



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 306 134**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05733304 .9**

(86) Fecha de presentación : **08.04.2005**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1735423**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

(54) Título: **Agente de lavado o de limpieza líquido con agente de blanqueo recubierto con un material soluble en agua.**

(30) Prioridad: **15.04.2004 DE 10 2004 018 789**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

(73) Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Jonke, Hermann;**
Bellomi, Luca;
Zipfel, Johannes;
Werner, Helga;
Speckmann, Horst-Dieter;
Schümann, Sabine;
Baur, Dieter;
Wikker, Eva-Maria y
Assmann, Georg

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

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

DESCRIPCIÓN

Agente de lavado o de limpieza líquido con agente de blanqueo recubierto con un material soluble en agua.

5 La presente solicitud de patente se refiere a agentes de lavado o de limpieza líquidos, exentos de agua, que contienen partículas de ácido peroxocarbónico recubiertas con un material soluble en agua.

10 En los agentes de lavado y de limpieza en forma líquida, especialmente cuando contienen agua, así como también cuando están exentos de agua pueden producirse interacciones negativas de los componentes entre sí y a la disminución de su actividad y, por lo tanto, a la disminución del rendimiento de lavado del agente en su conjunto debido a la incompatibilidad química de estos componentes individuales, incluso cuando sean almacenados sólo durante un tiempo relativamente corto. Esta disminución de la actividad alcanza, en principio, a todos los componentes de los agentes de lavado, que intervengan en reacciones químicas en el proceso de lavado para contribuir al resultado del lavado, especialmente a los agentes de blanqueo y a los enzimas, aún cuando los componentes de tipo tensioactivo o secuestrante, que son responsables de los procesos de disolución o de las etapas de formación de complejos, no son ilimitadamente estables al almacenamiento especialmente en presencia de los componentes citados químicamente reactivos en sistemas líquidos, especialmente sistemas acuosos.

20 La publicación WO-A-98/00515 divulga agentes de limpieza líquidos, exentos de agua, que contienen agentes de blanqueo y activadores de blanqueo recubiertos.

25 Para resolver este problema se ha propuesto, de manera reiterada, no incorporar simultáneamente en un agente líquido todos los componentes más deseables para un buen resultado de limpieza o bien de lavado, sino poner a disposición del usuario del agente varios componentes, que éste debe combinar poco antes o durante el proceso de lavado o bien de limpieza y que contengan respectivamente sólo componentes compatibles entre sí, que se utilicen conjuntamente sólo bajo las condiciones de utilización. Sin embargo, con frecuencia se tiene la sensación por parte del usuario que la dosificación conjunta de varios componentes es demasiado complicada en comparación con la dosificación de un solo agente líquido.

30 Por lo tanto, existe el problema de preparar un agente líquido estable al almacenamiento, que contenga, en tanto en cuanto sea posible, todos los componentes necesarios, incluso incompatibles entre sí, para un buen resultado de lavado o bien de limpieza.

35 El objeto de la presente invención, que proporciona una solución a este problema, consiste en un agente de lavado o de limpieza líquido, que contiene agente de blanqueo, exento de agua, caracterizado porque contiene un ácido peroxocarbónico en forma de partículas, que está recubierto con un material soluble en agua.

40 En este caso se entenderá por agente exento de agua, aquél que no contenga más de un 10% en peso, especialmente que no contenga más de un 5% en peso de agua. Se entenderá por el concepto de "soluble en agua" en este caso que el material, recubierto de este modo, se disuelva sin dejar residuos al menos en una cantidad de 3 g/l, de manera especial al menos en una cantidad de 6 g/l en agua a un pH 7 a temperatura ambiente. De manera preferente, un material soluble en agua se disuelve, sin dejar residuos, a la concentración que se produce, como consecuencia de la cantidad empleada de la partícula, recubierta con el mismo, en el agente de lavado o de limpieza acabado, bajo las condiciones usuales de lavado o bien de limpieza.

45 El contenido en ácido peroxocarbónico, que se desprende a partir de las cantidades empleadas de partículas de ácido peroxocarbónico, que están recubiertas, se encuentra en los agentes, de conformidad con la invención, preferentemente entre un 1% en peso y un 25% en peso, especialmente entre un 2% en peso y un 20% en peso y, de manera especialmente preferente, entre un 3% y un 15% en peso. Cuando el ácido peroxocarbónico no se presente en forma sólida a temperatura ambiente, podrá confeccionarse, de manera conocida, en forma de partículas como paso previo al recubrimiento con el material soluble en agua mediante el empleo de materiales de soporte inertes; de manera preferente se empleará, sin embargo, un ácido peroxocarbónico sólido a temperatura ambiente en forma recubierta. El ácido peroxocarbónico, que puede denominarse también como perácido orgánico, puede portar restos alifáticos y/o cíclicos, entre los cuales se encuentran los restos heterocíclicos y/o aromáticos. A título de ejemplo entran en consideración el ácido peroxoformico, el ácido peroxoacético, el ácido peroxopropiónico, el ácido peroxohexanoico, el ácido peroxobenzoico y sus derivados substituidos tales como el ácido m-cloroperoxobenzoico, los ácidos monoperoxoftálico o diperoxoftálico, el ácido 1,12-diperoxododecanodioico, el ácido nonilamidoperoxoadípico, el ácido 6-hidroxiperoxohexanoico, el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, el ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, el ácido 7-ftalimidoperoxohexanoico, el ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxohexanoico y mezclas de los mismos. A los perácidos preferentes pertenece el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico.

60 Los materiales de revestimiento para los ácidos peroxocarbónicos tienen que presentar la solubilidad en agua citada y deben ser capaces de poder ser aplicados superficialmente sobre el ácido peroxocarbónico, en forma de fusión o en forma de solución en agua o en otro disolvente evaporable, en los dispositivos empleados de manera usualmente para el recubrimiento de partículas, por ejemplo granuladores o instalaciones de lecho fluidificado.

Como materiales de revestimiento entran en consideración, por ejemplo, los tensioactivos no iónicos y/o los polímeros orgánicos citados más adelante. Los polímeros que entran en consideración son policarboxilatos, especialmente

productos de polimerización de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de ácido maleico o copolímeros con, al menos, dos de los mismos, que pueden emplearse incluso en forma completamente neutralizada o al menos parcialmente neutralizada, especialmente en forma de las sales alcalinas. Los productos usuales en el comercio son, por ejemplo, el Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la firma BASF. De manera alternativa o además del policarboxilato polímero, pueden emplearse, también, los ácidos fosfónicos o bien los ácidos fosfónicos en caso dado funcionalmente modificados, por ejemplo el ácido hidroxialcanofosfónicos o los ácidos aminoalcanofosfónicos, y/o sus sales alcalinas. Entre los ácidos fosfónicos entran en consideración, por ejemplo, el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o bien la sal dialcalina o la sal tetraalcalina de este ácido, el ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico (EDTMP), el ácido dietilentriamina-pentametilenfosfónico (DTPMP) así como sus homólogos superiores. En las sales alcalinas citadas y también en todos los demás puntos del presente texto, el sodio es respectivamente el metal alcalino preferente.

De la misma manera, pueden emplearse como material de revestimiento las celulosas modificadas de manera aniónica o no iónica con ayuda de la formación de éteres, especialmente las carboximetilcelulosas alcalinas, la metilcelulosa, la metilhidroxietilcelulosa o la metilhidroxipropilcelulosa, solas o en mezcla entre sí, o los correspondientes derivados de almidón.

Como materiales para el revestimiento pueden emplearse, también, los alcoholes polivinílicos. Éstos no pueden ser obtenidos mediante procedimientos directos de polimerización puesto que no existe el alcohol vinílico necesario para esta finalidad como monómero de base. Los alcoholes polivinílicos se preparan en solución, por lo tanto, por medio de reacciones similares a la polimerización por hidrólisis, especialmente en la industria así como también mediante la transesterificación catalizada con álcalis de acetatos de polivinilo con alcoholes (preferentemente metanol). Los alcoholes polivinílicos, que son usuales en el comercio, comercializados en forma de polvo blanco-amarillento o en forma de granulado, con grados de polimerización en el intervalo comprendido aproximadamente entre 500 y 2.500 (lo que corresponde a pesos moleculares comprendidos aproximadamente entre 20.000 y 100.000 g/mol), tienen diversos grados de hidrólisis comprendidos entre un 98 y un 99% en peso o bien entre un 87 y un 89% en moles. Por lo tanto, son acetatos de polivinilo parcialmente saponificados con un contenido residual en grupos acetilo comprendido aproximadamente entre un 1 y un 2% en peso o bien comprendido entre un 11 y un 13% en moles. Los alcoholes polivinílicos se caracterizan, por parte de los fabricantes, por medio de la indicación del grado de polimerización de los polímeros de partida, del grado de hidrólisis, del índice de saponificación o bien de la viscosidad de la solución. Las temperaturas de transformación de los alcoholes polivinílicos dependen del contenido en grupos acetilo, de la distribución de los grupos acetilo a través de la cadena y de la tacticidad de los polímeros. Los alcoholes polivinílicos completamente saponificados tienen una temperatura de transición vítrea de 85° y un punto de fusión de 228°. Los valores correspondientes para los productos parcialmente saponificados (entre 87 y 89%) se encuentran claramente por debajo con valores aproximados de 58° o bien de 186°. Los alcoholes polivinílicos, que presentan, normalmente, una densidad comprendida aproximadamente entre 1,2 y 1,3 g/cm³, son solubles en agua en función del grado de hidrólisis y en un reducido número de disolventes orgánicos de fuerte polaridad tales como la formamida, la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, éstos no son atacados por los hidrocarburos (clorados), por los ésteres, por las grasas ni por los aceites. Los alcoholes polivinílicos están clasificados como inocuos desde el punto de vista toxicológico y al menos son en parte biodegradables. De manera preferente, se emplean aquellos alcoholes polivinílicos, que presenten un índice de saponificación en el intervalo comprendido entre 20 y 350, especialmente en el intervalo comprendido entre 100 y 300 y, de manera especialmente preferente, en el intervalo comprendido entre 150 y 250. El grado de polimerización se encuentra, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 100 y 3.000, especialmente entre 150 y 2.000 y, de manera especialmente preferente, entre 250 y 500.

En una forma preferente de realización de la invención, se elegirá el material de revestimiento entre los alcoholes polivinílicos, los éteres de las alquilcelulosas, los éteres de las hidroxialquilcelulosas, los éteres de las alquilhidroxialquilcelulosas y sus mezclas.

El material de revestimiento se aplica superficialmente, sobre el ácido peroxocarboxílico en forma de partículas, de manera preferente en cantidades tales, que las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, estén constituidas en un 5% en peso hasta un 50% en peso por el material de revestimiento. El diámetro de las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, se encuentra en este caso, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 100 µm y 1.000 µm; por lo tanto se parte del material de ácido peroxocarboxílico con una finura correspondiente y se recubre con el material de revestimiento. De manera preferente, se procede de tal manera, que se pulveriza un lecho fluidificado de las partículas del ácido peroxocarboxílico, que deben ser recubiertas, con una solución o con una suspensión, preferentemente con una solución acuosa, del material de revestimiento, evaporándose el disolvente o bien el agente para la formación de la suspensión, preferentemente el agua, mediante evaporación y descargándose las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, del lecho fluidificado de una manera usual en principio.

Un agente de lavado o de limpieza líquido, exento de agua, de conformidad con la invención, puede contener, además de las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, todos los componentes usuales en los medios de este tipo, tales como por ejemplo tensioactivos, disolventes, adyuvantes, enzimas y otros productos auxiliares tales como repelentes de la suciedad (soil repellants), agentes espesantes, colorantes y productos odorizantes o similares.

En una forma preferente de realización contiene tensioactivos no iónicos y/o disolventes orgánicos así como, en caso dado, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y/o tensioactivos anfóteros. De la misma manera, es preferente que los disolventes o las mezclas de disolventes, empleados en la fase líquida del agente, sean tensioactivos

ES 2 306 134 T3

o que contengan, al menos, una proporción en tensioactivos que suponga, de manera especial, entre un 10% en peso y un 90% en peso de la totalidad del disolvente.

Como tensioactivos aniónicos se emplean, de manera preferente, tensioactivos del tipo sulfonato, sulfatos de alqu(en)ilo, sulfatos de alqu(en)ilo alcoxilados, éstersulfonatos y/o jabones.

Como tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración, de manera preferente, los bencenosulfonatos de alquilo con 9 hasta 13 átomos de carbono, los sulfonatos de olefinas, es decir mezclas formadas por alquenosulfonatos y por hidroxialcanosulfonatos así como los disulfonatos, como los que se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas con 12 hasta 18 átomos de carbono con 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 la sulfonación.

Como sulfatos de alqu(en)ilo son preferentes las sales alcalinas y, de manera especial, las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes grasos con 10 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo procedentes de los alcoholes grasos de coco, de los alcoholes grasos de sebo, del alcohol laurílico, del alcohol miristílico, del alcohol cetílico o del alcohol estearílico o de los oxoalcoholes con 8 hasta 20 átomos de carbono y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios con esta longitud de cadena. De igual modo, son preferentes los sulfatos de alqu(en)ilo con la citada longitud de cadena, que contengan un resto alquilo de cadena lineal sintético, preparado por base petroquímica. Son especialmente preferentes, como consecuencia de su interés en 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 a 15 átomos de carbono y los sulfatos de alquilo con 14 a 16 átomos de carbono. De la misma manera, son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo, que pueden obtenerse, por ejemplo, según las memorias descriptivas de las patentes norteamericanas US 3,234,258 o 5,075,041 y que pueden adquirirse como productos comerciales de la firma Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

Así mismo, son adecuados los monoésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes de cadena lineal o de cadena ramificada, con 7 hasta 21 átomos de carbono, etoxilado con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, tal como los alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono ramificados con 2-metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con 1 hasta 4 EO. Éstos se emplean en los agentes de lavado usualmente sólo en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades comprendidas entre 0 y un 5% en peso debido a su elevado comportamiento a la formación de espuma.

De igual modo, 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.

Como otros tensioactivos aniónicos entran en consideración, de manera especial, 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 erúico hidrogenado y del ácido behénico así como, de manera especial, las mezclas de jabones derivadas de los ácidos grasos naturales, tales como por ejemplo los ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo. Son especialmente preferentes aquellas mezclas de jabones que estén compuestas por un 50 hasta un 100% en peso por jabones de ácidos grasos con 12 hasta 24 átomos de carbono saturados y por 0 hasta un 50% en peso por jabones del ácido oleico.

Otra clase de tensioactivos aniónicos está constituida por la clase de los ácidos etercarboxílicos que puede obtenerse mediante la reacción de etoxilatos de alcoholes grasos con cloroacetato de sodio en presencia de catalizadores básicos. Éstos tienen la fórmula general: $\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-\text{CH}_2-\text{COOH}$ con $R = 1$ hasta 18 átomos de carbono y $p = 0, 1$ hasta 20. Los ácidos etercarboxílicos son sensibles a la dureza del agua y presentan excelentes propiedades tensioactivas.

La obtención y el empleo se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones Seifen, Öle, Fette, Wachse 101, 37 (1975); 115, 235 (1989) y Tenside Deterg. 25, 308 (1988).

Los tensioactivos cationicos, contienen en el catión el resto hidrófobo de elevado peso molecular, que condiciona la actividad tensioactiva, en el momento de la disociación en solución acuosa. Los representantes más importantes de los tensioactivos catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general: $(R^1R^2R^3R^4N^+)X^-$. En este caso R_1 significa alqu(en)ilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, R^2 hasta R^4 significan, independientemente entre sí, $C_nH_{2n+1-p-x}-(Y^1(CO)R^5)_p-(Y^2H)_x$, significando n un número entero con excepción de 0 y p y x significan números enteros o significan 0. De manera independiente entre sí Y^1 y Y^2 significan O, N o NH. R^5 significa una cadena alqu(en)ilo con 3 hasta 23 átomos de carbono. X es un contraión, que se elige, de manera preferente, entre el grupo formado por los halógenos, los sulfatos de alquilo y los carbonatos de alquilo. Son especialmente preferentes los tensioactivos catiónicos, en los cuales el grupo nitrogenado esté substituido por dos restos acilo largos y por dos restos alqu(en)ilo cortos.

Los tensioactivos anfóteros o anfotéricos presentan varios grupos funcionales, que pueden ionizarse en solución acuosa y, en este caso, -según las condiciones del medio- pueden proporcionar carácter aniónico o carácter catiónico a los compuestos (véase la norma DIN 53900, julio 1972). Los tensioactivos anfóteros forman sales internas en las proximidades del punto isoelectrico (aproximadamente a pH 4), con lo cual se vuelven difícilmente solubles en agua o insolubles en agua. Los tensioactivos anfóteros se subdividen entre anfotitos y betaínas, presentándose estas últimas

como zwitteriones en solución. Los anfóteros son electrolitos anfóteros, es decir compuestos que tienen grupos hidrófilos, que son tanto ácidos así como, también, básicos y que se comportan por lo tanto, según la condición, de manera ácida o básica. Se denominan betaínas a aquellos compuestos con el agrupamiento atómico $R_3N^+-CH_2-COO^-$, que presenta propiedades típicas de los zwitteriones.

5

Como tensioactivos no iónicos se emplean, de manera preferente, los alcoholes especialmente primarios alcoxilados y/o propoxilados con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono y, en promedio, 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) y/o 1 hasta 10 moles de óxido de propileno (PO) por mol de alcohol. Son especialmente preferentes los alcoxilatos de alcoholes con 8 hasta 16 átomos de carbono, de manera ventajosa los alcoxilatos de alcoholes con 10 hasta 15 átomos de carbono etoxilados y/o propoxilados, especialmente los alcoxilatos de alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono, con un grado de etoxilación comprendido entre 2 y 10, de manera preferente comprendido entre 3 y 8, y/o con un grado de propoxilación comprendido entre 1 y 6, preferentemente comprendido entre 1,5 y 5. Los grados de etoxilación y de propoxilación indicados representan valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o un número fraccionario para un producto especial. Los etoxilatos y los propoxilatos de alcoholes preferentes presentan una distribución acotada de los homólogos (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). Además de los tensioactivos no iónicos pueden emplearse, también, los 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.

De la misma manera, pueden emplearse como tensioactivos no iónicos, también, alquilglicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, por ejemplo en forma de mixturas, especialmente con tensioactivos aniónicos, en la que R significa un resto alifático con 8 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono, primario, de cadena lineal o ramificado con metilo, especialmente ramificado con metilo en la posición 2 y G significa el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente significa glucosa. El grado de oligomerización x, que representa la distribución de los monoglicósidos y de los oligoglicósidos, es un número arbitrario comprendido entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra entre 1,1 y 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos, empleados de manera preferente, que se emplean bien como tensioactivo aniónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, especialmente junto con los alcoholes grasos alcoxilados y/o con los alquilglicósidos, son los ésteres de alquilo de los ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, de manera preferente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena de 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-A-58/217 598 o los que se preparan, de manera preferente, según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533. Son especialmente preferentes los ésteres de metilo de los ácidos grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con un promedio de 3 hasta 15 EO, especialmente con un promedio de 5 hasta 12 EO.

De la misma manera, pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de aminas, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamino y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamino, y de las alcanolamidas de los ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no es mayor, de manera preferente, que la de los alcoholes grasos etoxilados, de manera especial no es mayor que la mitad de la cantidad correspondiente a los mismos.

En concepto de otros tensioactivos entran en consideración los denominados tensioactivos geminales. Bajo esta denominación se entienden, en general, aquellos compuestos que tienen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula. Estos grupos están separados entre sí por regla general por medio de un denominado "espaciador". Este espaciador es, por regla general, una cadena carbonada, que debe ser suficientemente larga como para que los grupos hidrófilos se encuentren a una distancia suficiente con objeto de que puedan actuar independientemente entre sí. Tales tensioactivos se caracterizan, en general, por medio de una concentración micelar crítica extraordinariamente baja y por la capacidad de reducir en gran medida la tensión superficial del agua. Sin embargo, en casos excepcionales se entenderán bajo el concepto de tensioactivos geminales, no solamente los tensioactivos dímeros, sino, también, los tensioactivos trímeros.

Los tensioactivos geminales adecuados son, por ejemplo, los hidroxiéteres mixtos sulfatados de conformidad con la solicitud de patente alemana DE-A-43 21 022 o los bis-sulfatos y tris-sulfatos y los bis-étersulfatos y los tris-étersulfatos de alcoholes dímeros y de alcoholes trímeros, de conformidad con la solicitud de patente internacional WO-A-96/23768. Los éteres mixtos dímeros y trímeros, cerrados por grupos extremos, de conformidad con la solicitud de patente alemana DE-A-195 13 391, se caracterizan, de manera especial, por su bifuncionalidad y por su multifuncionalidad. De este modo, los citados tensioactivos, que están cerrados por grupos extremos, tienen buenas propiedades de humectación y, en este caso, forman poca espuma de tal manera, que son adecuados de manera especial para el empleo en los procedimientos mecánicos de lavado o de limpieza.

De la misma manera, pueden emplearse también amidas de ácidos polihidroxigrasos geminales o amidas de ácidos poli-poli-hidroxigrasos, como las que se han descrito en las solicitudes de patente internacionales WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 y WO95-A-/19955.

65

La cantidad de tensioactivos, contenidos en los agentes de conformidad con la invención, se encuentra comprendida preferentemente entre un 0,1% en peso y un 90% en peso, de manera especial entre un 10% en peso y un 80% en peso y, de manera especialmente preferente, entre un 20% en peso y un 70% en peso.

Tales tensioactivos pueden constituir toda la parte líquida de los agentes de conformidad con la invención así como también pueden estar reemplazados o bien complementados total o al menos parcialmente por otros disolventes orgánicos que sean, de manera preferente, miscibles con agua. En este último caso, pueden emplearse, también, representantes de los tensioactivos citados, sólidos a temperatura ambiente, en cantidades tales que resulte todavía un agente líquido.

En este caso, se emplean en concepto de disolventes orgánicos, de manera preferente, los polidíoles, los éteres, los alcoholes, las cetonas, las amidas y/o los ésteres, en cantidades comprendidas entre 0 y 90% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,1 y un 70% en peso, de manera especial comprendidas entre un 0,1 y un 60% en peso. Son preferentes las sustancias polares de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el carbonato de propileno, la acetona, acetonilacetona, el diacetonalcohol, el acetato de etilo, el 2-propanol, el etilenglicol, el propilenglicol, la glicerina, el dietilenglicol, el dipropilenglicolmonometiléter y la dimetilformamida o bien sus mezclas.

Como enzimas entran en consideración, de manera especial, aquellas que pertenecen a las clases de las hidrolasas, tales como las proteasas, las esterasas, las lipasas o bien los enzimas de acción lipolítica, las amilasas, las celulasas o bien otras glicosilhidrolasas y mezclas de los enzimas citados. Todas estas hidrolasas contribuyen en el lavado a la eliminación de las manchas, tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón, y contribuyen a la eliminación del agrisado. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir mediante la eliminación de las bolitas y de las microfibrillas al mantenimiento de los colores y al aumento de la suavidad del textil. De la misma manera, pueden emplearse también óxidorreductasas para el blanqueo o bien para la inhibición del corrido de los colores.

Son adecuados, de una manera especialmente buena, los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas bacterianas o de hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. De manera preferente se emplearán las proteasas del tipo subtilisina y, de manera especial, las proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso tienen un interés especial las mezclas enzimáticas, por ejemplo constituidas por proteasas y por amilasas o por proteasas y lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica o por proteasas y celulasas o constituidas por celulasas y lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica o constituidas por proteasas, por amilasas y por lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica o constituidas por proteasas, lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica y celulasas, especialmente sin embargo las mezclas que contengan proteasa y/o lipasa o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica. Ejemplo de tales enzimas, de acción lipolítica, son las conocidas cutinasas. Así mismo, se han revelado como adecuadas las peroxidasas o las oxidasas en algunos casos. A las amilasas adecuadas pertenecen, de manera especial, las α -amilasas, las iso-amilasas, las pululanases y las pectinasas. Como celulasas se emplean, de manera preferente, las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las β -glucosidasas, que se denominan también celobiasas, o bien mezclas de los mismos. Puesto que los diversos tipos de celulasas se diferencian en cuanto a sus actividades CMCasa y avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas mediante mezclas específicas de las celulasas.

La proporción de los enzimas o bien de las mezclas enzimáticas puede estar comprendida por ejemplo entre aproximadamente un 0,1 y un 5% en peso, de manera preferente entre un 0,1 y aproximadamente un 3% en peso.

A título de otros componentes de los agentes de lavado pueden estar contenidos adyuvantes, coadyuvantes, repelentes de la suciedad (Soil repellents), sales alcalinas así como inhibidores de la espuma, formadores de complejos, estabilizantes de los enzimas, inhibidores del agrisado, abrillantadores ópticos y absorbedores de los UV.

Como adyuvante puede emplearse, por ejemplo, la zeolita finamente cristalina, sintética y que contenga agua enlazada, de manera preferente la zeolita A y/o P. Como zeolita P será especialmente preferente, por ejemplo, la zeolita MAP® (producto comercial de la firma Crosfield). Sin embargo, son adecuadas también la zeolita X así como mezclas formadas por A, X y/o P. Así mismo, tiene un interés especial un aluminosilicato de sodio/potasio cocrystalizado a partir de zeolita A y de zeolita X, que puede ser adquirido en el comercio como VEGOBOND AX® (producto comercial de la firma Condea). La zeolita puede emplearse, de manera preferente, en forma de polvo secado por pulverización. En el caso en que la zeolita se utilice en forma de suspensión, ésta podrá contener pequeñas aportaciones de tensioactivos no iónicos a título de estabilizantes, por ejemplo entre un 1 y un 3% en peso, referido a la zeolita, de alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono, etoxilados, con 2 hasta 5 grupos de óxido de etileno, de alcoholes grasos con 12 hasta 14 átomos de carbono con 4 hasta 5 grupos de óxido de etileno o de isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño medio de partícula menor que 10 μm (distribución en volumen; método de medición: Coulter Counter) y, de manera preferente, contienen, entre un 18 y un 22% en peso, especialmente entre un 20 y un 22% en peso de agua enlazada. Al mismo tiempo pueden emplearse fosfatos, también en concepto de sustancias adyuvantes.

Los substituyentes o bien los substituyentes parciales adecuados de los fosfatos y de las zeolitas son los silicatos de sodio estratificados, cristalinos, de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x significa un número comprendido entre 1,9 y 4 e y significa un número comprendido entre 0 y 20 y los valores preferentes para x son 2, 3 o 4. Tales silicatos estratificados cristalinos han sido descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes de la fórmula indicada son aquellos en los cuales M significa sodio y x toma los valores 2 o 3. En especial son preferentes tanto los disilicatos de sodio β así como δ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, pudiendo ser obtenido el disilicato de sodio β por ejemplo según el procedimiento que ha sido descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171.

A las sustancias adyuvantes preferentes pertenecen, también, los silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ comprendido entre 1 : 2 y 1 : 3,3, de manera preferente comprendido entre 1 : 2 y 1 : 2,8 y, en particular, comprendido entre 1 : 2 y 1 : 2,6, que tienen una disolución retardada y que presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de la disolución frente a los silicatos de sodio amorfos tradicionales puede provocarse en este caso por diversas vías, por ejemplo mediante el tratamiento superficial, el amasado, la compactación/aglomeración o mediante sobresecado. En el ámbito de esta invención se entenderá por bajo el concepto de “amorfo”, también “amorfo a los rayos X”. Esto significa que los silicatos no proporcionan líneas nítidas de reflexión a los rayos X en los experimentos de difracción de los rayos X, como las que son típicas para las sustancias cristalinas, sino que, en todo caso, presentan uno o varios máximos de la irradiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción. Sin embargo pueden conducir incluso a propiedades adyuvantes especialmente buenas cuando las partículas de silicato proporcionen en los experimentos de difracción electrónica máximos de difracción borrosos o incluso nítidos. Esto debe interpretarse de tal manera, que los productos presentan zonas microcristalinas con un tamaño 10 hasta algunos cientos de nm, siendo preferentes valores de 50 nm como máximo y, de manera especial, de hasta 20 nm como máximo. Tales silicatos denominados amorfos a los rayos X, que presentan, de igual modo, un retardo de la disolución frente a los vidrios solubles tradicionales, se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. Son especialmente preferentes los silicatos amorfos aglomerados/compactados, los silicatos amorfos compuestos y los silicatos sobresecados, amorfos a los rayos X.

Evidentemente, es posible también el empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes, en tanto en cuanto un empleo de este tipo no deba evitarse por motivos ecológicos. Son adecuadas de manera especial las sales de sodio de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y, de manera especial, de los tripolifosfatos. Su contenido supone, en general, una proporción no mayor que el 25% en peso, de manera preferente no mayor que el 20% en peso, referido respectivamente al agente acabado. En algunos casos se ha observado, de manera especial, que los tripolifosfatos conducen ya en pequeñas cantidades de hasta un 10% en peso como máximo, con relación al agente acabado, en combinación con otras sustancias adyuvantes, a una mejora sinérgica de la capacidad de lavado secundaria. Las cantidades preferentes de fosfatos se encuentran por debajo del 10% en peso, de manera especial son próximas al 0% en peso.

Las sustancias estructurantes orgánicas, que pueden ser empleadas como coadyuvantes, son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden ser empleados en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que porten más de una función ácido. Ejemplos a este respecto son el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos sacáricos, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA) y sus derivados así como las mezclas de los mismos. Las sales preferentes son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, los ácidos sacáricos y mezclas de los mismos.

Del mismo modo, pueden emplearse los ácidos en sí mismos. Los ácidos tienen también, además de su efecto adyuvante, de manera típica, la propiedad de un componente de acidificación y por lo tanto sirven también para el ajuste de un valor del pH bajo y medio de los agentes de lavado o de limpieza. De manera especial, deben citarse en este caso el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y mezclas arbitrarias de los mismos. Otros agentes acidificantes, que pueden ser empleados, son los conocidos reguladores del pH, tales como el hidrógenocarbonato de sodio y el hidrógenosulfato de sodio.

De la misma manera, son adecuados como adyuvantes otros policarboxilatos polímeros, siendo estos, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellas con un peso molecular relativo comprendido entre 500 y 70.000 g/mol.

Los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos polímeros corresponden, en el sentido de esta descripción, a pesos moleculares promedio en peso M_w de las correspondientes formas ácidas, que básicamente han sido determinados mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), empleándose un detector de UV. La medición se llevó a cabo en este caso contra un patrón externo de ácido poliacrílico, que proporciona valores realistas del peso molecular como consecuencia de su parentesco estructural con los polímeros ensayados. Estas indicaciones se desvían claramente de las indicaciones de peso molecular, en las que se emplean como patrón los ácidos poliestirenosulfónicos. Los pesos moleculares, medidos contra los ácidos poliestirenosulfónicos, son, por regla general, claramente mayores que los pesos moleculares indicados en esta descripción.

Los polímeros adecuados son, especialmente, los poliacrilatos, que presentan de manera preferente un peso molecular comprendido entre 2.000 y 20.000 g/mol. Como consecuencia de su mayor solubilidad pueden ser preferentes, entre este grupo, a su vez, los poliacrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 10.000 g/mol y, de manera especialmente preferente, comprendidos entre 3.000 y 5.000 g/mol.

Los polímeros adecuados pueden comprender, así mismo, sustancias, que estén constituidas en parte o por completo por unidades procedentes del alcohol vinílico o sus derivados.

De la misma manera, son adecuados los policarboxilatos copolímeros, especialmente los del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los del ácido acrílico o del ácido metacrílico con el ácido maleico. Se han revelado como especialmente adecuados, los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, que contienen entre un 50 y un

ES 2 306 134 T3

90% en peso de ácido acrílico y entre un 50 y un 10% en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, está comprendido, en general, entre 2.000 y 70.000 g/mol, de manera preferente entre 20.000 y 50.000 g/mol y, de manera especial, entre 30.000 y 40.000 g/mol. Los policarboxilatos (co-)polímeros pueden emplearse bien como solución acuosa o, de manera preferente, en forma de polvo.

Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros pueden contener también, en concepto de monómeros, ácidos alilsulfónicos, como el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónico descritos en la publicación EP-B-0 727 448.

Del mismo modo, son especialmente preferentes también los polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades monómeras diferentes, por ejemplo aquellos que contienen como monómeros, de conformidad con la publicación DE-A-43 00 772, sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o bien derivados del alcohol vinílico o aquellos que contienen, de conformidad con la publicación DE-C-42 21 381 en concepto de monómeros, sales del ácido acrílico y de los ácidos 2-alquilalilsulfónicos así como derivados sacáricos.

Otros copolímeros preferentes son aquellos, que han sido descritos en las solicitudes de patente alemanas DE-A-43 03 320 y DE-A-44 17 734 y que presentan, en concepto de monómeros, preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

De la misma manera, deben citarse en concepto de otras sustancias adyuvantes preferentes los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus sustancias precursoras. Son especialmente preferentes los ácidos poliasparagínicos o bien sus sales y derivados, habiéndose divulgado con relación a los mismos en la solicitud de patente alemana DE-A-195 40 086 que presentan, además de propiedades coadyuvantes, también un efecto estabilizante del blanqueo.

Otras sustancias adyuvantes, adecuadas, son los poliacetales, que pueden obtenerse mediante la reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que presenten entre 5 y 7 átomos de carbono y, al menos, 3 grupos hidroxilo, por ejemplo como los que se han descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0 280 223. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos tales como el glioxal, el glutaraldehído, el tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de ácido poliolcarboxílicos tales como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias orgánicas adyuvantes, adecuadas, son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros o bien los polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo según procedimientos usuales, por ejemplo con catálisis ácida o enzimática. De manera preferente, se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo comprendido entre 400 y 500.000 g/mol. En este caso, es preferente un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo comprendido entre 0,5 y 40, de manera especial comprendido entre 2 y 30, siendo DE una medida usual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un DE de 100. Pueden emplearse tanto las maltodextrinas, con un DE comprendido entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa seca, con un DE comprendido entre 20 y 37 así como, también, las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas, con pesos moleculares elevados, comprendidos en el intervalo comprendido entre 2.000 y 30.000 g/mol. Una dextrina preferente ha sido descrita en la solicitud de patente británica 94 19 091.

Los derivados oxidados de tales dextrinas están constituidos por sus productos de reacción con agentes oxidantes, que sean capaces de oxidar al menos una función alcoholica del anillo sacárido para formar una función de ácido carboxílico. Tales dextrinas oxidadas y los procedimientos para su obtención son conocidos, por ejemplo, por las solicitudes de patente europeas EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 y EP-A-0 542 496 así como por las solicitudes de patente internacionales WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 y WO-A-95/20608. De igual modo es adecuado un oligosacárido oxidado de conformidad con la solicitud de patente alemana DE-A-196 00 018. Un producto oxidado sobre el C₆ del anillo sacárido puede ser especialmente ventajoso.

De la misma manera, otros coadyuvantes adecuados están constituidos por los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente el etilendiaminodisuccinato. En este caso, se emplea el etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS), cuya síntesis se describe por ejemplo en la patente norteamericana US 3,158,615, en forma de su sales de sodio o de magnesio. Asimismo, son preferentes en este contexto también los glicerinadisuccinatos y los glicerinati-succinatos, como los que se describen, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes norteamericanas US 4,524,009, US 4,639,325, en la solicitud de patente europea EP-A-0 15 0 930 y en la solicitud de patente japonesa JP-A-93/339 896. Las cantidades empleadas, que son adecuadas, se encuentran en las formulaciones que contienen zeolita y/o que contienen silicato entre un 3 y un 15% en peso.

Otros coadyuvantes orgánicos, que pueden ser empleados, son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o bien sus sales, que pueden presentarse en caso dado incluso en forma de lactona y que contienen, al menos, 4 átomos de carbono y, al menos, un grupo hidroxilo así como dos grupos ácido como máximo. Tales coadyuvantes se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 95/20029.

De la misma manera, los agentes pueden comprender también componentes, que influyan positivamente sobre la aptitud a la eliminación por lavado de aceite y grasas a partir de los artículos textiles, los denominados repelentes de la suciedad (Soil repellents). Este efecto se pone especialmente de manifiesto cuando se ensucie un artículo textil

ES 2 306 134 T3

que ya ha sido lavado con anterioridad varias veces con un agente de lavado de conformidad con la invención, que contenga este componente para el desprendimiento de los aceites y de las grasas. A los componentes preferentes, que desprenden los aceites y las grasas, pertenecen, por ejemplo, los éteres de celulosa no iónicos tales como la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa con una proporción en grupos metoxilo comprendida entre un 15 y un 30% en peso y en grupos hidroxipropoxilo comprendida entre un 1 y un 15% en peso, referido respectivamente a los éteres de celulosa no iónicos, así como los polímeros, conocidos por el estado de la técnica, del ácido ftálico y/o del ácido tereftálico o bien de sus derivados, especialmente los polímeros constituidos por tereftalatos de etileno y/o por tereftalatos de polietilenglicol o los derivados de los mismos, modificados de manera aniónica y/o no iónica. Entre éstos son especialmente preferentes los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

Otros componentes adecuados de los agentes son las sales inorgánicas solubles en agua, tales como los bicarbonatos, los carbonatos, los silicatos amorfos o las mezclas de los mismos; especialmente se emplean carbonatos alcalinos y silicatos alcalinos amorfos, ante todo el silicato de sodio con una proporción molar $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ comprendida entre 1 : 1 y 1 : 4,5, de manera preferente comprendida entre 1 : 2 y 1 : 3,5.

Los agentes preferentes contienen sales alcalinas, sustancias adyuvantes y/o coadyuvantes, preferentemente carbonato de sodio, zeolita, silicatos de sodio estratificados, cristalinos, y/o citrato trisódico, en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 70% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,5 y un 50% en peso, en particular comprendidas entre un 0,5 y un 30% en peso de sustancia anhidra.

Cuando los agentes sean utilizados en los procedimientos de lavado mecánico, puede ser ventajoso aportar a los mismos inhibidores de la espuma usuales. Como inhibidores de la espuma son adecuados, por ejemplo, los jabones de origen natural o sintético, que presenten una elevada proporción en ácidos grasos con 18 hasta 24 átomos de carbono. Los inhibidores de la espuma adecuados, que no son de tipo tensioactivo, son, por ejemplo, los organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, en caso dado silanizado así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o la biesteariletilendiamida. De manera ventajosa, se utilizan también mezclas constituidas por diversos inhibidores de la espuma, por ejemplo aquellas constituidas por siliconas, parafinas o ceras. De manera preferente, los inhibidores de la espuma, especialmente los inhibidores de la espuma que contienen silicona y/o que contienen parafina, están enlazados sobre una sustancia de soporte granular, que sea soluble o bien dispersable en agua. De manera especial, son preferentes, en este caso, las mezclas constituidas por parafinas y por biesteariletilendiamidas.

Como formadores de complejos o bien como estabilizantes, especialmente para los percompuestos y los enzimas, que son sensibles frente a los iones de los metales pesados, entran en consideración las sales de los ácidos polifosfónicos. En este caso se emplearán, de manera preferente, las sales de sodio de, por ejemplo, el 1,1-difosfonato del hidroxietano, del fosfonato de dietilentriaminopentametilen o del fosfonato de etilendiaminotetrametileno, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso.

Los inhibidores del agrisado tienen como cometido mantener en suspensión en el baño la suciedad desprendida de las fibras y evitar, de este modo, la redeposición de la suciedad. Con esta finalidad, son adecuados los coloides solubles en agua, que son, en la mayoría de los casos, de naturaleza orgánica, por ejemplo las sales solubles en agua de los ácidos carboxílicos (co-)polímeros, las colas, las gelatinas, las sales de los ácidos etercarboxílicos o de los ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o las sales de los ésteres ácidos del ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. De la misma manera, son adecuadas para esta finalidad las poliamidas solubles en agua, que contengan grupos ácidos. Así mismo, pueden emplearse preparados de almidón sólidos y otros productos del almidón diferentes de los que han sido citados precedentemente, por ejemplo los almidones degradados, los aldehídoalmidones, etc. Del mismo modo, puede emplearse la polivinilpirrolidona. Sin embargo, se emplearán, de manera preferente, los éteres de celulosa, tales como la carboximetilcelulosa (sal de Na), la metilcelulosa, las hidroxialquilcelulosas y los éteres mixtos tales como la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa, la metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, así como la polivinilpirrolidona por ejemplo en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso, referido al agente.

Los agentes pueden contener abrillantadores ópticos, tales como, por ejemplo, los derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico o bien sus sales con metales alcalinos. Son adecuadas, por ejemplo, las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)etilben-2,2'-disulfónico o compuestos constituidos de manera similar, que porten en lugar del grupo morfolino un grupo de dietanolamino, un grupo de metilamino, un grupo anilino o un grupo de 2-metoxietilamino.

De la misma manera, pueden estar presentes abrillantadores del tipo de los difenilestirilos substituidos, 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. Así mismo, pueden emplearse mezclas de los abrillantadores precedentemente citados.

Del mismo modo, pueden emplearse también absorbedores de los UV. Éstos son compuestos con una marcada capacidad de absorción para la irradiación ultravioleta, que contribuyen, como agentes protectores contra la luz (estabilizantes frente a los UV) tanto a mejorar la estabilidad frente a la luz de los colorantes y de los pigmentos así como de las fibras textiles y protegen también la piel de los usuarios de los artículos textiles contra la irradiación UV que penetra a través del artículo textil. En general, los compuestos activos mediante la desactivación en ausencia de irradiación están constituidos por derivados de la benzofenona, cuyos substituyentes, tales como los grupos hidroxil

ES 2 306 134 T3

y/o alcoxi se encuentran, en la mayoría de los casos, en la posición 2 y/o en la posición 4. De la misma manera, son adecuados, también, los benzotriazoles sustituidos, además los acrilatos sustituidos por fenilo en la posición 3 (derivados del ácido cinámico), en caso dado con grupos ciano en la posición 2, los salicilatos, los complejos orgánicos de níquel así como los productos naturales tales como la umbeliferona y el ácido urocanínico fisiológico. En una forma preferente de realización, los absorbedores de los rayos UV absorben la irradiación UV-A y la irradiación UV-B así como, en caso dado, la irradiación UV-C y reflejan las longitudes de onda de la luz azul de tal manera que tienen, de manera adicional, el efecto de un abrillantador óptico. Los absorbedores preferentes de los rayos UV son, también, los absorbedores de los rayos UV que han sido divulgados en las solicitudes de patente europeas EP-A-0 374 751, EP-A-O 659 877, EP-A-0 682 145, EP-A-0 728 749 y EP-A-0 825 188 tales como los derivados de triazina, por ejemplo la hidroxiaril-1,3,5-triazina, la 1,3,5-triazina sulfonada, el o-hidroxifenilbenzotriazol y el 2-aril-2H-benzotriazol así como el ácido bis(anilino-triazinilamino)estilbendisulfónico y sus derivados. Como absorbedores de los rayos UV pueden emplearse, también, pigmentos que absorban la irradiación ultravioleta tal como el dióxido de titanio.

Los agentes pueden contener otros agentes espesantes y agentes antirredeposición usuales, así como reguladores de la viscosidad tales como los poliacrilatos, los ácidos policarboxílicos, los polisacáridos y sus derivados, los poliuretanos, la polivinilpirrolidona, los derivados del aceite de ricino, los derivados de poliaminas, tales como la hexametildiamina cuaternizada y/o etoxilada así como las mezclas arbitrarias de los mismos. Los agentes preferentes presentan una viscosidad por debajo de 10.000 mPa·s cuando la medición se lleve a cabo con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 20°C y con una velocidad de cizallamiento de 50 min⁻¹.

Los agentes pueden contener otros componentes típicos de los agentes de lavado y de limpieza tales como perfumes y/o colorantes, siendo preferentes aquellos colorantes que no tengan un efecto colorante sobre los artículos textiles que deben ser lavados o que tengan un efecto colorante despreciable. Los intervalos cuantitativos preferentes de la totalidad de los colorantes empleados se encuentran por debajo de un 1% en peso, de manera preferente por debajo de un 0,1% en peso, referido al agente. Los agentes pueden contener, también, pigmentos blancos tal como por ejemplo el TiO₂.

Los agentes preferentes presentan densidades comprendidas entre 0,5 y 2,0 g/cm³, de manera especial comprendidas entre 0,7 y 1,5 g/cm³. La diferencia de densidad entre las partículas de ácido peroxocarboxílico recubiertas y la fase líquida del agente no es, de manera preferente, mayor que el 10% de la densidad de uno de ambos y, de manera especial, es tan pequeña que las partículas de ácido peroxocarboxílico recubiertas y, preferentemente, también las otras partículas de sustancias sólidas, contenidas en caso dado en los agentes, floten en la fase líquida, lo cual puede facilitarse, en caso dado, mediante el empleo de uno de los agentes espesantes precedentemente citado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de lavado o de limpieza líquido, que contiene agentes de blanqueo, exento de agua, **caracterizado** porque contiene un ácido peroxocarboxílico en forma de partículas, que están recubiertas con un material soluble en agua.
2. Agente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, están constituidas por un 5% en peso hasta un 50% en peso del material de recubrimiento.
- 10 3. Agente según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque los diámetros de las partículas del ácido peroxocarboxílico, recubiertas, se encuentran en el intervalo comprendido entre 100 μm y 1.000 μm .
- 15 4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el ácido peroxocarboxílico es el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico.
5. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el material de recubrimiento es un polímero orgánico.
- 20 6. Agente según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el material de recubrimiento se elige entre los alcoholes polivinílicos, los éteres de las alquilcelulosas, los éteres de las hidroxialquilcelulosas, los éteres de los alquilhidroxialquilcelulosas y sus mezclas.
7. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque contiene entre un 1% en peso y un 25% en peso, de manera especial entre un 2% en peso y un 20% en peso de ácido peroxocarboxílico.
- 25 8. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los disolventes o las mezclas de disolventes, empleados en la fase líquida del agente son tensioactivos o contienen al menos una proporción de tensioactivos, especialmente comprendida entre un 10% en peso y un 99% en peso del total del disolvente.
- 30 9. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque presenta una densidad en el intervalo comprendido entre 0,5 y 2,0 g/cm^3 , de manera especial comprendido entre 0,7 y 1,5 g/cm^3 .
- 35 10. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque las densidades de las partículas de ácido peroxocarboxílico, recubiertas, y de la fase líquida del agente no se diferencian entre sí en una proporción mayor que el 10%.

40

45

50

55

60

65