000000 mPa·s.

Como repelentes de suciedad se tienen en cuenta los polímeros conocidos por el estado de la técnica de ácido ftálico y/o ácido tereftálico y sus derivados, en particular polímeros de tereftalato de etileno y/o tereftalato de polietilenglicol o derivados modificados de manera aniónica y/o no iónica de los mismos. De estos se prefieren especialmente 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 el agrisado y el amarilleo de los materiales textiles tratados. Estas sustancias son absorbidas por las fibras y causan un aclaramiento y efecto de blanqueo falso, transformando la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud de onda más larga, en donde la luz ultravioleta absorbida de la luz solar se emite como una débil fluorescencia azulada y da un color blanco puro con el color amarillo de la ropa agrisada o amarillenta. 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-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinonas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, benzisoxazol y benzimidazol así como derivados de pireno sustituidos con heterociclos.

Los inhibidores del agrisado tienen el objetivo de mantener la suciedad separada de las fibras en el baño y así evitar la reimplantación de la suciedad. Para esto, son adecuados coloides solubles en agua principalmente de naturaleza orgánica, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatinas, sales de ácidos etersulfónicos de almidón o de celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico de celulosa o de almidón. También poliamidas solubles en agua, que contienen grupos ácidos, son adecuadas para este fin. Además, se pueden usar preparaciones de almidón solubles, por ejemplo, almidones degradados y almidones de aldehído. También puede usarse polivinilpirrolidona. Como inhibidores del agrisado pueden emplearse 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 son, por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con un porcentaje 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, preferentemente de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, porque las fibras individuales son sensibles contra la dobladura, arrugado, presión y aplastamiento transversalmente a la dirección de las fibras, pueden emplearse agentes antiarrugas sintéticos. Entre estos figuran, por ejemplo, productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácido graso, amidas de ácido graso, alquilolésteres, alquilolamidas o alcoholes grasos, que han reaccionado principalmente con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificado.

Los procedimientos de fobización y de impregnación sirven para acabar los materiales textiles con sustancias que impiden la deposición de suciedad o facilitan su lavabilidad. Los agentes de fobización o de impregnación preferidos son ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio y circonio, silicatos orgánicos, siliconas, ésteres de poli(ácido acrílico) junto con un componente de alcohol perfluorado o compuestos polimerizables con un resto acilo o sulfonilo perfluorado. También pueden estar contenidos agentes antiestáticos. El acabado antiadherente con agentes repelentes y agentes de impregnación a menudo se clasifica como un acabado de fácil cuidado. La penetración de los agentes de impregnación en forma de soluciones o emulsiones de los principios activos en cuestión se puede facilitar mediante la adición de agentes humectantes, que reducen la tensión superficial. Otro campo de uso de agentes repelentes y agentes de impregnación es el acabado repelente al agua de los artículos textiles, tiendas de campaña, lonas, cuero, etc., en el que, a diferencia de la impermeabilización, los poros del tejido no se cierran, es decir, la tela permanece transpirable (hidrofugado). Los agentes de hidrofobización usados para hidrofobizar cubren materiales textiles, cuero, papel, madera, etc. con una capa muy delgada de grupos hidrófobos, tales como cadenas de alquilo más largas o grupos siloxano. Agentes hidrofobizantes adecuados son, por ejemplo, parafinas, ceras, jabones metálicos, etc. con aditivos de sales de aluminio o circonio, compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de urea, resinas de melamina modificadas con ácido graso, sales de complejo de cromo, siliconas, compuestos orgánicos de estaño y glutardialdehído así como compuestos perfluorados. Los materiales hidrofobizados no se sienten grasientos; no obstante, de forma similar a las sustancias grasas, las gotas de agua forman perlas en ellos, sin humedecerlos. Por ejemplo, los materiales textiles impregnados de silicona tienen un tacto suave y repelen el agua y la suciedad; manchas de tinta, vino, zumos de frutas y similares son más fáciles de eliminar.

Para combatir microorganismos pueden emplearse principios activos antimicrobianos. En este sentido, dependiendo del espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción, se hace una distinción entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Sustancias de estos grupos son, por ejemplo, cloruros de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halofenoles y mercuriacetato de fenol, pudiendo prescindirse también totalmente de estos compuestos.

Para impedir cambios indeseados en los agentes de lavado y/o los materiales textiles tratados provocados por el oxígeno atmosférico y otros procesos oxidativos, los agentes pueden contener antioxidantes. Esta clase de compuestos incluye, por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinonas, pirocatecoles y aminas aromáticas, así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

La mayor comodidad puede resultar del uso adicional de agentes antiestáticos. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad de la superficie y, por lo tanto, permiten un drenaje mejorado de las cargas formadas. Los agentes antiestáticos externos son generalmente sustancias con al menos un ligando molecular hidrófilo y proporcionan una película más o menos higroscópica en las superficies. Estos agentes antiestáticos, en su mayor parte tensioactivos, pueden clasificarse en agentes antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amida, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (alquilsulfonatos, alquilsulfatos). Los cloruros de lauril- (o estearil-) dimetilbencilamonio también son adecuados como agentes antiestáticos para materiales textiles o como aditivo para agentes de lavado, consiguiéndose, adicionalmente, un efecto de suavizado.

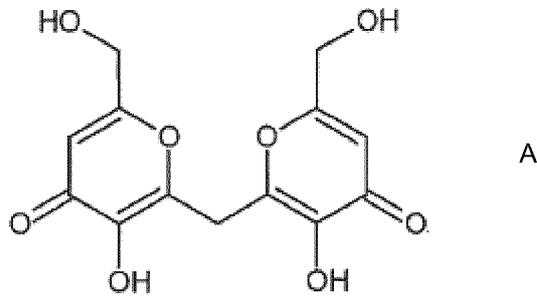
Para mejorar la capacidad de absorción de agua, la rehumectabilidad de los materiales textiles tratados y para facilitar el planchado de los materiales textiles tratados pueden usarse en agentes de lavado para material textil derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el enjuague de agentes de lavado y de limpieza por sus propiedades inhibitorias de espuma. Los derivados de silicona preferidos son, por ejemplo, polidialquil- o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferidas son polidimetilsiloxanos, que dado el caso pueden derivatizarse y luego son aminofuncionales o cuaternizadas o presentan enlaces Si-OH-, Si-H y/o Si-Cl. Otras siliconas preferidas son los polisiloxanos modificados con óxido de polialquileno, es decir, polisiloxanos, que presentan, por ejemplo, polietilenglicoles, así como los dimetilpolisiloxanos modificados con óxido de polialquileno.

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

Los hidrolizados de proteínas son debido a su efecto de cuidado de las fibras, otras sustancias activas adecuadas. Los hidrolizados de proteínas son mezclas de productos, que se obtienen mediante degradación ácida, básica o catalizada enzimáticamente de proteínas (albúminas). Se pueden utilizar hidrolizados de proteínas de origen vegetal y animal. Los hidrolizados de proteínas animales son, por ejemplo, hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, de proteínas de seda y de leche, que pueden encontrarse también en forma de sales. Se prefiere el uso de hidrolizados de proteínas de origen vegetal, por ejemplo hidrolizados de proteína de soja, almendra, arroz, guisante, patata y trigo. Aunque el uso de los hidrolizados de proteínas se prefiere como tal, en su lugar pueden emplearse dado el caso también mezclas de aminoácidos obtenidas de otro modo o aminoácidos individuales tales como, por ejemplo, arginina, lisina, histidina o ácido piroglutámico. Asimismo es posible el uso de derivados de hidrolizados de proteínas, por ejemplo en forma de sus productos de condensación de ácido graso.

Ejemplos

Se llevaron a cabo ensayos de lavado a 40 °C con manchas estandarizadas de extractos acuosos de las sustancias indicadas en la Tabla 1 sobre algodón usando un agente de lavado líquido sin blanqueante V1 (dosificación 69 g a 17 l de agua de 16 °dH) y una mezcla M1 de agente de lavado V1 y el compuesto A



(Dosificación 69 g V1 y 1,4 g A a 17 l de agua de 16 °dH). Después de secar las telas de algodón, su claridad se determinó con ayuda de la medición de la distancia de color de acuerdo con los valores $L^*a^*b^*$ y los valores Y calculados a partir de ello como una medida de la claridad. La tabla 1 muestra los valores de diferencia dY, que resultaron de la diferencia Y (después del lavado) - Y (antes del lavado).

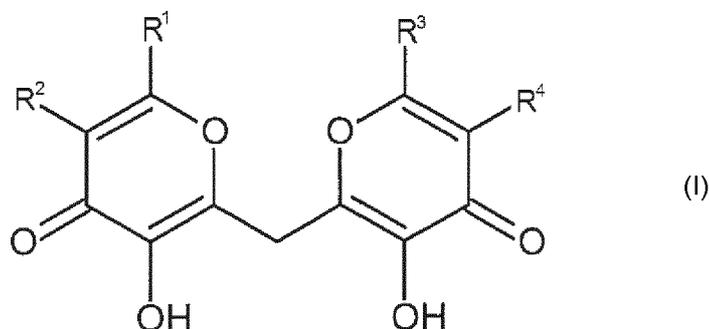
Tabla 1: Diferencias de claridad

Mancha / agente	M1	V1
cereza	17,2	15,2
vino tinto	23,8	22,4
uva roja	28,1	24,5
grosella negra	21,6	18,9
arándano	18,1	11,6

Las diferencias de claridad al usar la sustancia esencial para la invención fueron significativamente mayores que las que resultan cuando se usa el agente de lavado comparativo libre de la sustancia, lo que corresponde a una mayor blancura y, por lo tanto, a una eliminación de manchas mejorada.

REIVINDICACIONES

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



5

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, $(CH_2)_nOR^5$, $(CH_2)_nCOOR^6$, $(CH_2)_nCONR^7R^8$ o SO_3H , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, y n representa número de 0 a 6, donde las cadenas de los restos alquilo pueden estar interrumpidas también dado el caso con heteroátomos tales como O, N o S, y/o los restos alquilo pueden estar dado el caso también sustituidos con hidroxilo y/o amino, en agentes de lavado o de limpieza para mejorar el rendimiento de lavado o de limpieza contra manchas blanqueables.

10

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que las manchas contienen sustancias polimerizables, seleccionadas de colorantes polifenólicos, en particular de flavonoides, principalmente de colorantes de la clase de las antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos.

15

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

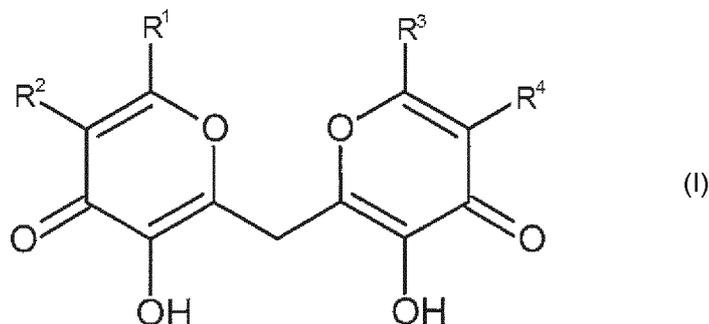
20

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las manchas se seleccionan de manchas por cereza, guinda, uva, manzana, granada, aronia, ciruela, espin amarillo, azaí, kiwi, mango, hierba, o bayas, en particular por grosellas rojas o negras, bayas de saúco, moras, frambuesas, arándanos, arándanos rojos, arándanos rosados, fresas o arándanos, por café, té, col lombarda, naranja de sangre, berenjena, tomate, zanahoria, remolacha, espinaca, pimientos, patatas rojas o azules, o cebolla roja.

25

5. Agente de lavado o de limpieza, que contiene tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros y un compuesto de fórmula general (I),

30



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, $(CH_2)_nOR^5$, $(CH_2)_nCOOR^6$, $(CH_2)_nCONR^7R^8$ o SO_3H , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C, y n representa número de 0 a 6, donde las cadenas de los restos alquilo pueden estar interrumpidas también dado el caso con heteroátomos tales como O, N o S, y/o los restos alquilo pueden estar dado el caso también sustituidos con hidroxilo y/o amino.

35

6. Agente según la reivindicación 5, caracterizado por que contiene del 0,001 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 10 % en peso de un compuesto de fórmula general (I).

40

7. Agente según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que no contiene ningún blanqueante oxidativo en sentido

estricto, es decir, hipocloritos, peróxido de hidrógeno o sustancias que proporcionan peróxido de hidrógeno y peroxoácidos.

5 8. Agente según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que contiene, además del compuesto de fórmula general (I), otros componentes de agentes de lavado para material textil, seleccionados del grupo de sustancias de soporte y tensioactivos.

10 9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4 o agente según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que en los compuestos de fórmula general R^1 y R^3 son iguales.

10 10. Uso o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en los compuestos de fórmula general R^2 y R^4 son iguales.

15 11. Uso o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el compuesto según la fórmula I R^1 y/o R^3 es hidrógeno.

12. Uso o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el compuesto de fórmula I R^2 y/o R^4 es CH_2OH o CH_2CH_2COOH .