



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 513**

51 Int. Cl.:
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01938265 .4**
86 Fecha de presentación : **15.06.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1305384**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2003**

54 Título: **Derivados de acetonitrilo confeccionados en forma de partículas como activadores de blanqueo en agentes de lavado sólidos.**

30 Prioridad: **04.08.2000 DE 100 38 845**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2008

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

72 Inventor/es: **Middelhauve, Birgit;
Speckmann, Horst-Dieter;
Poethkow, Jörg y
Kihn-Botulinski, Martina**

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

ES 2 288 513 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).

ES 2 288 513 T3

DESCRIPCIÓN

Derivados de acetonitrilo confeccionados en forma de partículas como activadores de blanqueo en agentes de lavado sólidos.

La presente invención se refiere al empleo de derivados del acetonitrilo confeccionados en forma de partículas como activadores para, especialmente, compuestos inorgánicos peroxigenados para el blanqueo de suciedades coloreadas de textiles así como agentes de lavado que contienen tales activadores.

Los compuestos inorgánicos, peroxigenados, especialmente el peróxido de hidrógeno y los compuestos peroxigenados sólidos, que se disuelven en agua con liberación de peróxido de hidrógeno, tales como el perborato de sodio y el perhidrato de carbonato de sodio, se utilizan desde hace mucho tiempo como agentes oxidantes para finalidades de desinfección y de blanqueo. En soluciones diluidas, el efecto oxidante de estas substancias depende en gran medida de la temperatura; de este modo solamente se alcanza un blanqueo suficientemente rápido de los artículos textiles ensuciados, por ejemplo con H_2O_2 o con perborato en baños alcalinos de blanqueo, a temperaturas situadas aproximadamente por encima de los $80^\circ C$. A temperaturas más bajas puede mejorarse el efecto oxidante de los compuestos inorgánicos peroxigenados mediante la adición de los denominados activadores de blanqueo, habiéndose dado a conocer en la literatura un gran número de proposiciones ante todo de la clase de substancias constituidas por los compuestos N-acilo u O-acilo, por ejemplo las alquilendiaminas poliacyladas, especialmente la tetraacetilendiamina, los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo, las hidantoinas N-aciladas, las hidrazidas, los triazoles, las hidrotiazinas, los urazoles, las dicetopiperazinas, las sulfurilamidas y los cianuratos, además los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido del ácido ftálico, los ésteres de los ácidos carboxílicos, especialmente el nonanoiloxibencenosulfonato de sodio, el isononoiloxibencenosulfonato de sodio y los derivados sacáridos acilados, tal como la pentaacetilglucosa. Mediante la adición de estas substancias puede aumentarse el efecto de blanqueo de los baños acuosos de peróxido de tal manera, que ya se presenten a temperaturas próximas a los $60^\circ C$, esencialmente los mismos efectos que con el baño de peróxido sólo a $95^\circ C$.

En los esfuerzos para conseguir procedimientos de lavado y de blanqueo con ahorro de energía han adquirido significado en los últimos años temperaturas de aplicación claramente situadas por debajo de los $60^\circ C$, especialmente por debajo de los $45^\circ C$ y valores inferiores a éstos para la temperatura de lavado en frío.

El efecto de los compuestos activadores, conocidos hasta ahora, disminuye visiblemente, por regla general, a estas bajas temperaturas. Por lo tanto no han faltado esfuerzos para desarrollar activadores más activos en este intervalo de temperaturas sin que es haya podido vislumbrar hasta ahora un éxito convincente.

Se conoce por la solicitud de patente internacional WO 98/23719 que pueden emplearse compuestos de la fórmula general A



en la que R^1 , R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo arilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, pudiendo ser los grupos R^2 y R^3 también parte de un heterociclo que abarque el átomo de N y, en caso dado, otros heteroátomos, y X significa un anión compensador de la carga, como activadores para, especialmente, compuestos inorgánicos peroxigenados en soluciones acuosas de limpieza para la vajilla. De este modo se consigue una mejora del efecto oxidante y del efecto de blanqueo, especialmente de los compuestos inorgánicos peroxigenados a bajas temperaturas situadas por debajo de los $80^\circ C$, especialmente en el intervalo de temperaturas comprendido entre aproximadamente $15^\circ C$ y $55^\circ C$. Sin embargo, los compuestos según la fórmula general (A) son, normalmente, poco estables al almacenamiento especialmente en combinación con otros componentes de los agentes de lavado y de limpieza y, especialmente, son extraordinariamente sensibles frente a la humedad. Algunos de los representantes de los compuestos según la fórmula general (A) con una actividad reforzadora del blanqueo especialmente buena, son líquidos a temperatura ambiente; otros se presentan en estado líquido en el transcurso de su fabricación, por ejemplo en forma de solución acuosa, y únicamente pueden transformarse a partir de la misma en la forma sólida pura con considerables pérdidas. En ambos casos el empleo de un agente sólido, por ejemplo en forma de partículas, plantea dificultades.

Una subclase de tales agentes en forma de partículas está constituida por los agentes de lavado en forma de tabletas. Los agentes entabletados tienen una serie de ventajas frente a los productos en forma de polvo o líquidos: pueden dosificarse y manipularse de una manera más sencilla y tienen ventajas en cuanto al almacenamiento y durante el transporte debido a su estructura compacta. Por lo tanto existe ya un extraordinario estado de la técnica relativo a los cuerpos moldeados de agentes de lavado y de limpieza, que se refleja también en una ingente literatura de patentes. Inicialmente los desarrolladores de los productos en forma de tabletas tuvieron la idea de liberar determinados componentes a través de zonas de los cuerpos moldeados con composiciones diferentes, solamente bajo condiciones definidas en el proceso de lavado o de limpieza para mejorar de este modo el éxito de la limpieza. En este caso se han impuesto, además de las tabletas constituidas por núcleo/corteza y las tabletas constituidas por anillo/núcleo, conocidas desde hace mucho tiempo en la industria farmacéutica, especialmente los cuerpos moldeados con varias capas, que se ofrecen en la actualidad en muchos sectores del lavado y de la limpieza o de la higiene.

ES 2 288 513 T3

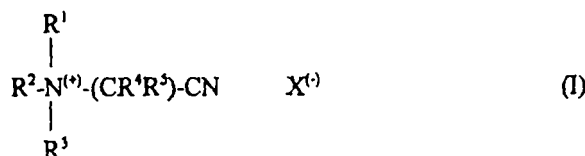
Las tabletas polifásicas de limpieza para el WC han sido descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 0 055 100. Esta publicación divulga bloques de agentes para la limpieza del inodoro, que comprenden un cuerpo moldeado constituido por una composición de agente de limpieza que se disuelve lentamente, en el que se ha incrustado una tableta de agente de blanqueo. Esta publicación divulga, simultáneamente, las formas más diversas para la configuración de los cuerpos moldeados polifásicos. La fabricación de los cuerpos moldeados se lleva a cabo, según las enseñanzas de esta publicación, bien mediante la inserción de una tableta prensada de agente de blanqueo en un molde y colada alrededor de esta tableta con la composición del agente de limpieza, o mediante la colada de una parte de la composición del agente de limpieza en el molde, seguido de la inserción de la tableta prensada del agente de blanqueo y, eventualmente, a continuación sobrecolada con una cantidad adicional de la composición del agente de limpieza.

Del mismo modo, la solicitud de patente europea EP 0 481 547 describe cuerpos moldeados polifásicos de agentes de limpieza, que se emplearían, según esta publicación, para el fregado a máquina de la vajilla. Estos cuerpos moldeados tienen la forma de tabletas de núcleo/corteza y se fabrican mediante prensado escalonado de los componentes: en primer lugar se lleva a cabo el prensado de una composición del agente de blanqueo para dar un cuerpo moldeado, que se inserta en una matriz semirrellena con una composición polímera, que a continuación se rellena con una cantidad adicional de la composición polímera y se prensa para dar cuerpos moldeados de agentes de blanqueo dotados con un recubrimiento polímero. El procedimiento se repite a continuación con una composición alcalina de agente de limpieza de tal manera que se obtenga como resultado un cuerpo moldeado trifásico.

Se conocen por la solicitud de patente internacional WO 98/23531 N-alquil-amonionitrilos heterocíclicos que, por lo demás, son de un tipo abarcado por la fórmula (A) anteriormente indicada, que han sido confeccionados en forma de granulados, habiéndose citado como materiales de separación para los N-alquil-amonionitrilos, por ejemplo, el ácido silícico, los silicatos y el óxido de aluminio.

Se ha encontrado ahora que determinados derivados del acetonitrilo, confeccionados en forma de partículas, pueden ser incorporados de manera estable al almacenamiento, en agentes para el lavado de artículos textiles sólidos, especialmente en forma de tabletas, eliminándose los inconvenientes anteriormente citados, presentándose como ventaja adicional un elevado rendimiento de blanqueo en comparación con los agentes que contienen el derivado del acetonitrilo como componente simplemente mezclado o bien como único componente.

El objeto de la invención consiste en el empleo de compuestos confeccionados en forma de partículas, con ayuda de materiales de soporte inorgánicos, que contienen silicato, de la fórmula general I,



en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o un resto alquenoilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, un resto alquilo o un resto alquenoilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, substituido, con al menos un substituyente elegido del grupo formado por -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilo o un resto alquenoilo con un grupo alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono o significa un resto alquilo o un resto alquenoilo substituidos con un grupo alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono y, al menos, otro substituyente sobre el anillo aromático, R² significa -CH₂CN y R³ se elige entre -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6, R⁴ y R⁵ tienen, independientemente entre sí, un significado indicado precedentemente para R¹, R² o R³ y X significa un anión compensador de la carga, que se elige entre los halógenuros, tal como el cloruro, el fluoruro, el yoduro y el bromuro, el nitrato, el hidróxido, el fosfato, el hidrógenofosfato, el dihidrógenofosfato, el pirofosfato, el metafosfato, el hexafluorofosfato, el carbonato, el hidrógenocarbonato, el sulfato, el hidrógenosulfato, el clorato, el perclorato, el formiato, el acetato, el citrato, el etosulfato o el metosulfato o mezclas de los mismos, como activadores para compuestos peroxigenados especialmente inorgánicos en agentes sólidos para el lavado de artículos textiles, que se utilicen en soluciones de lavado esencialmente acuosas.

La obtención de los compuestos según la fórmula I puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos o de acuerdo con los mismos, como los que han sido divulgados en las publicaciones de Abraham en Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), página 1 y siguientes, o de Arnett en J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), página 5892 y siguientes.

El compuesto según la fórmula general I se emplea en los agentes de lavado en forma confeccionada como partículas, es decir aplicado sobre un material inorgánico de soporte. En este caso puede llevarse a cabo la aplicación sobre el material de soporte de tal manera, que se introduce bajo agitación el material de soporte en una solución del compuesto según la fórmula I, tal como se obtiene en el ámbito de su fabricación y se elimina, en caso dado, el disolvente acuoso en vacío, en caso deseado a temperatura elevada. Sin embargo puede pulverizarse superficialmente la solución del compuesto según la fórmula I sobre el material de soporte y someterlo al mismo tiempo o, en caso dado, a continuación, a un proceso de secado. En este caso es preferente que las partículas, formadas por medio del procedimiento de confeccionado, presenten un diámetro en el intervalo comprendido entre 0,4 mm y 1,2 mm.

ES 2 288 513 T3

Como materiales de soporte entran en consideración, además del silicato, todas las sustancias inorgánicas, que no interaccionen de una manera inaceptablemente negativa con el compuesto de la fórmula I, por ejemplo los carbonatos alcalinos, los sulfatos alcalinos, los hidrógenosulfatos alcalinos, los hidrógenocarbonatos alcalinos, los fosfatos alcalinos, los dihidrógenofosfatos alcalinos, los hidrógenofosfatos dialcalinos y sus mezclas. Preferentemente se emplearán aquellos materiales de soporte cuya superficie interna se encuentre en el intervalo comprendido entre 10 m²/g hasta 500 m²/g, especialmente desde 100 m²/g hasta 450 m²/g. A los materiales de soporte de tipo silicato, especialmente adecuados en el ámbito de la presente invención, pertenecen, por ejemplo, tanto los silicatos alcalinos así como también los ácidos silícicos, el gel de sílice y las arcillas así como sus mezclas. Sin embargo, el material de soporte está, preferentemente, exento de zeolitas. El material de soporte, que contiene silicato, contiene, además del componente silicato, en caso dado otros componentes inertes en forma de partículas, que no perjudiquen de una manera inaceptable la estabilidad de los compuestos de la fórmula I.

Los ácidos silícicos, que han sido fabricados según un procedimiento térmico (hidrólisis a la llama de SiCl₄) (los denominados ácidos silícicos pirógenos), pueden emplearse del mismo modo que los ácidos silícicos fabricados por medio de procedimientos húmedos. Los geles de sílice son ácidos silícicos coloidales con una consistencia elástica hasta sólida y con una estructura porosa ampliamente desprendida, mediante la cual se produce una elevada capacidad para la absorción de los líquidos. Éstos pueden fabricarse mediante la acción de ácidos minerales sobre los vidrios solubles. Las arcillas son silicatos cristalinos o amorfos, de origen natural, del aluminio, del hierro, del magnesio, del calcio, del potasio y del sodio, por ejemplo el caolín, el talco, la pirofilita, la attapulgita, la sepiolita, la montmorillonita y la bauxita. También es posible el empleo de silicato de aluminio como material de soporte o como componente de una mezcla de materiales de soporte. Preferentemente el material de soporte presenta un tamaño de las partículas situado en el intervalo comprendido entre 100 μm y 1,5 mm.

En los compuestos, confeccionados en forma de partículas, de la fórmula I, se presenta, preferentemente, desde 10 hasta 50 partes en peso del material de soporte y desde 50 hasta 90 partes en peso del compuesto de la fórmula I. Las partículas pueden estar recubiertas también totalmente, o al menos, parcialmente, con materiales inorgánicos y/o con materiales orgánicos.

El derivado del acetonitrilo confeccionado en forma de partículas con ayuda del material de soporte, que contiene silicato, puede contener, además, un material orgánico con un punto de fusión situado por encima de los 40°C, especialmente tensioactivo no iónico y/o puede estar recubierto con dicho material. Esto puede influenciar positivamente sobre las propiedades de descomposición de la partícula correspondiente en sistemas acuosos y/o sobre su estabilidad al almacenamiento.

Un derivado del acetonitrilo, según la fórmula I, confeccionado de este modo en forma de partículas se incorporará preferentemente en agentes de lavado, que estén previstos para el empleo en soluciones de lavado para artículos textiles, para el blanqueo de suciedades coloreadas. En este caso se entenderá por el concepto de blanqueo, tanto el blanqueo de la suciedad que se encuentre sobre la superficie de los artículos textiles, especialmente té, así como también el blanqueo de la suciedad desprendida del artículo textil, que se encuentra en el baño de lavado.

Además, la invención se refiere a agentes sólidos de lavado y, entre éstos, preferentemente a aquellos para ser empleados en los procedimientos de lavado a máquina, que contengan un compuesto según la fórmula I, precedentemente descrito, en confeccionado correspondiente en forma de partículas, y a un procedimiento para el lavado de la colada mediante el empleo de un compuesto confeccionado de este modo.

El empleo, según la invención, como activador de blanqueo consiste esencialmente en conseguir, en presencia de un artículo textil impurificado con suciedades coloreadas, aquellas condiciones bajo las cuales puedan reaccionar entre sí un agente oxidante de tipo peróxido y el derivado del acetonitrilo, activador del blanqueo, con el fin de conseguir un producto derivado de acción oxidante reforzada. Tales condiciones se presentan, especialmente, cuando ambos participantes en la reacción se encuentren mutuamente en solución acuosa. Esto puede verificarse mediante una adición por separado del compuesto peroxigenado y del derivado del acetonitrilo a una solución que contenga, en caso dado, agentes de lavado. Sin embargo el procedimiento según la invención se llevará a cabo, de forma especialmente ventajosa, mediante el empleo de un agente de lavado según la invención, que contenga el derivado del acetonitrilo, activador del blanqueo y, en caso dado, un agente oxidante que contenga peróxígeno, preferentemente elegido entre el grupo formado por los perácidos orgánicos, el peróxido de hidrógeno, el perborato y el percarbonato así como sus mezclas. El compuesto peroxigenado puede añadirse a la solución también más tarde, en substancia o preferentemente en forma de solución o de suspensión acuosa, cuando se utilice un agente de lavado exento de peróxido.

De acuerdo con las finalidades de aplicación, pueden variarse ampliamente las condiciones. De este modo entran en consideración, además de soluciones puramente acuosas, también mezclas constituidas por agua y por disolventes orgánicos adecuados como medios para la reacción. Las cantidades empleadas de los compuestos peroxigenados se elegirán, de tal manera, que estén presentes en las soluciones entre 10 ppm y un 10% de oxígeno activo, preferentemente entre 50 ppm y 5.000 ppm de oxígeno activo. También la cantidad empleada de derivado del acetonitrilo, con actividad de blanqueo, depende de la finalidad de aplicación. De acuerdo con el grado de activación deseado se emplearán desde 0,00001 moles hasta 0,25 moles, preferentemente desde 0,001 moles hasta 0,02 moles de activador por mol del compuesto peroxigenado, sin embargo pueden sobrepasarse o no alcanzarse estos límites en casos especiales.

Otro objeto de la invención está constituido por un agente de lavado sólido que contiene desde un 0,1% en peso hasta un 10% en peso, especialmente desde un 0,22% en peso hasta un 6% en peso de un derivado del acetonitrilo según la fórmula I en la forma confeccionada en estado de partículas, como se ha descrito precedentemente, además de los componentes usuales, compatibles con el compuesto.

5

Los agentes sólidos, según la invención, que pueden presentarse, por ejemplo, en forma de producto sólido en estado de polvo o en forma de tabletas pueden contener, además del activador de blanqueo, empleado según la invención, en principio todos los componentes conocidos usuales en tales agentes. Los agentes según la invención pueden contener, especialmente, substancias adyuvantes, tensioactivos con actividad superficial, compuestos peroxigenados, disolventes orgánicos miscibles con el agua, enzimas, agentes secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH y otros productos auxiliares tales como inhibidores del corrido de los colores, reguladores de la espuma, otros productos activos reforzadores del blanqueo así como colorantes y productos odorizantes.

10

Como compuestos peroxigenados, adecuados para el empleo en los agentes según la invención, entran en consideración, especialmente, las sales inorgánicas suministradoras de peróxido de hidrógeno bajo las condiciones de lavado, a las cuales pertenecen los perboratos, los percarbonatos, los persulfatos y/o los persulfatos alcalinos tal como Caroat (monoperoxosulfato de potasio), así como también perácidos orgánicos o bien sales perácidas de ácidos orgánicos, como el ácido ftalimidopercaprónico, el ácido perbenzoico o sales del ácido diperdodecanodioico. Tales compuestos peroxigenados sólidos pueden emplearse, por ejemplo, en forma de polvos o de granulados, que pueden estar recubiertos también, en principio, de manera conocida. Los compuestos peroxigenados están presentes en cantidades de hasta un 50% en peso preferentemente, especialmente desde un 5% en peso hasta un 30% en peso y, de forma especialmente, desde un 8% en peso hasta un 25% en peso. Puede ser conveniente la adición de pequeñas cantidades de estabilizantes conocidos de los agentes de blanqueo tales como, por ejemplo, de fosfonatos, de boratos o bien de metaboratos y de metasilicatos así como de sales de magnesio tal como el sulfato de magnesio.

15

Los agentes según la invención pueden contener un tensioactivo o varios tensioactivos, entrando en consideración, especialmente, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos y sus mezclas, así como también tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos y anfóteros.

20

Los tensioactivos no iónicos adecuados son, especialmente, los alquilglicósidos y los productos de etoxilación y/o los productos de propoxilación de los alquilglicósidos o de los alcoholes lineales o ramificados con, respectivamente, 12 hasta 18 átomos de carbono en la parte alquilo y con 3 hasta 20, preferentemente con 4 hasta 10 grupos de alquiler. Además, pueden emplearse los productos de etoxilación y/o los productos de propoxilación correspondientes de las N-alquil-aminas, de los dioles vecinales, de los ésteres de los ácidos grasos y de las amidas de los ácidos grasos, que correspondan a dichos derivados alcohólicos de cadena larga, en lo que se refiere a la parte alquilo, así como de alquilfenoles con 5 hasta 12 átomos de carbono en el resto alquilo.

25

Como tensioactivos no iónicos se emplearán, preferentemente, alcoholes, especialmente primarios, alcoxilados, ventajosamente etoxilados con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono y, en promedio, 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, cuyo resto alcohólico puede ser lineal o puede estar, preferentemente, ramificado por metilo en la posición 2, o bien puede contener en mezcla restos lineales y ramificados por metilo, tal como se presentan usualmente en los restos de oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferentes los etoxilatos de alcoholes con restos lineales constituidos por alcoholes de origen natural con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo constituidos por alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o por alcohol olefílico y, en promedio, 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, los alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono con 3 EO o con 4 EO, los alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono con 7 EO, los alcoholes con 13 hasta 15 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO, con 7 EO o con 8 EO, los alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO o con 7 EO y mezclas de los mismos, tales como las mezclas constituidas por alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono con 3 EO y alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono con 7 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores estadísticos medios, que pueden ser un número entero o un número fraccionario para un producto especial. Los etoxilatos de alcohol, preferentes, presentan una distribución estrecha de los homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, pueden emplearse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos a este respecto son los alcoholes grasos (de sebo) con 14 EO, con 16 EO, con 20 EO, con 25 EO, con 30 EO o con 40 EO. Especialmente pueden emplearse compuestos que formen una cantidad de espuma extraordinariamente pequeña en agentes para el empleo en procedimientos mecánicos. A éstos pertenecen, preferentemente, los alquilpolietilenglicol-polipropilenglicoléteres con 12 hasta 18 átomos de carbono con, respectivamente, hasta 8 moles inclusive de unidades de óxido de etileno y de unidades de óxido de propileno en la molécula. Sin embargo pueden emplearse, también, otros tensioactivos no iónicos conocidos, que formen una cantidad de espuma pequeña, tales como por ejemplo los alquilpolietilenglicol-polibutilenglicoléteres con 12 hasta 18 átomos de carbono con, respectivamente, hasta 8 moles inclusive de unidades de óxido de etileno y de unidades de óxido de butileno en la molécula así como los alquilpolialquilenglicoléteres mixtos cerrados en los grupos extremos. Son especialmente preferentes también los alcoholes alcoxilados que contengan grupos hidroxilo, como los que se han descrito en la solicitud de patente europea EP 0 300 305, que se denominan hidroxietéres mixtos. A los tensioactivos no iónicos pertenecen también los alquilglicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la que R significa un resto con 8 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono alifático, primario, de cadena lineal o ramificado por metilo, especialmente ramificado por metilo en la posición 2 y G significa una unidad de glicosa con 5 o con 6 átomos de carbono, preferentemente significa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y de los oligoglicósidos, es un número arbitrario -que puede tomar incluso valores fraccionarios como

30

35

40

45

50

55

60

65

magnitud que se determina analíticamente- comprendido entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra comprendido entre 1,2 y 1,4. Del mismo modo son adecuadas las amidas de los ácidos polihidroxi-grasos de la fórmula (II), en la que R¹CO significa un resto acilo alifático con 6 hasta 22 átomos de carbono, R² significa hidrógeno, un resto alquilo o un resto hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, con 3 hasta 10 átomos de carbono y con 3 hasta 10 grupos hidroxilo:



Preferentemente, la amida del ácido polihidroxi-graso se deriva de azúcares reductores con 5 o 6 átomos de carbono, especialmente de la glucosa. Al grupo de las amidas de los ácidos polihidroxi-grasos pertenecen, también, los compuestos de la fórmula (III),



en la que R³ significa un resto alquilo o un resto alqueno lineal o ramificado con 7 hasta 12 átomos de carbono, R⁴ significa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico o significa un resto arileno con 2 hasta 8 átomos de carbono y R⁵ significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o significa un resto arilo o un resto oxialquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, siendo preferentes los restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o el resto fenilo, y [Z] significa un resto de polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está substituida por, al menos, dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilado o propoxilados de este restos. Preferentemente, [Z] es obtenido también en este caso mediante la aminación reductora de un azúcar tal como la glucosa, la fructosa, la maltosa, la lactosa, la galactosa, la manosa o la xilosa. Los compuestos substituidos por N-alcoxi o por N-ariloxi pueden transformarse a continuación, por ejemplo, según las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 95/07331, mediante reacción con ésteres de metilo de los ácidos grasos en presencia de un alcóxido que actúe como catalizador, para dar las amidas de los ácidos polihidroxi-grasos deseadas. Otra clase de tensioactivos no iónicos, preferentemente empleados, que se emplean bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, especialmente junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquilglicósidos, son los ésteres de alquilo de los ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente los ésteres de metilo de los ácidos grasos, como los que se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se obtienen, preferentemente, según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533. También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo de las alcanolamidas de los ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no supone, preferentemente, más que la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no supone más que la mitad de los mismos. Como otros tensioactivos entran en consideración los tensioactivos denominados geminales. Se entenderán con esta denominación, en general, aquellos compuestos que tengan dos grupos hidrófilos por molécula. Estos grupos están separados por regla general entre sí por medio de un denominado "espaciador". Este espaciador es, por regla general, una cadena carbonada, que debe ser suficientemente larga para que los grupos hidrófilos se encuentren a una distancia suficiente para que puedan actuar independientemente entre sí. Tales tensioactivos se caracterizan, en general, por medio de una concentración micelar crítica extraordinariamente pequeña y por la capacidad de reducir en gran medida la tensión superficial del agua. En casos excepcionales se entenderá bajo el concepto de tensioactivos geminales no solamente tales tensioactivos "dímeros", sino también los correspondientes tensioactivos "trímeros". Los tensioactivos geminales adecuados son, por ejemplo, hidroxietéres mixtos sulfatados según la solicitud de patente alemana DE 43 21 022 o dimeralcohol-bis- y trimeralcohol-trissulfatos y -étersulfatos según la solicitud de patente alemana DE 195 03 061.

Los éteres mixtos dímeros y trímeros, cerrados en los grupos extremos, según la solicitud de patente alemana DE 195 13 391 se caracterizan, especialmente, por su bifuncionalidad y por su multifuncionalidad. De este modo los citados tensioactivos cerrados en los grupos extremos tienen buenas propiedades humectantes y, en este caso, forman una cantidad de espuma pequeña de tal manera que son adecuados especialmente para el empleo en los procedimientos de lavado o de limpieza mecánicos. Sin embargo pueden emplearse también amidas de ácidos polihidroxi-grasos o amidas de ácidos poli-polihidroxi-grasos geminales, como las que se han descrito en las solicitudes de patente internacionales WO 95/19953, WO 95/19954 y WO 95/19955.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son, especialmente, jabones y aquellos que contienen grupos sulfato o grupos sulfonato. Como tensioactivos del grupo sulfonato entran en consideración preferentemente los bencenosulfonatos de alquilo con 9 hasta 13 átomos de carbono, los olefinasulfonatos, es decir mezclas constituidas por sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroxialcano así como disulfonatos, como los que se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas con 12 hasta 18 átomos de carbono con el doble enlace situado en el extremo o en el interior de la cadena, mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y a continuación hidrólisis alcalina o ácida de los productos de

ES 2 288 513 T3

la sulfonación. También son adecuados los sulfonatos de alcano, que se obtienen a partir de alcanos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo mediante sulfocloración o mediante sulfoxidación con subsiguiente hidrólisis o bien neutralización. También son adecuados los ésteres de los ácidos α -sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo los ésteres de metilo α -sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, de semillas de palma o de sebo, que se preparan mediante α -sulfonación de los ésteres de metilo de los ácidos grasos de origen vegetal y/o animal, con 8 hasta 20 átomos de carbono en la molécula de los ácidos grasos y a continuación neutralización para dar monosales solubles en agua. Preferentemente se trata en este caso de ésteres α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de palma, de semillas de palma o de sebo, pudiendo estar presentes también productos de sulfonación de ácidos grasos insaturados, por ejemplo del ácido oleico, en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades no mayores que aproximadamente un 2 hasta un 3% en peso. Son especialmente preferentes los ésteres de alquilo de los ácidos α -sulfograsos que presenten una cadena alquilo en el grupo éster con un número de átomos de carbono no mayor que 4, por ejemplo los ésteres de metilo, los ésteres de etilo, los ésteres de propilo y los ésteres de butilo. De manera especialmente ventajosa se emplearán los ésteres de metilo de los ácidos α -sulfograsos (MES), así como también sus disales saponificadas. Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina sulfonados de ácidos grasos, que representan monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, como los que se obtienen durante la fabricación por esterificación mediante un monoglicérido con 1 hasta 3 moles de ácidos grasos o en la transesterificación de los triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Como sulfatos de alqu(en)ilo serán preferentes las sales alcalinas y, especialmente, las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo constituidos por los alcoholes grasos de coco, los alcoholes grasos de sebo, el alcohol laurílico, el alcohol miristílico, el alcohol cetílico o el alcohol estearílico o los oxoalcoholes con 10 hasta 20 átomos de carbono y aquellos semiésteres de los alcoholes secundarios con esta longitud de cadena. Además, son preferentes los sulfatos de alqu(en)ilo con la citada longitud de cadena, que contengan un resto alquilo sintético de cadena lineal, preparado en base a la química del petróleo, que tengan un comportamiento a la degradación análogo al de los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Son especialmente preferentes, desde un punto de vista del interés de la tecnología del lavado, los sulfatos de alquilo con 12 hasta 16 átomos de carbono y los sulfatos de alquilo con 12 hasta 15 átomos de carbono así como los sulfatos de alquilo con 14 hasta 15 átomos de carbono. También son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo, que pueden obtenerse por ejemplo según la memoria descriptiva de las patentes norteamericanas US 3 234 258 o US 5 075 041 y que pueden adquirirse como productos comerciales de la firma Shell Oil Company bajo el nombre DAN[®]. También son adecuados los monoésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes con 7 hasta 21 átomos de carbono de cadena lineal o de cadena ramificada, etoxilados con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, tales como los alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono ramificados con 2-metilo con, en promedio, 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con 1 hasta 4 EO. A los tensioactivos aniónicos preferentes pertenecen, también, las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres del ácido sulfosuccínico y que representan los monoésteres y/o los diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente con alcoholes grasos y, especialmente, con alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos de alcoholes grasos con 8 hasta 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos. De forma especialmente preferente, los sulfosuccinatos contienen un resto de alcohol graso, que se deriva de los alcoholes grasos etoxilados que representan tensioactivos no iónicos considerados en sí mismos. En este caso son especialmente preferentes, a su vez, los sulfosuccinatos, cuyos restos alcohólicos se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución estrecha de los homólogos. Del mismo modo, es posible también emplear los ácidos alqu(en)ilsuccínicos con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales. Como otros tensioactivos aniónicos entran en consideración derivados de los ácidos grasos de aminoácidos, por ejemplo de la N-metilaurina (tauridos) y/o de la N-metilglicina (sarcósidos). Son especialmente preferentes en este caso los sarcósidos o bien los sarcosinatos y entre éstos, ante todo, los sarcosinatos de los ácidos grasos superiores y, en caso dado, monoinsaturados o poliinsaturados, tal como el sarcosinato de oleilo. Como otros tensioactivos aniónicos entran en consideración, especialmente, los jabones. Son especialmente adecuados los jabones de los ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúxico hidrogenado y del ácido behénico así como, especialmente, las mezclas de jabones derivadas de los ácidos grasos naturales, por ejemplo de los ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo. Junto con estos jabones o como substituyentes de los jabones pueden emplearse, también, las conocidas sales de los ácidos alqu(en)ilsuccínicos.

Los tensioactivos aniónicos, con inclusión de los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio así como en forma de sales solubles con bases orgánicas, tales como la monoetanolamina, la dietanolamina o la trietanolamina y/o la monoisopropanolamina, la diisopropanolamina o la triisopropanolamina. Preferentemente los tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o de potasio, especialmente en forma de las sales de sodio.

Los tensioactivos están contenidos en los agentes de lavado, según la invención, en proporciones cuantitativas desde, preferentemente, un 5% en peso hasta un 50% en peso, especialmente desde un 8% en peso hasta un 30% en peso.

Los agentes según la invención contienen, preferentemente, al menos un adyuvante orgánico y/o inorgánico soluble en agua y/o insoluble en agua. A las sustancias adyuvantes orgánicas, solubles en agua, pertenecen los ácidos policarboxílicos, especialmente el ácido cítrico y los ácidos sacáricos, los ácidos aminopolicarboxílicos monómeros y polímeros, especialmente el ácido metilglicidindiacético, el ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiaminotetraacético así como el ácido poliasparagínico, el ácido polifosfónico, especialmente el ácido aminotris(metilfosfónico), el ácido etilendiaminotetraquis(metilenfosfónico) y el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, los hidroxicompuestos polímeros

tales como la dextrina así como los ácidos (poli-)carboxílicos polímeros, especialmente los policarboxilatos obtenibles mediante oxidación de polisacáridos o bien de dextrinas de la memoria descriptiva de la patente europea EP 0 625 992 o bien de la solicitud de patente internacional WO 92/18542 o de la memoria descriptiva de la patente europea EP 0 232 202, ácidos acrílicos polímeros, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de los mismos, que pueden contener incorporadas por polimerización también pequeñas proporciones de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico. El peso molecular relativo de los homopolímeros de los ácidos carboxílicos insaturados se encuentra comprendido, en general, entre 3.000 y 200.000, el de los copolímeros está comprendido entre 2.000 y 200.000, preferentemente entre 30.000 y 120.000, referido respectivamente a los ácidos libres. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferente presenta un peso molecular relativo desde 30.000 hasta 100.000. Los productos usuales en el comercio son, por ejemplo, Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la firma BASF. Los compuestos adecuados de esta clase, aún cuando menos preferentes, son los copolímeros del ácido acrílico y del ácido metacrílico con viniléteres, tales como los vinilmetiléteres, los ésteres de vinilo, el etileno, el propileno y el estireno, en los que la parte del ácido supone al menos el 50% en peso. Como sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pueden emplearse también terpolímeros, que contengan como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales así como, como tercer monómero, alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o bien su sal se deriva de un ácido carboxílico con 3 a 8 átomos de carbono monoetilénicamente insaturado y, preferentemente, de un ácido monocarboxílico con 3 a 4 átomos de carbono, especialmente del ácido (met)-acrílico. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico con 4 hasta 8 átomos de carbono, siendo especialmente preferente el ácido maleico, y/o un derivado de un ácido dialilsulfónico, que esté substituido en la posición 2 con un resto alquilo o con un resto arilo. Tales polímeros pueden prepararse especialmente según los procedimientos que han sido descritos en la memoria descriptiva de la patente alemana DE 42 21 381 y de la solicitud de patente alemana DE 43 00 772, y presentan, en general, un peso molecular relativo comprendido entre 1.000 y 200.000. Otros copolímeros preferentes son aquellos que han sido descritos en las solicitudes de patente alemanas DE 43 03 320 y DE 44 17 734 y que presentan como monómeros, preferentemente, la acroleína y el ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien el acetato de vinilo. Todos los ácidos citados se emplearán, por regla general, en forma de sus sales solubles en agua, especialmente en forma de sus sales alcalinas.

Tales sustancias adyuvantes orgánicas pueden estar contenidas, en caso deseado, en cantidades de hasta un 40% en peso inclusive, especialmente de hasta un 25% en peso inclusive y, preferentemente, desde un 1% en peso hasta un 8% en peso.

Como materiales adyuvantes inorgánicos, solubles en agua, entran en consideración, especialmente, los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos y los fosfatos alcalinos, que pueden presentarse en forma de sus sales de sodio o de potasio, alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos a este respecto son el fosfato trisódico, el difosfato tetrasódico, el dihidrógenodifosfato disódico, el trifosfato pentasódico, el denominado hexametafosfato de sodio, el fosfato trisódico oligómero con grados de oligomerización comprendidos entre 5 y 1.000, especialmente entre 5 y 50, así como las sales de potasio correspondientes, o bien mezclas constituidas por las sales de sodio y de potasio. Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua, dispersables en agua, se emplearán especialmente aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta un 50% en peso, preferentemente en una proporción no mayor que el 40% en peso y, en medios líquidos, especialmente desde un 1% en peso hasta un 5% en peso. Entre estos son preferentes los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad para agentes de lavado, especialmente la zeolita A, P y, en caso dado, X, solos o en mezclas, por ejemplo en forma de un cocristalizado constituido por las zeolitas A y X (Vegobond® AX, un producto comercial de la firma Condea Augusta S.p.A.). Preferentemente se emplearán en los agentes sólidos, en forma de partículas, cantidades próximas al límite superior citado. Los aluminosilicatos adecuados no presentan, especialmente, partículas con un tamaño de grano por debajo de 30 μm y están constituidos, preferentemente, en un 80% en peso como mínimo por partículas con un tamaño por debajo de 10 μm . Su capacidad enlazante del calcio, que puede determinarse según las indicaciones dadas en la memoria descriptiva de la patente alemana DE 24 12 837, se encuentra comprendida, por regla general, en el intervalo desde 100 hasta 200 mg de CaO por gramo.

Los substitutos adecuados o bien los substitutos parciales de los citados aluminosilicatos son los silicatos alcalinos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en mezcla con los silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos, empleables como sustancias estructurantes en los agentes según la invención, presentan, preferentemente, una relación molar entre el óxido alcalino y el SiO_2 por debajo de 0,95, especialmente desde 1:1,1 hasta 1:12 y pueden presentarse en estado amorfo o cristalino. Los silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ desde 1:2 hasta 1:2,8. Aquellos que presentan una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ desde 1:1,9 hasta 1:2,8 pueden fabricarse según el procedimiento de la solicitud de patente EP 0 425 427. Como silicatos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en mezcla con silicatos amorfos, se emplearán, preferentemente, los silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que x, que se denomina módulo, es un número comprendido entre 1,9 y 22, especialmente entre 1,9 y 4 e y significa un número desde 0 hasta 33 y son preferentes los valores 2, 3 o 4 para x. Los silicatos estratificados cristalinos, que quedan abarcados por esta fórmula general, han sido descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes son aquellos en los que x tome en la fórmula general citada, los valores 2 o 3. Son especialmente preferentes tanto los disilicatos de sodio β como también los disilicatos de sodio δ ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), pudiéndose obtener el disilicato de sodio β , por ejemplo, según el procedimiento que ha sido descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. Los disilicatos de sodio δ , con un módulo comprendido entre 1,9 y 3,2, pueden prepararse según las solicitudes de patente japonesas JP 04/238 809 o JP 04/260 610. También pueden emplearse en los agentes según la invención, los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, preparados a partir de los silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general anteriormente indicada, en la que x significa un número

ES 2 288 513 T3

comprendido entre 1,9 y 2,1, que pueden prepararse como se ha descrito en las solicitudes de patente europeas EP 0 548 599, EP 0 502 325 y EP 0 452 428. En otra forma preferente de realización se añadirá al agente según la invención un silicato estratificado de sodio cristalino con un módulo comprendido entre 2 y 3, como el que puede fabricarse según el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 436 835 a partir de arena y de carbonato de sodio. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo comprendido en el intervalo desde 1,9 hasta 3,5, como los que pueden obtenerse según los procedimientos de las memorias descriptivas de las patentes europeas EP 0 164 552 y/o EP 0 294 753, se añadirán a los agentes según la invención en otra forma preferente de realización. Los silicatos estratificados cristalinos con la fórmula anteriormente indicada son comercializados por la firma Clariant GmbH bajo el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, queniaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiíta), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\cdot x\text{H}_2\text{O}$, macatita). Entre éstos son adecuados, ante todo Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, canemita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero, especialmente, Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Una recopilación sobre los silicatos estratificados cristalinos está dada por ejemplo en la publicación "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" en las páginas 33-38 y en la publicación "Seifen-Öle-Fette-Wachse, año 116, Nr. 20/1990" en las páginas 805-808. En una configuración preferente de los agentes según la invención se emplea una mezcla granulada constituida por silicato estratificado cristalino y por citrato, constituida por silicato estratificado cristalino y por los ácidos policarboxílicos (co-)polímeros precedentemente citados, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 198 19 187, o constituida por silicatos alcalinos o por carbonatos alcalinos, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 95/22592 o como la que se puede obtener en el comercio por ejemplo bajo el nombre Nabion® 15.

Las sustancias adyuvantes pueden estar contenidas en los agentes según la invención, en caso dado, en cantidades de hasta un 90% en peso. Preferentemente, están contenidas en cantidades de hasta un 75% en peso, especialmente desde un 5% en peso hasta un 50% en peso.

Además de los derivados del acetonitrilo, con actividad de blanqueo, esenciales según la invención, pueden emplearse activadores de blanqueo convencionales, es decir, compuestos que desprendan bajo las condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o en caso dado ácidos perbenzoicos sustituidos. Son adecuadas las sustancias que porten grupos O-acilo y/o grupos N-acilo con el número de átomos de carbono indicado y/o grupos benzoilo en caso dado sustituidos. Son preferentes las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetilendiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido del ácido ftálico, los alcoholes polivalentes, acilados, especialmente la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los ésteres de enol, conocidos por las solicitudes de patente alemanas DE 196 16 693 y DE 196 16 767 así como el sorbitol y el manitol acetilados o bien sus mezclas (SORMAN) descritas en la solicitud de patente europea EP 0 525 239, los derivados sacáricos acilados, especialmente la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetilactosa así como la glucamina y la gluconolactona en caso dado N-alquiladas, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama, que se conocen por las solicitudes de patente internacionales WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 y WO 95/17498. Los acilacetales sustituidos, hidrófilos, conocidos por la solicitud de patente alemana DE 196 16 769 y las acilactamas descritas en la solicitud de patente alemana DE 196 16 770 así como en la solicitud de patente internacional WO 95/14075 serán empleadas también de manera preferente. También las combinaciones de los activadores de blanqueo convencionales, conocidas por la solicitud de patente alemana DE 44 43 177. Tales activadores de blanqueo convencionales están contenidos, en caso deseado, en el intervalo cuantitativo usual, preferentemente en cantidades desde un 0,1% en peso hasta un 10% en peso, especialmente desde un 0,5% en peso hasta un 7% en peso, referido al conjunto del agente.

Además de los activadores de blanqueo convencionales, indicados precedentemente, o en su lugar, pueden estar contenidas, también, las sulfoniminas conocidas por las memorias descriptivas de las patentes europeas EP 0 446 982 y EP 0 453 003 y/o las sales de los metales de transición con actividad blanqueante o bien los complejos de los metales de transición en forma de los denominados catalizadores de blanqueo. A los compuestos de los metales de transición, que entran en consideración, pertenecen, especialmente, los complejos de sales de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio o de molibdeno, conocidos por la solicitud de patente alemana DE 195 29 905 y sus compuestos N-análogos conocidos por la solicitud de patente alemana DE 196 20 267, los complejos de carbonilo de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio o de molibdeno conocidos por la solicitud de patente alemana DE 195 36 082, los complejos de manganeso, de hierro, de cobalto, de rutenio, de molibdeno, de titanio, de vanadio y de cobre con ligandos tripodo nitrogenados descritos en la solicitud de patente alemana DE 196 05 688, los aminocomplejos de cobalto, de hierro, de cobre y de rutenio, conocidos por la solicitud de patente alemana DE 196 20 411, los complejos de manganeso, de cobre y de cobalto descritos en la solicitud de patente alemana DE 44 16 438, los complejos de cobalto descritos en la solicitud de patente europea EP 0 272 030, los complejos de manganeso, conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 693 550, los complejos de manganeso, de hierro, de cobalto y de cobre, conocidos por la memoria descriptiva de la patente europea EP 0 392 592 y/o los complejos de manganeso descritos en la memoria descriptiva de la patente europea EP 0 443 651 o en las solicitudes de patente europeas EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 y EP 0 544 519. Se conocen combinaciones constituidas por activadores de blanqueo y por catalizadores de blanqueo de metales de transición, por ejemplo, por la solicitud de patente alemana DE 196 13 103 y por la solicitud de patente internacional WO 95/27775. Las sales y/o los complejos de los metales de transición, que refuerzan el blanqueo, especialmente con los átomos centrales constituidos por Mn, Fe, Co, Cu, Mo,

V, Ti y/o Ru, se emplearán en caso deseado en cantidades usuales, preferentemente de hasta un 1% en peso inclusive, especialmente desde un 0,0025% en peso hasta un 0,5% en peso y, de forma especialmente preferente, desde un 0,01% en peso hasta un 0,1% en peso, referido respectivamente al conjunto del agente. A los complejos catalizadores del blanqueo, especialmente preferentes, pertenecen los complejos de cobalto, de hierro, de cobre y de rutenio, por ejemplo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ y/o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$. En otra configuración preferente, los agentes contienen, además del activador de blanqueo confeccionado en forma de partículas según la fórmula I, una combinación de productos activos reforzadora del blanqueo, que puede obtenerse según la solicitud de patente europea EP 0 832 969 mediante la mezcla íntima de una sal soluble en agua de un metal de transición divalente, elegido entre el cobalto, el hierro, el cobre y el rutenio, así como sus mezclas, con una sal de amonio soluble en agua y, en caso dado, con un agente oxidante a base de peroxígeno así como de un material de soporte, en cantidades preferentemente desde un 0,25% en peso hasta un 25% en peso, especialmente desde un 1% en peso hasta un 10% en peso; un empleo preferente del activador de blanqueo confeccionado en forma de partículas, según la fórmula I, tiene lugar en presencia de una combinación de productos activos de este tipo.

Adicionalmente, los agentes según la invención pueden contener enzimas tales como las proteasas, las amilasas, las pululanastas, las mananastas, las xilanasas, las cutinasas, las lipasas, las hemicelulasas y las celulasas, por ejemplo las proteasas tales como BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®], Savinase[®], Purafect[®] OxP y/o Durazym[®], las amilasas tales como Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®], Duramyl[®] y/o Purafect[®] OxAm, las lipasas tales como Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] y/o Lipozym[®], las celulasas tales como Celluzyme[®], Ecostone[®] y/o Carezyme[®]. Los enzimas, empleados en caso dado, pueden estar adsorbidos sobre materiales de soporte, como se ha descrito por ejemplo en las solicitudes de patente internacionales WO 92/11347 o WO 94/23005, y/o pueden estar incrustados en substancias de recubrimiento para su protección contra una inactivación prematura. Estos están contenidos en los agentes según la invención preferentemente en cantidades de hasta un 2% en peso inclusive, especialmente desde un 0,1% en peso hasta un 1,5% en peso, empleándose de forma especialmente preferente enzimas estabilizados contra la descomposición por oxidación, tales como por ejemplo los que se conocen por las solicitudes de patente internacionales WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 o WO 95/07350.

A los inhibidores para el corrido de los colores, que entran en consideración para ser empleados en los agentes para el lavado de artículos textiles, según la invención, pertenecen, especialmente, la polivinilpirrolidona, los polivinilimidazoles, los N-óxidos polímeros tal como el poli-(N-óxido de vinilpiridina) y copolímeros de la vinilpirrolidona con vinilimidazol.

Los inhibidores del agrisado tienen como tarea mantener suspendida en el baño a la suciedad desprendida de las fibras textiles. Para ello son adecuados los coloides solubles en agua, en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo almidones, colas, gelatinas, sales de ácidos etercarboxílicos o de ácido etersulfónicos de los almidones o de la celulosa o sales de ésteres ácidos del ácido sulfúrico de la celulosa o de los almidones. También son adecuadas para esta finalidad las poliamidas que contengan grupos ácidos, solubles en agua. Además, pueden emplearse otros derivados del almidón diferentes de los que se han citado anteriormente, por ejemplo aldehídoalmidones. Preferentemente se emplearán éteres de celulosa, tales como la carboximetilcelulosa (sal de Na), la metilcelulosa, la hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, tales como la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa, la metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades desde un 0,1 hasta un 5% en peso, referido al agente.

Para reforzar el rendimiento de limpieza, los agentes de lavado según la invención pueden contener especialmente polímeros con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, los polímeros denominados soil-release, que están compuestos, por regla general, a partir de unidades de ácidos carboxílicos y, en caso dado, unidades diol polímeros y que contienen, por ejemplo, grupos de tereftalato de etileno y de tereftalato de polioxitileno. Otras unidades monómeras, por ejemplo el propilenglicol, el polipropilenglicol, los ácidos alquilendicarboxílicos o alquenilendicarboxílicos, el ácido isoftálico, los isómeros del ácido ftálico substituidos por carboxi o por sulfo, pueden estar contenidos en los polímeros con capacidad para el desprendimiento de la suciedad. También pueden emplearse derivados cerrados en los grupos extremos, es decir polímeros que no presenten ni grupos hidroxilo ni grupos carboxilo libres sino que porten por ejemplo grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o que estén esterificados en los extremos con ácidos carboxílicos monobásicos, por ejemplo con el ácido benzoico o con el ácido sulfobenzoico. También son adecuados los poliésteres conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 241 985, que contienen, además de los grupos oxietileno y de las unidades de ácido tereftálico, grupos de 1,2-propileno, de 1,2-butileno y/o de 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades de glicerina y que están cerrados en los grupos extremos con grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, los polímeros desprendedores de la suciedad (soil-release) empleados en los agentes de la solicitud de patente europea EP 0 272 033 constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno con un peso molecular desde 900 hasta 9.000, presentando las unidades de polietilenglicol pesos moleculares desde 300 hasta 3.000 y siendo la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno desde 0,6 hasta 0,95, los poliésteres conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 272 033, cerrados en los grupos extremos al menos parcialmente con ayuda de restos alquilo o de restos acilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, con unidades de tereftalato de poli-propileno y con unidades de tereftalato de polioxitileno, los poliésteres desprendedores de la suciedad (soil-release) citados en la solicitud de patente europea EP 0 274 907, que contienen tereftalato, cerrados en los grupos extremos con sulfoetilo, los poliésteres desprendedores de la suciedad (soil-release) preparados mediante sulfonación de los grupos extremos insaturados con unidades de tereftalato, de alquilenglicol y de poli-glicol con 2 hasta 4 átomos de carbono de la solicitud de patente europea EP 0 357 280, los poliésteres desprendedores de la suciedad (soil-release) catiónicos, conocidos por la solicitud de patente europea EP 0 398 133 con grupos amino, amonio

y/o óxido de amina y los poliésteres desprendedores de la suciedad (soil-release) catiónicos con unidades de morfina cuaternizados, etoxilados, de la solicitud de patente europea EP 0 398 137. Al mismo tiempo son adecuados los polímeros constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno, en los cuales las unidades de polietilenglicol presenten pesos moleculares desde 750 hasta 5.000 y en los que la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno esté comprendida entre 50:50 y 90:10 y cuyo empleo en los agentes de lavado ha sido descrito en la memoria descriptiva de la patente alemana DE 28 57 292, así como polímeros con pesos moleculares desde 15.000 hasta 50.000 constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno, presentando las unidades de polietilenglicol pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 10.000 y estando comprendida la relación molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno entre 2:1 y 6:1, que pueden emplearse en los agentes de lavado según la solicitud de patente alemana DE 33 24 258.

Los agentes para el lavado de artículos textiles, según la invención, pueden contener derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico o bien sus sales con metales alcalinos, como abrillantadores ópticos. Son adecuadas, por ejemplo, las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos constituidos de manera similar, que porten en lugar del grupo morfolino un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes abrillantadores del tipo del difenilestirilo sustituido, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, del 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo, o del 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También pueden emplearse mezclas de los abrillantadores ópticos anteriormente citados.

En tanto en cuanto los agentes formen una cantidad demasiado importante de espuma durante su utilización, se les podrá añadir además, preferentemente, hasta un 5% en peso inclusive, especialmente desde aproximadamente un 0,1% en peso hasta un 3% en peso de un compuesto regulador de la espuma, preferentemente del grupo constituido por los aceites de silicona, mezclas formadas por aceite de silicona y ácido silícico hidrofobado, parafinas, combinaciones de parafina-alcohol, ácido silícico hidrofobado, del grupo de las amidas de los ácidos bisgrasos, y otros desespumantes conocidos, que pueden ser adquiridos en el comercio. Otros componentes facultativos en los agentes según la invención son, por ejemplo, las esencias perfumantes.

Para el ajuste de un valor del pH deseado, que no se produzca por sí mismo mediante la mezcla de los restantes componentes, los agentes según la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y compatibles con el medio ambiente, especialmente el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido succínico, el ácido glutárico y/o el ácido adípico, así como también ácidos minerales, especialmente el ácido sulfónico o los hidrógenosulfatos de alquilo, o bases, especialmente el hidróxido de amonio o los hidróxidos alcalinos. Tales reguladores del pH están contenidos en los agentes según la invención preferentemente en una proporción no mayor que el 10% en peso, especialmente entre un 0,5% en peso y un 6% en peso.

Para facilitar la descomposición de los agentes según la invención, especialmente cuando éstos se presenten en forma de cuerpos moldeados con elevada densidad, es posible incorporar en los mismos agentes auxiliares para la desintegración, que se denominan agentes desintegradores de las tabletas para acortar los tiempos de descomposición. Se entenderán por agentes desintegradores de las tabletas o bien aceleradores de la descomposición, según la publicación Römpp (9ª edición, tomo 6, página 4440) y según la publicación Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6ª edición, 1987, páginas 182-184), aquellos productos auxiliares que se encarguen de una rápida descomposición de las tabletas en agua o en el jugo gástrico y de la liberación de los productos farmacéuticos en forma resorbible. Estos productos, que se denominan también como "desintegradores" debido a su efecto, aumentan la penetración del agua en su volumen, aumentándose, por un lado, el volumen propio (hinchamiento), así como también, por otro lado, puede generarse una presión debido a la liberación de gases, que permite descomponer las tabletas en partículas más pequeñas. Los agentes auxiliares de la desintegración conocidos desde antiguo son, por ejemplo, los sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiéndose emplear también otros ácidos orgánicos. Los agentes auxiliares de la desintegración, con efecto hinchante son, por ejemplo, los polímeros sintéticos tales como la vinilpirrolidona (PVP) o los polímeros naturales o bien los productos naturales modificados tales como la celulosa o los almidones o sus derivados, los alginatos o los derivados de la caseína. En variantes preferentes del procedimiento, las mezclas, a ser prensadas para dar tabletas, contienen desde un 0,5 hasta un 10% en peso, preferentemente desde un 1 hasta un 5% en peso y, especialmente, desde un 2 hasta un 4% en peso de un agente auxiliar para la desintegración, referido respectivamente a la mezcla previa. Como agentes para la desintegración preferentes se emplearán, en el ámbito de la presente invención, agentes de desintegración a base de celulosa, de tal manera que los cuerpos moldeados preferentes para los agentes de limpieza contengan un agente desintegrante de este tipo a base de celulosa en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 10% en peso, preferentemente entre un 1 y un 5% en peso y, especialmente, entre un 2 y un 4% en peso. La celulosa pura presenta la composición en bruto de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ y representa, considerado desde el punto de vista de su fórmula, un β -1,4-poliacetil de celobiosa, que, por su parte, está constituido por dos moléculas de glucosa. Las celulosas adecuadas están constituidas en este caso aproximadamente por 500 hasta 5.000 unidades de glucosa y tienen, por lo tanto, pesos moleculares medios desde 50.000 hasta 500.000. Como agentes desintegrantes a base de celulosa pueden emplearse, en el ámbito de la presente invención, también derivados de la celulosa, que pueden ser obtenidos mediante reacciones análogas a la polimerización, a partir de celulosa. Tales celulosas químicamente modificadas comprenden en este caso por ejemplo los productos procedentes de las esterificaciones o bien de las eterificaciones, en los cuales se han substituido los átomos de hidrógeno de los hidroxilo. No obstante pueden emplearse como derivados de la celulosa, aquellas celulosas, en las que se hayan substituido los grupos hidroxilo por grupos funcionales, que no estén enlazados a través de un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados de la celulosa quedan abarcadas, por ejemplo, las celulosas alcalinas, las carboximetilcelulosas (CMC), los ésteres y los éteres de celulosa así como las aminocelulosas.

ES 2 288 513 T3

Preferentemente, los citados derivados de la celulosa no se emplearán como único agente de desintegración sino que se emplearán en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de la celulosa toma un valor, preferentemente, por debajo del 50% en peso, de forma especialmente preferente por debajo del 20% en peso, referido al agente de desintegración a base de celulosa. De forma especialmente preferente se empleará celulosa pura como agente desintegrante a base de celulosa, que esté exento de derivados de celulosa. Como otros agentes desintegrantes a base de celulosa o como parte integrante de estos componentes puede emplearse la celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene mediante hidrólisis parcial de la celulosa bajo aquellas condiciones que ataquen únicamente las zonas amorfas de la celulosa (aproximadamente un 30% de la masa total de celulosa) y las disuelvan por completo, dejando inalteradas sin embargo, las zonas cristalinas (aproximadamente un 70%). Una desagregación subsiguiente de las celulosas microfinas, formadas mediante la hidrólisis, suministra las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños primarios de las partículas de $5\ \mu\text{m}$ aproximadamente y que pueden compactarse por ejemplo para dar granulados con un tamaño medio de las partículas de $200\ \mu\text{m}$.

Los agentes según la invención se presentan preferentemente como preparados en forma de polvo, en forma de granulados o en forma de tabletas, que pueden fabricarse, en forma en sí conocida, por ejemplo por mezcla, granulación, compactación por laminación y/o mediante secado por pulverización de los componentes que pueden ser sometidos a una sollicitación térmica y mezcla de los componentes más sensibles, a los cuales pertenecen, especialmente, los enzimas, los agentes de blanqueo y los activadores de blanqueo.

La obtención de los agentes, según la invención, en forma de polvos y/o de granulados, no desprendedores de polvo, estables al almacenamiento, esparcibles, con elevados pesos a granel comprendidos en el intervalo entre 800 y 1.000 g/l puede llevarse a cabo por mezcla, en una primera etapa parcial del procedimiento, de los componentes adyuvantes con, al menos, una parte de los componentes líquidos de la mezcla con aumento de la densidad a granel de esta mezcla previa y, a continuación, -en caso deseado después de un secado intermedio- se combinan los otros componentes del agente, entre los cuales se encuentra el catalizador de blanqueo de la fórmula I, confeccionado en forma de partículas, con la premezcla obtenida de este modo.

En una configuración preferente de los agentes según la invención, éstos se presentan en forma de cuerpos prensados, especialmente en forma de tabletas, para cuya obtención se prensa una mezcla previa, que puede contener todos los componentes anteriormente citados, adecuados para los agentes según la invención. La mezcla previa puede formarse, tal como se ha descrito precedentemente, a partir de las sustancias más diversas. Independientemente de la composición de la mezcla previa, a ser prensada, podrán elegirse los parámetros físicos de la mezcla previa de tal manera, que resulten propiedades ventajosas de los cuerpos moldeados. De este modo, en variantes preferentes, las mezclas previas en forma de partículas, a ser prensadas, presentan pesos a granel por encima de 600 g/l, preferentemente por encima de 700 g/l y, especialmente, por encima de 800 g/l.

También el tamaño de las partículas en la mezcla previa, a ser prensada, puede ajustarse para la consecución de propiedades ventajosas de los cuerpos moldeados. En los procedimientos preferentes, la mezcla previa en forma de partículas, prensada, presentan una distribución del tamaño de las partículas según el cual una proporción menor que el 10% en peso, preferentemente menor que el 7,5% en peso y, especialmente, menor que el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño mayor que $1.600\ \mu\text{m}$ o menor que $200\ \mu\text{m}$. En este caso son también preferentes distribuciones del tamaño de las partículas estrechas. En este caso las variantes especialmente preferentes se caracterizan porque la mezcla previa en forma de partículas, a ser prensada, presenta una distribución del tamaño de las partículas en la que una proporción mayor que el 30% en peso, preferentemente mayor que el 40% en peso y, especialmente, mayor que el 50% en peso de las partículas presenta un tamaño de partícula comprendido entre 600 y $1.000\ \mu\text{m}$.

Para la fabricación de los cuerpos moldeados en forma de tabletas se compacta la mezcla previa en una denominada matriz entre dos punzones para dar un producto comprimido sólido. Este procedimiento, que se denominará a continuación abreviadamente como entabletado, se compone de cuatro etapas: dosificación, compactado (deformación elástica), deformación plástica y expulsión.

En primer lugar se dispone la mezcla previa en la matriz, determinándose la cantidad de carga y, de este modo, el peso y la forma del cuerpo moldeado formado mediante la posición del punzón inferior y la forma del útil para el prensado. El dosificado constante se consigue incluso en el caso de elevadas cadencias de cuerpos moldeados, preferentemente por medio de un dosificado volumétrico de la mezcla previa. En el desarrollo ulterior del entabletado, el punzón superior toca la mezcla previa y la hace descender adicionalmente hacia el punzón inferior. Durante este compactado se oprimen de una manera más próxima entre sí las partículas de la mezcla previa, disminuyendo permanentemente el volumen de la cavidad hueca dentro de la carga entre los punzones. A partir de una determinada posición del punzón superior (y por lo tanto a partir de una presión determinada sobre la mezcla previa) se inicia la deformación plástica, a la que las partículas fluyen y se produce la formación del cuerpo moldeado. De acuerdo con las propiedades físicas de la mezcla previa se aplasta también una parte de las partículas de la mezcla previa y se produce, a presiones todavía mayores, un sinterizado de la mezcla previa. A medida que aumenta la velocidad de prensado, es decir en el caso de elevadas cantidades de carga se acorta cada vez más la fase de la deformación elástica, de manera que los cuerpos moldeados formados pueden presentar cavidades huecas más o menos grandes. En la última etapa del entabletado se expulsa el cuerpo moldeado acabado de la matriz por medio del punzón inferior y se retira por medio de dispositivos de transporte subsiguientes. En este instante se ha fijado definitivamente tan solo el peso del cuerpo moldeado, puesto que los cuerpos prensados pueden modificar todavía su forma y tamaño debido a procesos físicos (relajación elástica, efectos cristalográficos, refrigeración, etc.).

ES 2 288 513 T3

El entabletado se realiza en prensas para el entabletado usuales, que pueden estar equipadas en principio con punzones simples o dobles. En el último caso, no sólo el punzón superior se utiliza para ejercer presión, también el punzón inferior se mueve durante el procedimiento de prensado hacia el punzón superior, mientras que el punzón superior presiona hacia abajo. Para pequeñas cantidades de producción se utilizan preferentemente prensas entabletadoras excéntricas, en las cuales el o los punzones están fijados a un disco excéntrico, que a su vez está ensamblada a un eje con una determinada velocidad de rotación. El movimiento de estos punzones de compactación puede compararse con el modo de trabajo de un motor usual de cuatro tiempos. La compactación puede realizarse con un punzón superior y uno inferior respectivamente, pero también pueden estar fijados varios punzones a un disco excéntrico, con lo que la cantidad de orificios de la matriz está ampliada de manera correspondiente. Los rendimientos de las prensas excéntricas varían según el tipo desde algunos cientos hasta un máximo de 3.000 tabletas por hora.

Para mayores caudales se eligen las prensas entabletadoras rotativas, en las cuales está dispuesta circularmente una cantidad mayor de matrices sobre una denominada mesa de matriz. El número de matrices varía según el modelo entre 6 y 55, pudiendo obtenerse también matrices más grandes en el mercado. A cada matriz sobre la mesa de matrices le están asignados un punzón superior y uno inferior, pudiendo ejercerse la presión de compactación activamente por medio de únicamente el punzón superior o bien inferior, pero también por medio de los dos punzones. La mesa de matrices y el punzón se mueven alrededor de un eje perpendicular común, situándose el punzón, durante la trayectoria, en las posiciones para el rellenado, para la compactación, para la deformación plástica y para la expulsión con ayuda de vías en levas, en forma de raíles. En los puntos en los cuales se necesita un ascenso o bien descenso del punzón especialmente intenso (rellenado, compactación, expulsión), estas vías en levas están sustentadas mediante piezas de baja compresión, raíles de baja tracción y vías de elevación, adicionales. El rellenado de la matriz se lleva a cabo a través de un dispositivo de alimentación dispuesto de forma rígida, la denominada alimentadora de matrices, que está unido a un recipiente de reserva para la mezcla previa. La presión de compactación sobre la mezcla previa puede ajustarse individualmente por medio de las carreras de prensado de los punzones superior e inferior, con lo que la presión se forma al rodar los cabezales del vástago del punzón por los rodillos de presión. Las prensas rotativas pueden dotarse también con dos tolvas móviles de alimentación para aumentar el caudal, de modo que, para fabricar una tableta es preciso recorrer ya, solamente, un semicírculo. Para la fabricación de cuerpos moldeados con dos y con varias capas se disponen varias tolvas móviles de alimentación, en serie, sin que la primera capa, levemente compactada, sea expulsada antes del rellenado siguiente. De esta manera, por medio de un control adecuado del proceso pueden fabricarse también tabletas revestidas o moteadas, que tienen una estructura del tipo de una cáscara de cebolla, no estando recubierta, en el caso de las tabletas moteadas, la parte superior del núcleo o bien de las capas del núcleo y, por lo tanto, permanece visible. También las prensas entabletadoras, rotativas, pueden equiparse con útiles simples o múltiples, de manera que se utilizan para el prensado, por ejemplo, simultáneamente, un círculo exterior con 50 y un círculo interior con 35 orificios. Los caudales de las prensas entabletadoras rotativas modernas superan el millón de cuerpos moldeados por hora.

Las máquinas entabletadoras adecuadas en el ámbito de la presente invención pueden adquirirse, por ejemplo, de las firmas Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Colonia, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlín, Mapag Maschinenbau AG, Berna (CH), así como Courtoy N. V., Halle (BE/LU). Por ejemplo, la prensa hidráulica de doble presión HPF 630 de la firma LAEIS, D es especialmente adecuada.

En este caso, los cuerpos moldeados pueden fabricarse con una forma espacial predeterminada y un tamaño predeterminado. Como formas espaciales pueden considerarse prácticamente todas las conformaciones que puedan manipularse de manera práctica, por tanto, por ejemplo, la configuración en forma de tableta, forma de varilla o bien de barra, cubo, paralelepípedo y elementos espaciales correspondientes con superficies laterales planas, así como especialmente conformaciones en forma cilíndrica con sección transversal circular u oval. En este caso, la última configuración comprende desde la forma de presentación de la tableta hasta la de trozos cilíndricos compactos con una relación entre la altura y el diámetro mayor que 1.

La forma espacial de otra forma de realización de los cuerpos moldeados está adaptada, en sus dimensiones, a la cámara de dosificación de las máquinas lavaplatos usuales en el comercio, de manera que los cuerpos moldeados puedan dosificarse directamente en la cámara para la alimentación del agua sin dispositivos auxiliares para la dosificación, desde la que se liberan durante el proceso de limpieza. Evidentemente, también es posible, sin problemas, el uso de los cuerpos moldeados de los agente de limpieza a través de dispositivos auxiliares para la dosificación.

Después de la compactación, los cuerpos moldeados presentan una elevada estabilidad. La resistencia a la rotura de los cuerpos moldeados de forma cilíndrica puede detectarse por medio del parámetro de medición del esfuerzo diametral a la rotura. Éste puede determinarse según

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

en la que, σ representa el esfuerzo diametral a la rotura (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que conduce a la presión ejercida sobre el cuerpo moldeado, que causa la rotura del cuerpo moldeado, D es el diámetro del cuerpo moldeado en metros y t la altura del cuerpo moldeado.

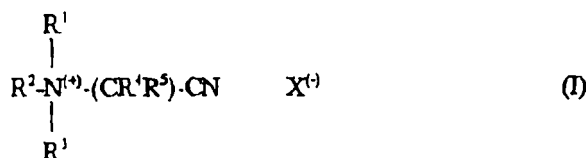
ES 2 288 513 T3

Para la obtención de los cuerpos moldeados prensados no se está limitado a que se preñe únicamente una mezcla previa en forma de partículas para dar un cuerpo moldeado: Por el contrario, el procedimiento puede ampliarse también de modo que se fabriquen en forma en sí conocida cuerpos moldeados con varias capas, preparándose dos o varias mezclas previas, que se prensan de manera superpuesta. En este caso se someterá a un ligero prensado previo a la mezcla previa cargada en primer lugar para obtener un lado superior liso y que discurra paralelamente al fondo del cuerpo moldeado y, tras rellenado de la segunda mezcla previa se somete a un prensado final para dar el cuerpo moldeado acabado. En el caso de los cuerpos moldeados con tres capas o con más capas se lleva a cabo después de cada adición de mezcla previa un prensado previo adicional, como paso previo al prensado final tras adición de la última mezcla previa del cuerpo moldeado.

Debido al coste técnico cada vez mayor son preferentes, en la práctica, cuerpos moldeados con dos capas como máximo. En este caso pueden conseguirse ventajas mediante la distribución de determinados componentes en las capas individuales. De este modo, es posible fabricar un cuerpo moldeado con dos capas, en el que se prensen de manera superpuesta dos mezclas previas en forma de partículas, diferentes, una de las cuales contenga uno o varios agentes de blanqueo y la otra el activador de blanqueo según la fórmula I confeccionado en forma de partículas de tal manera, que el agente formado presente en una capa el agente de blanqueo en forma de compuesto peroxigenado especialmente inorgánico y en la segunda capa el activador de blanqueo confeccionado en forma de partículas, de la fórmula I. Mediante el empleo del activador de blanqueo en la forma confeccionada como partículas, según la invención, es posible también, sin problemas, incorporar el agente de blanqueo y el activador de blanqueo en la misma capa y es posible la incorporación en una segunda capa, independiente, del cuerpo moldeado otros componentes sensibles, especialmente los enzimas.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de compuestos confeccionados en forma de partículas con ayuda de materiales de soporte inorgánicos, que contienen silicato, de la fórmula general I



en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o un resto alquenilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, un resto alquilo o un resto alquenilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, substituido, con al menos un substituyente elegido del grupo formado por -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilo o un resto alquenilo con un grupo alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono o significa un resto alquilo o un resto alquenilo substituidos con un grupo alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono y, al menos, otro substituyente sobre el anillo aromático, R² significa -CH₂CN y R³ se elige entre -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6, R⁴ y R⁵ tienen, independientemente entre sí, un significado indicado precedentemente para R¹, R² o R³ y X significa un anión compensador de la carga, que se elige entre los halógenuros, tal como el cloruro, el fluoruro, el yoduro y el bromuro, el nitrato, el hidróxido, el fosfato, el hidrógenofosfato, el dihidrógenofosfato, el pirofosfato, el metafosfato, el hexafluorofosfato, el carbonato, el hidrógenocarbonato, el sulfato, el hidrógenosulfato, el clorato, el perclorato, el formiato, el acetato, el citrato, el etosulfato o el metosulfato o mezclas de los mismos, como activadores para compuestos peroxigenados especialmente inorgánicos en agentes sólidos para el lavado de artículos textiles, que se utilizan en soluciones de lavado esencialmente acuosas.

2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material de soporte presenta una superficie interna comprendida en el intervalo desde 10 m²/g hasta 500 m²/g, especialmente comprendida desde 100 m²/g hasta 450 m²/g.

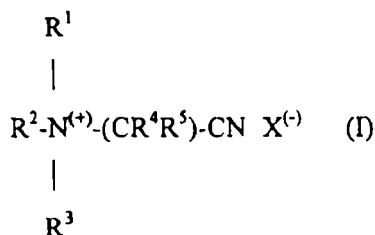
3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el material de soporte contiene silicato elegido entre el grupo que comprende los silicatos alcalinos, los ácidos silícicos, los geles de sílice y las arcillas así como sus mezclas.

4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la forma confeccionada a modo de partículas están presentes entre 10 y 50 partes en peso del material de soporte y entre 50 y 90 partes en peso del compuesto según la fórmula I.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto peroxigenado a ser activado se elige entre el grupo que comprende los perácidos orgánicos, el peróxido de hidrógeno, el perborato y el percarbonato así como sus mezclas.

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque está presente simultáneamente una combinación de productos activos reforzadores del blanqueo, que puede obtenerse por mezcla íntima de una sal soluble en agua de un metal de transición divalente, elegido entre el cobalto, el hierro, el cobre y el rutenio así como sus mezclas, de una sal de amonio soluble en agua y, en caso dado, de un agente oxidante a base de peroxígeno así como de materiales de soporte inertes.

7. Agente de lavado sólido, **caracterizado** porque contiene desde un 0,1% en peso hasta un 10% en peso, especialmente desde un 0,2% en peso hasta un 6% en peso de un compuesto confeccionado en forma de partículas, con ayuda de materiales de soporte inorgánicos, que contienen silicato, de la fórmula general I



en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o un resto alquenilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, un resto alquilo o un resto alquenilo con 2 hasta 24 átomos de carbono, substituido, con al menos un substituyente elegido del grupo formado por -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilo o un resto alquenilo con un grupo alquilo con

ES 2 288 513 T3

1 hasta 24 átomos de carbono o significa un resto alquilo o un resto alqueno substituidos con un grupo alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono y, al menos, otro substituyente sobre el anillo aromático, R² significa -CH₂CN y R³ se elige entre -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6, R⁴ y R⁵ tienen, independientemente entre sí, un significado indicado precedentemente para R¹, R² o R³ y X significa un anión compensador de la carga, que se elige entre los halogenuros, tal como el cloruro, el fluoruro, el yoduro y el bromuro, el nitrato, el hidróxido, el fosfato, el hidrógenofosfato, el dihidrógenofosfato, el pirofosfato, el metafosfato, el hexafluorofosfato, el carbonato, el hidrógenocarbonato, el sulfato, el hidrógenosulfato, el clorato, el perclorato, el formiato, el acetato, el citrato, el etosulfato o el metosulfato o mezclas de los mismos además de los componentes usuales, compatibles con el compuesto según la fórmula I.

8. Agente según la reivindicación 7, **caracterizado** porque contiene un compuesto peroxigenado elegido del grupo que comprende perácidos orgánicos, peróxido de hidrógeno, perborato y percarbonato así como sus mezclas.

9. Agente según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque, además de los compuestos según la fórmula I, está presente desde un 0,5% en peso hasta un 7% en peso de compuestos que desprendan ácidos peroxocarboxílicos bajo las condiciones de perhidrólisis.

10. Agente según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** porque contiene, además de los compuestos según la fórmula I, una combinación de productos activos reforzadora del blanqueo, que puede obtenerse por mezcla íntima de una sal soluble en agua de un metal de transición divalente, elegido entre el grupo formado por el cobalto, el hierro, el cobre y el rutenio así como sus mezclas, de una sal de amonio soluble en agua y, en caso dado, de un agente oxidante a base de peroxígeno así como de un material de soporte inerte.

11. Agente según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** porque además del compuesto según la fórmula I están presentes sales o complejos de los metales de transición, catalizadores del blanqueo, especialmente en cantidades desde un 0,0025% en peso hasta un 0,5% en peso.

12. Agente según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado** porque se presenta en forma de cuerpo moldeado en forma de tabletas.

13. Agente según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado en forma de tabletas tiene dos capas.

14. Agente según la reivindicación 13, **caracterizado** porque en una capa presenta al agente de blanqueo en forma del compuesto peroxigenado especialmente inorgánico y, en la segunda capa, presenta al activador de blanqueo confeccionado en forma de partículas, según la fórmula I, con ayuda de materiales de soporte inorgánicos, que contienen especialmente silicato.

15. Agente según la reivindicación 13, **caracterizado** porque presenta en la misma capa al agente de blanqueo en forma del compuesto peroxigenado especialmente inorgánico y al activador de blanqueo confeccionado en forma de partículas, según la fórmula I, con ayuda de materiales de soporte inorgánicos, que contienen preferentemente silicato y presenta en una segunda capa los componentes sensibles, especialmente los enzimas.