



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 288 951**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

D06M 11/45 (2006.01)

D06M 11/46 (2006.01)

D06M 11/49 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01931664 .5**

(86) Fecha de presentación : **27.04.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1280878**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

(54) Título: **Uso de partículas de escala nanométrica para la mejora del desprendimiento de suciedad.**

(30) Prioridad: **04.05.2000 DE 100 21 726**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

(73) Titular/es:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Züchner, Lars;**
Lange, Ilona;
Speckmann, Horst-Dieter y
Penninger, Josef

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Uso de partículas de escala nanométrica para la mejora del desprendimiento de suciedad.

5 La presente invención se refiere al uso de partículas con un tamaño de partícula de desde 5 hasta 500 nm para la mejora del desprendimiento de suciedad de y/o la reducción de la capacidad de volver a ensuciarse en superficies.

10 En el tratamiento de materiales textiles el apresto textil, especialmente el acabado textil, desempeña un papel importante. Con ayuda de los agentes auxiliares correspondientes se modifican las propiedades de los materiales textiles de tal modo que son más fáciles de cuidar. Ejemplos de medidas de apresto son la mejora de la recuperación del arrugado y la estabilidad dimensional, el blanqueo y el tratamiento con blanqueadores ópticos o teñido, el equipado con acabados suavizadores para la modificación del tacto, el acabado de hidrofiliidad para aumentar la capacidad de absorción de agua. Para evitar la deposición de suciedad o para facilitar su capacidad de lavado, los materiales textiles reciben un denominado acabado de Soil-Release (acabado antisuciedad).

15 Además de este acabado permanente de los materiales textiles durante su producción se utilizan algunos de los agentes auxiliares descritos entre otros también en detergentes textiles o agentes de tratamiento previo o posterior, para conseguir en este caso una aplicación temporal. Por ejemplo se añaden a los detergentes polímeros de Soil-Release correspondientes, que tienen como consecuencia entonces una capacidad de volver a ensuciarse reducida (incluso también durante el ciclo de lavado mediante la deposición de nuevo de la suciedad desprendida).

20 En observaciones en la naturaleza se ha comprobado, que las superficies de las plantas tienen propiedades repelentes de la suciedad, dado que sobre estas superficies no pueden depositarse de manera duradera partículas de suciedad. Las superficies de este tipo pueden limpiarse mediante la lluvia o agua en movimiento. Este efecto se atribuye a las capas de cera que se encuentran en la superficie y especialmente a la estructura superficial de las mismas.

30 En la patente europea EP 0772 514 se da a conocer una superficie de objetos autolimpiadora que imita las plantas, que presenta una estructura superficial artificial formada por elevaciones y depresiones y que se caracteriza porque la separación entre las elevaciones se encuentra en el intervalo de desde 5 hasta 200 μm y la altura de las elevaciones se encuentran en el intervalo de desde 5 hasta 100 μm y al menos las elevaciones están compuestas de polímeros hidrófobos y materiales hidrofobos de manera duradera y las elevaciones no pueden desprenderse mediante agua o mediante agua con detergentes.

35 Los materiales textiles conocidos a partir del estado de la técnica presentan una superficie modificada de manera duradera (permanente). Una modificación permanente de las superficies textiles no es siempre deseable especialmente en el campo de la vestimenta. El consumidor desea por un lado materiales textiles naturales, con las propiedades positivas atribuidas a estos materiales textiles, por otro lado estos materiales textiles deben presentar en la medida de lo posible las ventajas de los materiales textiles sintéticos con respecto a las propiedades de cuidado.

40 La presente invención se basó en el objetivo de proporcionar un detergente, un agente de tratamiento previo o un agente de tratamiento posterior que sea adecuado para modificar superficies especialmente de manera temporal de tal modo que se consigue una mejora de la capacidad de desprendimiento de la suciedad y se confieren a la superficie de manera temporal propiedades repelentes de la suciedad. Otro objetivo consiste en conseguir la mejora deseada especialmente para superficies textiles, preferiblemente para materiales naturales tales como el algodón.

45 Sorprendentemente se comprobó que mediante la utilización de partículas con un tamaño de partícula de desde 5 hasta 500 nm en superficies, es decir superficies tanto duras como textiles, se consigue un claro aumento de la hidrofiliidad y con ello también se mejora el desprendimiento de la suciedad de las superficies y pueden conferírseles también temporalmente propiedades repelentes de la suciedad. Mediante el uso de las partículas se produce una estructuración de la superficie, mediante lo cual aparecen en las superficies textiles de algodón o tejidos mixtos de algodón, los efectos descritos anteriormente.

50 Modificación temporal de la superficie en el sentido de la presente invención significa que el efecto puede conservarse tras algunos, especialmente hasta 4 ciclos de lavado o de limpieza.

55 Según esto es objeto de la presente invención el uso de partículas con un tamaño de partícula de desde 5 hasta 500 nm para la mejora del desprendimiento de suciedad de y/o la reducción de la capacidad de volver a ensuciarse en superficies textiles de algodón o tejidos mixtos de algodón.

60 En el caso de las partículas utilizadas según la invención se trata preferiblemente de partículas insolubles en agua o sólo muy poco solubles en agua, que se conservan de manera transitoria sobre el material textil. Estas partículas presentan según la invención un tamaño de partícula de desde 5 hasta 500 nm, preferiblemente de desde 5 hasta 250 nm. Debido al tamaño de partícula estas partículas se denominan también partículas de escala nanométrica. Pueden utilizarse como partículas cualquier sólido insoluble, que se encuentre en la distribución de tamaño mencionado. Ejemplos de partículas adecuadas son cualquier ácido silícico de precipitación, aerogel, xerogel, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, boehmita ($\text{Al}(\text{O})\text{OH}$), ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiN , hidroxilapatita, bentonitas, hectorita, $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$ (SiO_2 dotado con CeO_2), SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, MgAl_2O_4 , HfO_2 , soles, tales como soles de SiO_2 , soles de Al_2O_3 o soles de TiO_2 , así como cualquier mezcla de los anteriores.

ES 2 288 951 T3

Superficies en el sentido de la presente invención son las superficies textiles de algodón o tejidos mixtos de algodón que han de tratarse.

En una configuración especialmente preferida de la presente invención se utilizan las partículas en agentes para el tratamiento textil, especialmente tanto para el tratamiento previo textil como para el tratamiento posterior textil y para el lavado textil. Las partículas pueden utilizarse también en el tratamiento textil en la industria textil, pudiendo usarse las partículas para el tratamiento textil tanto permanente como temporal.

El contenido en estas partículas de escala nanométrica de los agentes de este tipo debería estar dimensionado de tal modo que la superficie, especialmente la superficie textil, esté suficientemente cubierta. Preferiblemente los agentes contienen del 0,01 al 35% en peso, especialmente preferible del 0,01 al 20% en peso y especialmente del 0,5 al 10% en peso de las partículas de escala nanométrica, con respecto al agente acabado.

La concentración de las partículas de escala nanométrica utilizadas según la invención en la solución de aplicación se encuentra preferiblemente entre el 0,001 y el 10% en peso, especialmente entre el 0,01 y el 2% en peso, con respecto a la solución de aplicación. El valor de pH de la solución de aplicación se encuentra preferiblemente entre 6 y 12, especialmente entre 7 y 10,5. En este intervalo de pH se consiguen resultados especialmente buenos con respecto al ensuciamiento de nuevo y la capacidad de desprendimiento de la suciedad.

Otra mejora en el caso del desprendimiento de suciedad y de la reducción del ensuciamiento de nuevo puede conseguirse si se modifica la superficie de las partículas de escala nanométrica. Esto puede tener lugar por ejemplo mediante formadores de complejos habituales, mediante lo cual puede impedirse la precipitación de sales de Ca o de Mg. Estos compuestos pueden aplicarse en una cantidad tal, que estén contenidos en el agente acabado en cantidades de desde el 1 hasta el 8% en peso, preferiblemente de desde el 3,0 hasta el 6,0% en peso y especialmente del 4,0 al 5,0% en peso, con respecto al agente acabado. Normalmente se encuentran en la superficie de las partículas.

Una clase preferida de formadores de complejos son los fosfonatos. A estos compuestos preferidos pertenecen especialmente los organofosfonatos tales como por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP) así como ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que en la mayoría de los casos se utilizan en la forma de sus sales de amonio o de metal alcalino. Los fosfonatos se aplican en una cantidad tal en la superficie de las partículas, que están contenidos en el agente acabado en cantidades de desde el 0,01 hasta el 2,0% en peso, preferiblemente del 0,05 al 1,5% en peso y especialmente de desde el 0,1 hasta el 1,0% en peso.

Además puede utilizarse como formadores de complejos sustancias que complejen metales pesados. Formadores de complejos de metales pesados adecuados son por ejemplo el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o ácido nitrilotriacético (NTA) en la forma de los ácidos libres o como sales de metal alcalino y derivados de los anteriores así como sales de metal alcalino de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos.

Otros formadores de complejos adecuados son ácidos hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular tales como el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico o ácido glucónico o sus sales, siendo especialmente preferibles el ácido cítrico o citrato de sodio.

La modificación de la superficie de las partículas puede tener lugar por ejemplo mediante la simple agitación de una suspensión de las partículas con el formador de complejos, absorbiéndose éste durante la agitación en la superficie de las partículas.

Para el experto resulta evidente, que la cantidad total de formadores de complejos, que debe añadirse a los agentes, no debe aplicarse a las partículas de escala nanométrica. También es posible, añadir directamente estos compuestos completa o parcialmente.

Otro aumento de la humectabilidad de las superficies que han de tratarse puede conseguirse también mediante la adición de agentes de hidrofiliación. Ejemplos de agentes de hidrofiliación de este tipo son los alcoholes mono o polivalentes, alanolaminas o glicol éter, siempre que puedan mezclarse con agua. Preferiblemente se seleccionan los agentes de hidrofiliación de etanol, n o i-propanol, butanoles, etilenglicolmetil éter, etilenglicoletil éter, etilenglicolpropil éter, etilenglicolmono-n-butil éter, dietilenglicol-metil éter, dietilenglicoletil éter, propilenglicolmetil, etil o propil éter, dipropilenglicolmonometil o etil éter, diisopropilenglicolmonometil o etil éter, metoxi, etoxi o butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butil éter, alcoholes, especialmente alcanos C_1 - C_4 , glicoles, polietilenglicoles, preferiblemente con un peso molecular entre 100 y 100 000, especialmente entre 200 y 10 000, y polioles, tales como sorbitol y manitol, así como polietilenglicol líquido a temperatura ambiente, ésteres del ácido carboxílico, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno así como cualquier mezcla de los anteriores.

Las partículas usadas según la invención pueden añadirse a los presentes agentes tanto de líquidos a en forma de gel como también que se encuentran en forma sólida.

Si los agentes se encuentran en forma de líquida a en gel, entonces se trata por regla general de preparaciones acuosas, que dado el caso contienen además disolventes orgánicos miscibles con agua, adicionales, así como espesantes.

ES 2 288 951 T3

A los disolventes orgánicos miscibles con agua pertenecen por ejemplo los compuestos de agentes de hidrofiliación mencionados anteriormente. La producción de preparaciones de líquidas a en forma de gel puede tener lugar de manera continua o discontinua mediante el simple mezclado de los componentes, dado el caso a temperatura elevada.

Para ajustar la viscosidad pueden añadirse a una composición líquida uno o varios sistemas espesantes. La viscosidad de composiciones de líquidas a en forma de gel puede medirse con métodos convencionales habituales (por ejemplo Viscosímetro Brookfield RVD-VII a 20 rpm y 20°C, husillo 3) y se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 5000 mPas. Las composiciones preferidas tienen viscosidades de desde 200 hasta 4000 mPas, siendo especialmente preferibles valores de entre 400 y 2000 mPas.

Espesantes adecuados son compuestos orgánicos poliméricos o inorgánicos. Pueden utilizarse también mezclas de varios aditivos.

A los espesantes inorgánicos pertenecen por ejemplo los ácidos polisilícicos, minerales arcillosos tales como montmorillonita, zeolita, ácidos silícicos y bentonitas.

Los espesantes orgánicos proceden de los grupos de los polímeros naturales, de los polímeros naturales modificados y de los polímeros completamente sintéticos. Estas sustancias también denominadas agentes de hinchamiento, en la mayoría de los casos de alto peso molecular, absorben los líquidos, se hinchan a este respecto y se transforman finalmente en soluciones coloidales o reales viscosas.

Los polímeros que proceden de la naturaleza, que se usan como aditivos reológicos, son por ejemplo agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarrobo, almidón, dextrinas, gelatina y caseína.

Las sustancias naturales modificadas proceden sobre todo del grupo de las celulosas y los almidones modificados, a modo de ejemplo se mencionan aquí la carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroetil y propilcelulosa así como éteres de harina de semillas.

Un grupo grande de espesantes, que se usan ampliamente en los más diversos campos de aplicación, son los polímeros completamente sintéticos tales como compuestos de poliácido y de polimetacrilo, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas y poliuretanos.

Los espesantes pueden estar contenidos en una cantidad de hasta el 10% en peso, preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 5% en peso, y especialmente preferible de desde el 0,1 hasta el 3% en peso, con respecto a la composición acabada.

Además pueden utilizarse también espesantes tensioactivos, por ejemplo alquilpoliglicósidos, tales como alquilpoliglucósido C₈₋₁₀ (APG® 220, fabricante: Henkel KGaA); alquilpoliglucósido C₁₂₋₁₄ (APG® 600, fabricante: Henkel KGaA).

A los agentes que se encuentran en forma sólida pertenecen por ejemplo los polvos, productos compactados, tales como productos granulados y cuerpos moldeados (comprimidos). Las formas individuales pueden producirse según los procedimientos conocidos del estado de la técnica, tal como mediante secado por pulverización, granulación y compresión.

Las partículas usadas según la invención puede utilizarse especialmente en combinación con tensioactivos, que se seleccionan preferiblemente de tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfóteros y catiónicos así como cualquiera de sus mezclas.

Los tensioactivos se encuentran preferiblemente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 50% en peso, preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 35% en peso y especialmente de desde el 0,1 hasta el 15% en peso, con respecto a la composición.

Como tensioactivos no iónicos se utilizan preferiblemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios con preferiblemente 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 de alcohol puede ser lineal o preferiblemente estar ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales o ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran normalmente en restos de oxoalcohol. Sin embargo se prefieren especialmente etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con de 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, graso de sebo u olefílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ con de 3 OE a 7 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 mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 7 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos, que para un producto especial puede ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de esto son el alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También pueden utilizarse según la invención tensioactivos no iónicos que contienen grupos OE y OP

juntos en la molécula. A este respecto pueden utilizarse copolímeros de bloque con unidades de bloque de OE-OP o unidades de bloque de OP-OE, pero también copolímeros de OE-OP-OE o copolímeros de OP-OE-OP. Naturalmente también pueden utilizarse tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos, en los que las unidades de OE y OP no están distribuidas por bloques sino estadísticamente. Tales productos pueden obtenerse mediante la acción simultánea de

Ejemplos especialmente preferibles de tensioactivos no iónicos, que producen un buen comportamiento de escurrimiento del agua en superficies duras son los polietilenglicol éteres de alcohol graso, los polietilen/polipropilenglicol éteres de alcohol graso y éteres mixtos, que dado el caso pueden tener los centros activos ocupados.

Ejemplos de polietilenglicol éteres de ácido graso son aquellos con fórmula (I)



en la que R^1 representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 6 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono y $n1$ representa números de 1 a 5.

Las sustancias mencionadas representan productos comerciales conocidos. Ejemplos típicos son productos de adición de en promedio 2 o 4 moles de óxido de etileno a alcohol graso de coco $C_{12/14}$ técnico (Dehydol® LS-2 o LS-4, empresa Henkel KGaA) o productos de adición de en promedio 4 moles de óxido de etileno a oxoalcoholes $C_{14/15}$ (Dobanol®45-4, empresa Shell). Los productos pueden presentar una distribución de homólogos convencional o estrecha.

Por polietilen/polipropilenglicol éteres de alcohol graso han de entenderse tensioactivos no iónicos de fórmula (II),



en la que R^2 representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 6 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, $n2$ representa números de 1 a 0 y $m2$ representa números de 1 a 4.

También estas sustancias representan productos comerciales conocidos. Ejemplos típicos son productos de adición de en promedio 5 moles de óxido de etileno y 4 moles de óxido de propileno a alcohol graso de coco $C_{12/14}$ técnico (Dehydol®LS-54, empresa Henkel KGaA), o 6,4 moles de óxido de etileno y 1,2 moles de óxido de propileno a alcohol graso de coco $C_{10/14}$ técnico (Dehydol®LS-980, empresa Henkel KGaA).

Por éteres mixtos han de entenderse poliglicol éteres de alcohol graso con los centros activos ocupados con la fórmula (III)



en la que R^3 representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 6 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, $n3$ representa números de 1 a 10, $m3$ representa 0 o números de 1 a 4 y R^4 representa un resto alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono o un resto bencilo.

Ejemplos típicos son éteres mixtos de fórmula (III), en la que R^3 representa un resto cocoalquilo $C_{12/14}$ técnico, $n3$ representa 5 o 10, $m3$ representa 0 y R^4 representa un grupo butilo (Dehypon®LS-54 o LS-104, empresa Henkel KGaA). El uso de éteres mixtos con los centros activos ocupados con butilo o bencilo es especialmente preferible por motivos de aplicación técnica.

Por hidroxialquilpolietilenglicol éteres se entienden compuestos con la fórmula (IV) general



en la que

R^5 representa hidrógeno o un resto alquilo de cadena lineal con de 1 a 16 átomos de C,

ES 2 288 951 T3

R⁶ representa un resto alquilo de cadena lineal o ramificado con de 4 a 8 átomos de C,

R⁷ representa hidrógeno o un resto alquilo con de 1 a 16 átomos de C y

n₄ representa un número de 7 a 30,

con la condición de que el número total de los átomos de C contenidos en R⁵ y R⁷ asciende a de 6 a 16.

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

Otra clase de tensioactivos no iónicos, que se utilizan especialmente en agentes sólidos, son ésteres alquílicos de alcohol graso alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados, preferiblemente con de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

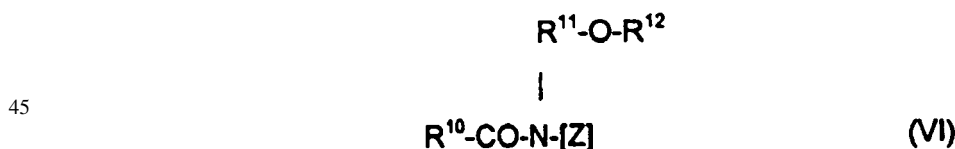
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferiblemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no más de la mitad de ésta.

Otros tensioactivos adecuados son las polihidroxiamidas de ácido graso de fórmula (V),



en la que R⁸CO representa un resto acilo alifático con de 6 a 22 átomos de carbono, R⁹ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las polihidroxiamidas de ácido graso se trata de sustancias conocidas, que pueden obtenerse normalmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación posterior con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las polihidroxiamidas de ácido graso pertenecen también compuestos de fórmula (VI),



en la que R¹⁰ representa un resto alquilo o alquenilo lineal o ramificado con de 7 a 12 átomos de carbono, R¹¹ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con de 2 a 8 átomos de carbono y R¹² representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxialquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados de este resto.

[Z] se obtiene preferiblemente mediante aminación reductora de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi o N-ariloxisustituidos pueden transformarse entonces en las polihidroxiamidas de ácido graso deseadas por ejemplo según la enseñanza de la solicitud internacional WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

Como tensioactivos aniónicos se utilizan por ejemplo aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en cuenta a este respecto preferiblemente alquil(C₉₋₁₃)bencenosulfonatos, olefinsulfonatos, es decir mezclas de alqueno e hidroxialcansulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con doble enlace interno o terminal mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son también adecuados los alcansulfonatos, 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 a-sulfoácido graso (ésteresulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos a-sulfonados de los ácidos grasos de coco, de pepita de palma o de sebo hidrogenados.

Como alqu(en)ilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y especialmente las sales de sodio del semiéster del ácido sulfúrico de los alcoholes grasos $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes $C_{10}-C_{20}$ y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren los alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena mencionada, que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, producido con una base petroquímica. Por interés de la técnica de lavado se prefieren los alquilsulfatos $C_{12}-C_{16}$ y alquilsulfatos $C_{12}-C_{15}$ así como alquilsulfatos $C_{14}-C_{15}$. También 2,3-alquilsulfatos, que se producen por ejemplo según las memorias de las patentes estadounidenses 3.234.258 o 5.075.041 y que pueden obtenerse como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®, son tensioactivos aniónicos adecuados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácido graso han de entenderse los mono, di y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la producción mediante la esterificación de una monoglicerina con de 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con de 0,3 a 2 moles de glicerina. A este respecto son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados preferidos los productos de sulfonación de ácidos grasos saturados con de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido mirístico, ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

También son adecuados los monoésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes C_{7-21} lineales o ramificados, etoxilados con de 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C_{9-11} ramificados con 2 metilo con en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C_{12-18} con de 1 a 4 OE. Se utilizan en productos de limpieza debido a su elevado comportamiento espumante sólo en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades de desde el 1 hasta el 5% en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y que representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcohol grasos C_{8-18} o mezclas de éstos. Los sulfonatos especialmente preferidos contienen un resto alcohol graso, derivado de alcoholes grasos etoxilados, que considerados por sí mismos representan tensioactivos no iónicos (véase la descripción a continuación). A este respecto se prefieren especialmente a su vez los sulfosuccinatos, cuyos restos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos estrecha. Igualmente también es posible utilizar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Como otros tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta especialmente jabones, que se utilizan especialmente en agentes en forma de polvo y a valores de pH elevados. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, tales como las sales del ácido dodecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúico hidrogenado y ácido behénico así como especialmente de mezclas de jabón derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de pepita de palma, de aceite de oliva o de sebo.

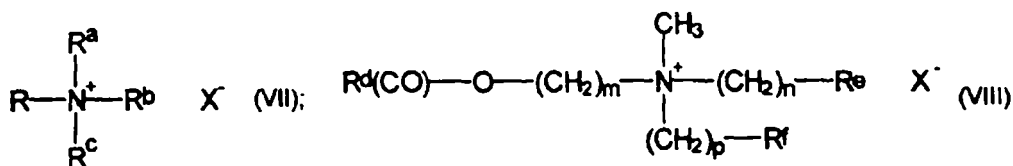
Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden encontrarse en la forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio así como como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono, di o trietanolamina. Preferiblemente los tensioactivos aniónicos se encuentran en la forma de sus sales de sodio o de potasio, especialmente en la forma de las sales de sodio.

Como tensioactivos adicionales se tienen en cuenta los denominados tensioactivos gemelos. Por éstos se entienden en general aquellos compuestos, que tienen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula. Estos grupos están separados entre sí por regla general mediante un denominado "espaciador". Este espaciador es por regla general una cadena de carbonos, que debería ser suficientemente larga como para que los grupos hidrófilos tengan una separación suficiente, para que puedan actuar independientemente entre sí. Los tensioactivos de este tipo se caracterizan en general por una concentración micelar crítica inusualmente reducida y la capacidad de reducir intensamente la tensión superficial del agua. Sin embargo en casos excepcionales se entienden por la expresión tensioactivos gemelos no sólo tensioactivos diméricos, sino también triméricos.

Tensioactivos gemelos adecuados son por ejemplo hidroxiéteres mixtos sulfatados de dimeralcoholbis y trimeralcoholtris-sulfatos y étersulfatos. Los éteres mixtos diméricos y triméricos con los centros activos ocupados se caracterizan especialmente por su bi y multifuncionalidad. De este modo los tensioactivos con los centros activos ocupados mencionados tienen buenas propiedades humectantes y forman a este respecto poca espuma, de modo que son especialmente adecuados para la utilización en procedimientos de limpieza o de lavado a máquina. Sin embargo también pueden utilizarse polihidroxiamidas de ácido graso gemelas o poli(polihidroxiamidas de ácido graso).

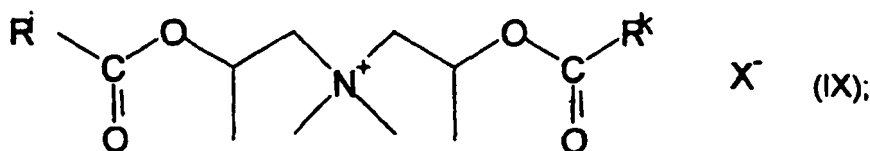
Ejemplos de tensioactivos catiónicos son compuestos de amonio cuaternarios, polímeros catiónicos y emulsionantes, tal como se utilizan en productos de cuidado capilar y también en agentes para el avivado textil.

Ejemplos adecuados son compuestos de amonio cuaternarios de fórmulas (VII) y (VIII),



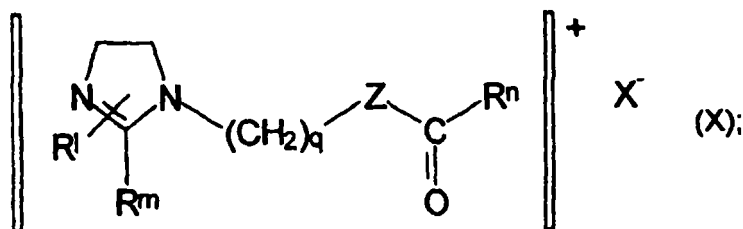
representando en (VII) R y R^a un resto alquilo acíclico con de 12 a 24 átomos de carbono, R^b un resto alquilo o hidroalquilo C₁-C₄ saturado, siendo R^c o bien igual a R, R^a o R^b o representando un resto aromático. X⁻ representa o bien un ion haluro, metosulfato, metofosato o bien fosfato así como mezclas de éstos. Ejemplos de compuestos catiónicos de fórmula (VII) son cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de disebodimetilamonio o cloruro de dihexadecilamonio.

Los compuestos de fórmula (VIII) son los denominados esterquats. Los esterquats se caracterizan por una excelente biodegradabilidad. A este respecto R^d representa un resto acilo alifático con de 12 a 22 átomos de carbono con 0, 1, 2 o 3 dobles enlaces; R^e representa H, OH u O(CO)R^f, R^g representa independientemente de R^f H, OH u O(CO)R^h, representando R^g y R^h independientemente entre sí respectivamente un resto acilo alifático con de 12 a 22 átomos de carbono con 0, 1, 2 o 3 dobles enlaces. m, n y p pueden tener en cada caso independientemente entre sí el valor 1, 2 o 3. X⁻ puede ser o bien un ion haluro, metosulfato, metofosfato o bien fosfato así como mezclas de éstos. Se prefieren compuestos, que contienen para R^d el grupo O(CO)R^g y para R^d y R^g restos alquilo con de 16 a 18 átomos de carbono. Se prefieren especialmente compuestos, en los que R^f representa además OH. Ejemplos de compuestos de fórmula (VIII) son metosulfato de metil-N-(2-hidroxietyl)-N,N-di(seboacil-oxietyl)amonio, metosulfato de bis-(palmitoil)-etil-hidroxietyl-metilamonio o metosulfato de metil-N,N-bis(aciloxietyl)-N-(2-hidroxietyl)amonio. Si se utilizan compuestos cuaternizados de fórmula (VIII), que presentan cadenas de alquilo insaturadas, se prefieren los grupos acilo, cuyos ácidos grasos correspondientes presentan un índice de yodo entre 5 y 80, preferiblemente entre 10 y 60 y especialmente entre 15 y 45 y que tienen una razón de isómeros cis/trans (en % en peso) superior a 30:70, preferiblemente superior a 50:50 y especialmente superior a 70:30. Ejemplos habituales en el comercio son los metosulfatos de metilhidroxialquildialcoilalquilamonio que se comercializan por parte de Stepan bajo la marca comercial Stepantex[®] o productos de Cognis conocidos como Dehyquart[®] o los productos de Goldschmidt-Witco conocidos como Rewoquat[®]. Otros compuestos preferidos son los diesterquats de fórmula (IX), que pueden obtenerse bajo el nombre Rewoquat[®] W 222 LM o CR 3099 y además de la suavidad se encargan también de la estabilidad y la protección del color.



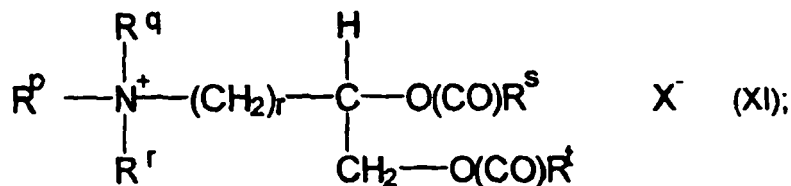
Rⁱ y R^k representan a este respecto independientemente entre sí respectivamente un resto acilo alifático con de 12 a 22 átomos de carbono con 0, 1, 2 o 3 dobles enlaces.

Además de los compuestos cuaternarios descritos anteriormente pueden utilizarse también otros compuestos conocidos, tales como por ejemplo compuestos de imidazolinio cuaternarios de fórmula (X),



representando Rⁱ H o un resto alquilo saturado con de 1 a 4 átomos de carbono, representando R^m y Rⁿ independientemente entre sí respectivamente un resto alquilo alifático, saturado o insaturado con de 12 a 18 átomos de carbono, pudiendo representar R^m alternativamente también O(CO)R^o, significando R^o un resto alquilo alifático, saturado o insaturado con de 12 a 18 átomos de carbono, y significando Z un grupo NH u oxígeno y siendo X⁻ un anión. q puede tomar valores enteros entre 1 y 4.

Otros compuestos cuaternarios adecuados se describen mediante la fórmula (XI),



representando R^p , R^q y R^r independientemente entre sí un grupo alquilo, alquenoilo o hidroalquilo C_{1-4} , representando R^s y R^t seleccionados en cada caso independientemente un grupo alquilo C_{8-28} y siendo r un número entre 0 y 5.

Además de los compuestos de fórmulas (VII) y (VIII) pueden utilizarse también compuestos de amonio cuaternarios, solubles en agua, de cadena corta, tales como metosulfato de trihidroxietilmetilamonio o los cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio.

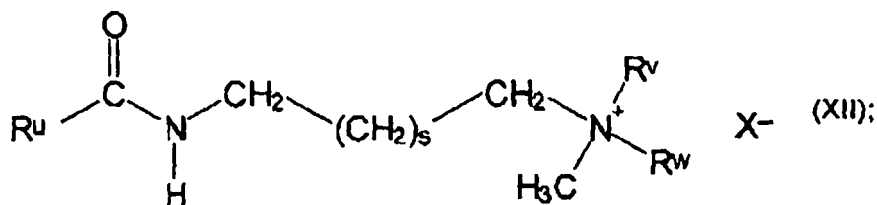
También son adecuados los compuestos de alquilamina protonados, que presentan un efecto suavizante, así como los precursores protonados, cuaternizados, de los emulsionantes catiónicos.

Otros compuestos catiónicos que pueden usarse según la invención representan los hidrolizados de proteína cuaternizados.

A los polímeros catiónicos adecuados pertenecen los polímeros de compuestos de amonio cuaternario (*Polyquaternium*), tal como se denominan en el CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletory and Fragrance, Inc., 1997), especialmente los polímeros de Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10 denominados también merquats (Ucare Polymer IR 400; Amerchol), copolímeros de Polyquaternium-4, tales como copolímeros por injerto con una estructura de celulosa y grupos amonio cuaternarios, que están unidos a través cloruro de alildimetilamonio, derivados de celulosa catiónicos, tales como guar catiónico, tal como guar-cloruro de hidroxipropiltrimamonio, y derivados de guar cuaternizados similares (por ejemplo Cosmedia Guar, fabricante: Cognis GmbH), derivados de azúcar cuaternarios catiónicos (alquilpoliglucósidos catiónicos), por ejemplo el producto comercial Glucquat®100, según la nomenclatura de la CTFA un "cloruro de laurilmetil-Gluceth-10-hidroxipropildimonio", copolímeros de PVP y aminometacrilato de dimetilo, copolímeros de vinilimidazol y vinilpirrolidona, polímeros y copolímeros de amino-silicona.

Igualmente pueden utilizarse polímeros policuaternizados (por ejemplo Luviquat Care de BASF) y también biopolímeros catiónicos a base de quitina y sus derivados, por ejemplo el polímero que puede obtenerse bajo la denominación comercial Chitosan® (fabricante: Cognis). Según la invención son igualmente adecuados los aceites de silicona catiónicos tales como por ejemplo los productos que pueden obtenerse en el comercio Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 Emulsion (que contiene una silicona hidroxilaminomodificada, que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Goldschmidt-Rewo; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, Quaternium-80), así como Siliconquat Rewoquat® SQ 1 (Tegopren® 6922, fabricante: Goldschmidt-Rewo).

Igualmente pueden utilizarse compuestos de fórmula (XII),



que pueden ser alquilamidoaminas en su forma no cuaternizada o, tal como se representa, en su forma cuaternizada. R^u puede ser un resto acilo alifático con de 12 a 22 átomos de carbono con 0, 1, 2 o 3 dobles enlaces. s puede tomar valores entre 0 y 5. R^v y R^w representan independientemente entre sí respectivamente H, alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} . Son compuestos preferidos las amidoaminas de ácido graso tales como la estearilamidopropildimetilamina que puede obtenerse bajo la denominación Tego Amid®S 18 o el metosulfato de 3-seboamidopropiltrimetilamonio que puede obtenerse bajo la denominación Stepantex® X 9124, que además de por un buen efecto de acondicionado se caracterizan también por un efecto inhibidor de la transferencia de color así como especialmente por su buena biodegradabilidad.

ES 2 288 951 T3

Las partículas usadas según la invención se añaden preferiblemente a agentes para el acabado textil, detergentes textiles, agentes de tratamiento previo textil o de tratamiento posterior textil.

Los agentes pueden contener además de las partículas utilizadas según la invención también los tensioactivos descritos anteriormente así como otros componentes, tales como se utilizan normalmente en detergentes y productos de limpieza.

Como otros componentes se tienen en cuenta por ejemplo sustancias soporte, especialmente zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y (en los casos en los que no existan prejuicios ecológicos contra su utilización) también los fosfatos.

Como otros componentes se tienen en cuenta sustancias soporte, como por ejemplo zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes y en caso de no existir prejuicios ecológicos con respecto a su uso también los fosfatos.

Los silicatos de sodio laminares, cristalinos, adecuados, tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, significando M sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 4 y siendo y un número de 0 a 20 y siendo valores preferidos para x 2, 3 o 4. Los silicatos laminares cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos, en los que M representa sodio y x toma los valores 2 o 3. Especialmente se prefieren tanto los β - como los δ -silicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O .

Pueden utilizarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de desde 1:2 hasta 1:3,3, preferiblemente de desde 1:2 hasta 1:2,8 y especialmente de desde 1:2 hasta 1:2,6, que son de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. La disolución retardada con respecto a los silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse provocado a este respecto de diferente manera, por ejemplo mediante tratamiento superficial, compoundización, compactación/espesamiento o mediante secado en exceso. En el marco de esta invención se entiende bajo el término "amorfo" también "amorfo ante rayos X". Esto quiere decir que los silicatos durante experimentos de difracción de rayos X no proporcionan reflejos de rayos X nítidos, tal como son típicos para las sustancias cristalinas, sino que en todo caso uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una amplitud de varias unidades de grado del ángulo de difracción. Sin embargo puede conducirse incluso a propiedades de adyuvancia especialmente buenas si las partículas de silicato en experimentos de difracción de electrones proporcionan máximos de difracción difusos o incluso nítidos. Esto ha de interpretarse como que los productos presentan intervalos microcristalino de magnitud de 10 a algunos cientos nm, prefiriéndose valores de como máximo 50 nm y especialmente hasta como máximo 20 nm. Se prefieren especialmente silicatos amorfos espesados/compactados, silicatos amorfos compoundizados y silicatos amorfos ante rayos X secados en exceso.

La zeolita que contiene agua, unida y sintética, finamente cristalina, es preferiblemente zeolita A y/o P. Como zeolita P se prefiere especialmente la zeolita MAP® (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo son adecuadas también la zeolita X así como mezclas de A, X y/o P.

Como otras zeolitas especialmente adecuadas y utilizadas preferiblemente han de mencionarse las zeolitas del tipo faujasita. Junto con las zeolitas X e Y el mineral faujasita pertenece a los tipos de faujasita dentro del grupo estructural 4 de las zeolitas, que se caracteriza por la subunidad de doble seis anillo D6R (véase Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Nueva York, Londres, Sidney, Toronto, 1974, página 92). Al grupo estructural 4 de las zeolitas pertenecen además de los tipos de faujasita mencionados también los minerales chabazita y gmelinita así como las zeolitas sintéticas R (tipo chabazita), S (tipo gmelinita), L y ZK-5. Las dos últimas zeolitas sintéticas mencionadas no tienen análogos minerales.

Las zeolitas del tipo faujasita están configuradas a partir de jaulas β , que están unidas de manera tetraédrica a través de subunidades D6R, estando dispuestas las jaulas β de manera similar a los átomos de carbono en el diamante. La red tridimensional de estas zeolitas del tipo faujasita presenta poros de 2,2 y 7,4 Å, la célula elemental contiene además 8 cavidades con aproximadamente 13 Å de diámetro y puede describirse mediante la fórmula $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$. La red de la zeolita X contiene a este respecto un volumen hueco de aproximadamente el 50%, con respecto al cristal deshidratado, lo que representa el mayor espacio vacío de todas las zeolitas conocidas (zeolita Y: aproximadamente el 48% de volumen hueco, faujasita: aproximadamente el 47% de volumen hueco). (todos los datos de: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Nueva York, Londres, Sidney, Toronto, 1974, páginas 145, 176, 177).

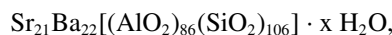
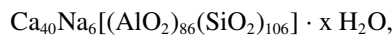
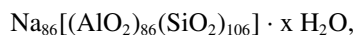
En el marco de la presente invención el término "zeolita del tipo faujasita" caracteriza las tres zeolitas, que forman el subgrupo faujasita del grupo estructural 4 de las zeolitas. Además de la zeolita X pueden utilizarse también la zeolita Y y la faujasita así como mezclas de estos compuestos, prefiriéndose la zeolita X pura.

También pueden utilizarse mezclas o cocristales de las zeolitas del tipo faujasita con otras zeolitas, que no deben pertenecer obligatoriamente al grupo estructural 4 de las zeolitas.

Los silicatos de aluminio, que igualmente pueden utilizarse, están disponibles comercialmente, y los métodos para su representación están descritos en monografías convencionales.

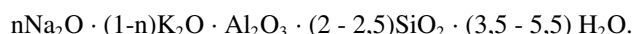
ES 2 288 951 T3

Ejemplos de zeolitas disponibles comercialmente del tipo X pueden describirse mediante las fórmulas siguientes:



en las que x puede tomar valores entre 0 y 276 y los tamaños de poro presentan de 8,0 a 8,4 Å.

Está comercialmente disponible y puede utilizarse preferiblemente en el marco de la presente invención por ejemplo también un cocristal de zeolita X y zeolita A (aproximadamente el 80% en peso de zeolita X), que se comercializa por parte de la empresa CONDEA Augusta S.p.A. bajo el nombre comercial VEGOBOND AX[®] y que puede describirse mediante la fórmula



La zeolita puede utilizarse a este respecto tanto como sustancia soporte en un compuesto granular, como usarse como una especie de “espolvoreado” de toda la mezcla que ha de comprimirse, aprovechándose normalmente ambas vías para la incorporación de la zeolita en la premezcla. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño de partícula medio inferior a 10 µm (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y contienen preferiblemente del 18 al 22% en peso, especialmente del 20 al 22% en peso de agua unida.

Naturalmente también es posible la utilización de los fosfatos conocidos en general como sustancias de adyuvancia, siempre que una utilización de este tipo no deba evitarse por motivos ecológicos. Entre el gran número de fosfatos disponibles comercialmente tienen la mayor importancia los fosfatos, hidrógeno y dihidrogenofosfatos de metal alcalino prefiriéndose especialmente el trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio) en la industria de los detergentes y de los productos de limpieza.

Fosfatos de metal alcalino es a este respecto la denominación sumatoria para las sales de metal alcalino (especialmente de sodio y de potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos, en los que pueden diferenciarse ácidos metafosfóricos (HPO₃)_n y ácido ortofosfórico H₃PO₄ además de representantes de elevado peso molecular. Los fosfatos combinan a este respecto varias ventajas en sí: actúan como portadores de álcali, impiden las deposiciones de cal en piezas de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen de este modo al poder de limpieza.

Como coadyuvantes orgánicos pueden utilizarse especialmente policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase a continuación) así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Son sustancias soporte orgánicas útiles por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en la forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos, que portan más de una función ácida. Por ejemplo éstos son el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáridos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no haya que criticar una utilización de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácidos sacáridos y mezclas de éstos.

También pueden utilizarse los propios ácidos. Los ácidos tienen además de su efecto de adyuvancia normalmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y suave de detergente o productos de limpieza. A este respecto han de mencionarse el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de éstos.

Como adyuvantes son adecuados adicionalmente los policarboxilatos poliméricos, éstos son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de desde 500 hasta 70000 g/mol.

En el caso de las masas molares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se trata en el sentido de este documento de masas molares promedio en peso M_w de la forma ácida respectiva, que se determinaron básicamente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizándose un detector de UV. La medición tuvo lugar a este respecto frente a un patrón de ácido poliacrílico externo, que debido a su relación estructural con los polímeros investigados proporciona valores de peso molar reales. Estos datos difieren claramente de los datos de pesos molares, en los que se utilizan poli(ácidos estirenosulfónicos) como patrón. Las masas molares medidas frente a poli(ácidos estirenosulfónicos) son por regla general claramente mayores que las masas molares indicadas en este documento.

Polímeros adecuados son especialmente los poliactilatos, que presentan preferiblemente una masa molecular de desde 2000 hasta 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior pueden preferirse de este grupo a su vez los poliacti-

ES 2 288 951 T3

latos de cadena cortas, que presentan masas molares de desde 2000 hasta 10000 g/mol, y especialmente preferible de desde 3000 hasta 5000 g/mol.

5 Son adecuados además los policarboxilatos poliméricos, especialmente aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90% en peso de ácido acrílico y del 50 al 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a los ácidos libres, asciende a en general de 2000 a 70000 g/mol, preferiblemente de 20000 a 50000 g/mol y especialmente de 30000 a 40000 g/mol.

10 Los policarboxilatos (co)poliméricos pueden utilizarse o bien como polvo o bien como solución acuosa. El contenido de los agentes en policarboxilatos (co)poliméricos asciende preferiblemente a del 0,5 al 20% en peso, especialmente del 3 al 10% en peso.

15 Para la mejora de la solubilidad en agua los polímeros pueden contener como monómero también ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico.

20 También se prefieren especialmente los polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo aquellos que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados del alcohol vinílico o que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan como monómeros preferiblemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

25 Igualmente han de mencionarse como otras sustancias de adyuvancia preferidas los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente los ácidos poliaspárticos o sus sales y derivados.

30 Otras sustancias de adyuvancia adecuadas son los poliacetales, que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácido 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, tereftaldehído así como sus mezclas y a partir de ácidos poliolcarboxílicos tales como el ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

35 Otras sustancias de adyuvancia orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímero de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo catalizados con ácidos o con enzimas. Preferiblemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares medias en el intervalo de desde 400 hasta 500000 g/mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (ED) en el intervalo de desde 0,5 hasta 40, especialmente de desde 2 hasta 30 preferiblemente, siendo el ED una medida habitual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un ED de 100. Son útiles tanto las maltodextrinas con un ED entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa secos con un ED entre 20 y 37 como las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares superiores en el intervalo de desde 2000 hasta 30000 g/mol.

45 En el caso de los derivados oxidados de las dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes oxidantes, que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido para dar la función ácido carboxílico. Puede ser especialmente ventajoso un producto oxidado en el C₆ del anillo sacárido.

50 También los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente el disuccinato de etilendiamina, son otros coadyuvantes adecuados. A este respecto se usa N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferiblemente en la forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también los disuccinatos de glicerina y trisuccinatos de glicerina. Las cantidades de uso adecuadas se encuentran en las formulaciones que contienen zeolita y/o que contienen silicato a del 3 al 15% en peso.

55 Otros coadyuvantes orgánicos útiles son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que dado el caso pueden encontrarse también 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 ácidos.

60 Otras clases de sustancias con propiedades de coadyuvancia la representan los fosfonatos. Estos compuestos se describieron ya como sustancias adecuadas para la modificación de las superficies de las partículas. Pueden utilizarse también directamente como sustancias individuales.

Además pueden utilizarse como coadyuvantes todos los compuestos, que pueden configurar complejos con iones alcalinotérreos.

65 Además los agentes producidos pueden presentar todas las sustancias contenidas normalmente en detergentes y productos de limpieza, tales como enzimas, blanqueadores, activadores del blanqueo, formadores de complejos, inhibidores del agrisado, antiespumantes, sales inorgánicas, disolventes, agentes de ajuste del pH, sustancias olorosas, vehículos de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótopos, aceites de silicona, otros compuestos de Soil-

release, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, inhibidores del encogimiento, agentes protectores frente al arrugado, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, anti-oxidantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, sustancias auxiliares del planchado, agentes de fobizado y de impregnación, agentes de hinchamiento y antideslizantes, absorbentes de UV o sus mezclas.

5

Como enzimas que pueden usarse en los agentes se consideran aquellas de la clase de las oxidasas, proteasas, lipasas, cutinasas, amilasas, pululanases, celulasas, hemicelulasas, xilanasas y peroxidasas así como sus mezclas, por ejemplo proteasas tales como BLAP[®], Optimase[®], Opticean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Alcalase[®], Esperase[®] y/o Savinase[®], amilasas tales como Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®], Duramyl[®] y/o Purafect[®] OxAm, lipasas tales como Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®], celulasas tales como Celluzyme[®] y/o Carezame[®]. Son especialmente adecuados los principios activos enzimáticos obtenidos a partir de hongos o bacterias, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* o *Pseudomonas cepacia*. Las enzimas dado el caso usadas, tal como se describe por ejemplo en la memoria de la patente europea EP 0 564 476 o en las solicitudes de patente internacional WO 94/23005, pueden adsorberse en vehículos y/o empotrarse en sustancias de envuelta, para protegerlas frente a una inactivación temprana. Están contenidas en los agentes según la invención preferiblemente en cantidades de hasta el 10% en peso, especialmente de desde el 0,2% en peso hasta el 2% en peso, prefiriéndose especialmente enzimas estabilizadas frente a la degradación oxidativa.

Entre los compuestos que proporcionan H₂O₂ que sirven como blanqueadores tienen especial importancia el perborato de sodio tetrahidratado, perborato de sodio monohidratado y el percarbonato de sodio. Otros blanqueadores aptos son por ejemplo los persulfatos y sales mixtas con persulfatos, tales como las sales que pueden obtenerse bajo la denominación comercial CAROAT[®], peroxipirofosfatos, citratos prehidratados así como peróxido o sales de peróxido que proporcionan H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazeloico, ácido diperdodecanodioico o ftaloiminoperácidos tales como el ácido ftaliminoperhexanoico. Preferiblemente se utilizan peróxidos, perboratos alcalinos y/o percarbonatos alcalinos, en cantidades de desde el 0,1 hasta el 40% en peso, preferiblemente del 3 al 30% en peso, especialmente del 5 al 25% en peso.

Para conseguir durante el lavado a temperaturas de 60°C e inferiores, y especialmente durante el tratamiento previo de lavado un efecto blanqueante mejorado, pueden añadirse activadores del blanqueo. Como activadores del blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en condiciones de perhidrólisis producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferiblemente de 1 a 10 átomos de C, especialmente de 2 a 4 átomos de C, y/o dado el caso ácidos perbenzoicos sustituidos. Son adecuadas sustancias que portan grupos O y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o dado el caso grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas aciladas múltiples veces, especialmente tetraacetil-etilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, especialmente 1,3,4,6-tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, especialmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, especialmente n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n o iso-NOBS), ácidos hidroxicarboxílicos acilados, tales como citrato de trietil-O-acetilo (TEOC), anhídridos del ácido carboxílico, especialmente anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido itacónico y/o anhídrido del ácido succínico, amidas de ácido carboxílico, tales como N-metildiacetamida, glicolido, alcoholes polivalentes acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol, acetato de isopropenilo, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los ésteres enólicos conocidos de las solicitudes de patente alemana DE 196 16 693 y DE 196 16 767 así como manitol y sorbitol acetilado o sus mezclas descritas en la solicitud de patente europea EP 0 525 239 (SORMAN), derivados del azúcar acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa así como glutamina acetilada, dado el caso N-alquilada o gluconolactona, triazol o derivados de triazol y/o caprolactamas en forma de partículas y/o derivados de caprolactama, preferiblemente lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama y N-acetilcaprolactama, que se conocen a partir de las solicitudes de patente internacionales WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 y WO-A-95/17498. Los acilacetales sustituidos de manera hidrófila conocidos a partir de la solicitud de patente alemana DE-A-196 16 769 y las acil-lactamas descritas en la solicitud de patente alemana DE-A-196 16 770 así como en la solicitud de patente internacional WO-A-95/14075 se utilizan igualmente de manera preferible. También pueden utilizarse las combinaciones conocidas a partir de la solicitud de patente alemana DE-A- 44 43 177 de activadores del blanqueo convencionales. Igualmente pueden utilizarse derivados de nitrilo tales como cianopiridina, nitrilquats, por ejemplo N-alquilamoniocetonitrilos, y/o derivados de cianamida. Son activadores del blanqueo adicionales el 4-(octanoiloxi)-bencenosulfonato de sodio, n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n o iso-NOBS), undecenoiloxibencenosulfonato (UDOBs), dodecanoiloxibencenosulfonato de sodio (DOBs), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA, OBC 10) y/o dodecanoiloxibencenosulfonato (OBS 12), así como N-metilmorfolino-acetonitril (MMA). Los activadores del blanqueo de este tipo están contenidos en el intervalo de cantidades habitual de desde el 0,01 hasta el 20% en peso, preferiblemente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 15% en peso, especialmente del 1% en peso al 10% en peso, con respecto a la composición total.

Adicionalmente a los activadores del blanqueo convencionales o en su lugar pueden estar contenidos también los denominados catalizadores del blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que aumentan el blanqueo tales como por ejemplo complejos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo y salen o carbonilo. También son adecuados como catalizadores del blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como complejos de Co, Fe, Cu y Ru y amina, utilizándose preferiblemente aquellos compuestos, que se describen en el documento DE 197 09 284 A1.

ES 2 288 951 T3

Los detergentes textiles pueden utilizarse dependiendo de su fórmula especial para el tratamiento previo de la colada, para el lavado y para el tratamiento posterior, es decir como suavizantes, etc. Una utilización en un agente de tratamiento posterior (por ejemplo suavizante) puede tener como efecto principalmente la mejora de la hidrofili-
5 pero no llevar hasta más tarde, es decir en un proceso de lavado que tiene lugar tras llevarlo puesto, a un éxito visible.

Los agentes de tratamiento previo que contienen las partículas usadas según la invención, contienen como sus-
tancias contenidas adicionales preferiblemente tensioactivos aniónicos y no iónicos, dado el caso blanqueadores y
10 otros componentes. Si los agentes de tratamiento previo se encuentran en la forma de pulverizados, por regla general contienen además disolventes, tales como bencina.

Los detergentes textiles, que se encuentran en forma de líquida a en gel, pueden contener de desde el 5-40% en peso,
preferiblemente de desde el 15-30% en peso, de tensioactivos no iónicos líquidos, el 1-20% en peso, preferiblemente el
5-15% en peso de tensioactivos aniónicos, hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 5% en peso de tensioactivos
15 sacáridos, hasta el 20% en peso, preferiblemente de desde el 5 hasta el 15% en peso de jabón, hasta el 10% en peso,
preferiblemente de desde el 1 hasta el 7% en peso de citrato, así como dado el caso enzimas, blanqueadores, colorante,
perfume, polímeros (por ejemplo frente al agrisado) y/o fosfonatos.

Un agente de tratamiento posterior, tal como un suavizante textil, contiene además de las partículas utilizadas según
la invención tensioactivos catiónicos así como dado el caso otras sustancias contenidas habituales y disolventes.

Ejemplos

La mejora del desprendimiento de suciedad o la reducción de la capacidad de volver a ensuciarse se determinó
mediante la medición de la modificación de la hidrofili-
25 tamaño de 2 cm x 8 cm durante 24 horas en

- A agua
- B sol de SiO₂ al 2,5% (que puede obtenerse de Merck KGaA, Darmstadt, al 10%)
- 30 C sol de SiO₂ al 2,5% (que puede obtenerse de Merck KGaA, Darmstadt, al 10%) + Sokalan® HP22 al 0,1%
(polímero de polietilenglicol-acetato de vinilo, producto comercial de BASF AG)
- D Sokalan® HP22 al 0,1% (polímero de polietilenglicol-acetato de vinilo, producto comercial de BASF AG).

Posteriormente se secaron los trapos y se midió la capacidad de absorción de agua (en g). Se determinó la capacidad
de absorción de agua con un tensiómetro habitual en el comercio (Krüss K14). Se acercó la muestra textil tanto a la
superficie de agua desde arriba, hasta que el primer contacto con el agua tuvo como efecto un aumento de peso
40 detectable para el aparato. Posteriormente se midió el aumento de peso adicional en el material textil retenido durante
dos minutos.

Se representan los resultados de la medición en la tabla siguiente, indicándose el aumento de la hidrofili-
% con respecto al valor del tratamiento con agua. La hidrofili-
45 dad del material textil tras el tratamiento con agua se tomó como 1.

	A	B	C	D
Algodón	1	13	5	-2,6
50 Poliéster/algodón	1	15	15	1,4

Los resultados de la medición muestran que pudo aumentarse claramente la hidrofili-
55 dad en el caso de algodón y tejidos mixtos de algodón.

REIVINDICACIONES

1. Uso de partículas con un tamaño de partícula de desde 5 hasta 500 nm para la mejora del desprendimiento de suciedad de y/o la reducción de la capacidad de volver a ensuciarse en superficies textiles de algodón o tejidos mixtos de algodón.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas presentan un tamaño de partícula de desde 5 hasta 250 nm.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque las partículas se seleccionan de cualquier ácido silícico de precipitación, aerogel, xerogel, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, boehmita ($\text{Al}(\text{O})\text{OH}$), ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN , hidroxiapatita, bentonitas, hectorita, $\text{SiO}_2\text{:CeO}_2$, SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$, MgAl_2O_4 , HfO_2 , soles, tales como soles de SiO_2 , soles de Al_2O_3 o soles de TiO_2 , así como mezclas de los anteriores.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las partículas se utilizan para el acabado textil, en detergentes textiles, para el tratamiento previo o posterior textil.

5. Uso según la reivindicación 4, **caracterizado** porque las partículas están contenidas en los agentes en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 35% en peso, con respecto al agente acabado.

6. Uso según una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado** porque las partículas de escala nanométrica se encuentran en la solución de aplicación en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 10% en peso, preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, con respecto a la solución de aplicación.

7. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque el valor de pH de la solución de aplicación se encuentra entre 6 y 12, especialmente entre 7 y 10,5.

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque las superficies de las partículas se modifican con formadores de complejos seleccionados de los fosfonatos, tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido aminotri(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) así como ácido 2-fosfobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que en la mayoría de los casos se encuentran en la forma de sus sales de amonio o de metal alcalino, formadores de complejos de metales pesados, tales como ácido etilendiaminotetraacético o ácido nitrilotriacético en la forma de los ácidos libres o como sales de metal alcalino, sus derivados, sales de metales alcalinos de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos, así como ácidos hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular, tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico o ácido glucónico o sus sales.

9. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado** porque los agentes contienen agentes de hidrofiliación seleccionados del grupo de etanol, n o i-propanol, butanoles, etilenglicolmetil éter, etilenglicoletil éter, etilenglicolpropil éter, etilenglicolmono-n-butil éter, dietilenglicol-metil éter, dietilenglicoletil éter, propilenglicolmetil, etil o propil éter, dipropilenglicolmonometil o etil éter, diisopropilenglicolmonometil o etil éter, metoxi, etoxi o butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butil éter, alcoholes, especialmente alcanos $\text{C}_1\text{-C}_4$, glicoles y polioles así como polietilenglicol líquido a temperatura ambiente, éster del ácido carboxílico y cualquier mezcla de los anteriores.

10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque las partículas se añaden a agentes de líquidos a en forma de gel o que se encuentran en forma sólida, especialmente polvos o productos compactados, tales como comprimidos.

11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se utilizan adicionalmente tensioactivos, que se seleccionan de los tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfóteros y catiónicos así como cualquiera de sus mezclas.