



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 713**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04707136 .0**

96 Fecha de presentación : **31.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1592762**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54

Título: **Detergentes o agentes de lavado que incluyen sistemas potenciadores del poder de lavado solubles en agua y un derivado de celulosa con capacidad para disolver la suciedad.**

30

Prioridad: **10.02.2003 DE 103 05 306**
31.10.2003 DE 103 51 325

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73

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

72

Inventor/es: **Penninger, Josef**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 310 713 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 2 310 713 T3

DESCRIPCIÓN

Detergentes o agentes de lavado que incluyen sistemas potenciadores del poder de lavado solubles en agua y un derivado de celulosa con capacidad para disolver la suciedad.

La presente invención se refiere a detergentes o productos de limpieza que tienen, como único ingrediente, potenciador del poder de lavado soluble en agua y contienen derivado de celulosa con capacidad para desprender la suciedad.

Normalmente, los detergentes y productos de limpieza contienen, además de los imprescindibles tensioactivos con capacidad de limpieza o de lavado, también las denominadas sustancias potenciadoras del poder de lavado que tienen por objetivo apoyar la capacidad del tensioactivo, en lo cual ellos deben eliminar de la solución alcalina de lavado los formadores de dureza, es decir esencialmente los iones calcio y magnesio, de modo que ellos no interactúan de forma negativa con los tensioactivos. En tiempos antiguos fueron empleados para ello con mucho éxito los polifosfatos, en particular tripolifosfato de sodio. Un ejemplo adicional conocido de tales sustancias potenciadoras del poder de lavado, mejoradoras de la fuerza básica de lavado es la zeolita Na-A, las cuales como es sabido están en capacidad de formar complejos tan estables en particular con iones calcio, que se limita su reacción para formar compuestos insolubles con aniones que forman dureza en el agua, en particular carbonato. Además, los potenciadores del poder de lavado, en particular los detergentes de textiles, deben impedir la redeposición de la suciedad retirada de la fibra o en general de la superficie a ser limpiada, como también impedir la formación sobre el textil limpiado o bien sobre la superficie, de compuestos insolubles por la reacción de los cationes formadores de dureza del agua con aniones formadores de dureza del agua. Con este objetivo se emplean los comúnmente denominados co-potenciadores del poder de lavado, por regla general policarboxilatos poliméricos, los cuales además de su aporte a la capacidad secundaria de lavado también exhiben de modo ventajoso un efecto complejante contra los iones que forman dureza en el agua.

Aparte de los imprescindibles principios activos mencionados, como tensioactivos y materiales potenciadores del poder de lavado, por regla general los detergentes contienen otros ingredientes, los cuales se pueden reunir bajo el concepto de materiales auxiliares de lavado y abarcan los de este modo diferentes grupos de ingredientes activos como reguladores de espuma, inhibidores del agrisamiento, agentes de blanqueo, enzimas e inhibidores de la transmisión de color. A tales materiales auxiliares pertenecen también las sustancias que le otorgan a la fibra de la ropa blanca propiedades de repulsión a la suciedad y las cuales, en caso de estar presentes durante el proceso de lavado, apoyan la capacidad de remoción de la suciedad que tienen los otros ingredientes del detergente. Conforme al sentido, lo mismo vale también para agentes de lavado para superficies duras. Tales sustancias capaces de remover la suciedad son definidas comúnmente como principios activos "que liberan la suciedad", o como "repelentes de la suciedad" debido a su capacidad para otorgar a la superficie tratada, por ejemplo la fibra, repulsión a la suciedad. De este modo, por ejemplo, se conoce de la patente de los Estados Unidos US 4 136 038 el efecto que tiene la metilcelulosa para dar capacidad de retirar la suciedad. La inscripción europea de patente EP 0 213 729 manifiesta la reducción de la redeposición mediante el empleo de detergentes contienen una combinación de jabón y tensioactivos no iónicos, con alquilhidroxialquil-celulosa. De la inscripción europea de patente EP 0 213 730 se conocen agentes para el tratamiento de textiles los cuales contienen tensioactivos catiónicos y éteres no iónicos de celulosa con valores de balance lipofílico-hidrofílico de 3,1 a 3,8. La inscripción de patente de Estados Unidos US 4 000 093 manifiesta detergentes que contienen 0,1% en peso a 3% en peso de alquil-celulosa, hidroxialquil-celulosa ó alquil-hidroxialquil-celulosa así como 5% en peso a 50% en peso de tensioactivos, donde el componente de tensioactivos está compuesto esencialmente de alquilsulfato C₁₀- a C₁₃- y tiene hasta 5% en peso de alquilsulfato C₁₄ y menos de 5% en peso de alquilsulfato con radicales alquilo de C₁₅ y mayores. La inscripción de patente de Estados Unidos US 4 174 305 manifiesta detergentes que contienen 0,1% en peso a 3% en peso de alquil-celulosa, hidroxialquil-celulosa ó alquil-hidroxialquil-celulosa así como 5% en peso a 50% en peso de tensioactivos, donde el componente de tensioactivos está compuesto esencialmente de alquibencenosulfonatos C₁₀- a C₁₂- y tiene menos del 5% en peso de alquibencenosulfonato con radicales alquilo de C₁₃ y más altos. La inscripción europea de patente EP 0 634 481 se refiere a un detergente que contiene percarbonato alcalino y uno o varios derivados no iónicos de celulosa. Se manifiestan de modo explícito bajo este último, únicamente hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y metilcelulosa así como -en el marco de los ejemplos- la metil-hidroxietilcelulosa Tylose® MH50, la hidroxipropil-metilcelulosa Metocel® F4M e hidroxibutil-metilcelulosa. El escrito europeo de patente EP 0271 312 (P&G) se refiere a principios activos con capacidad para remover la suciedad; bajo estos, alquiléteres de celulosa y hidroxialquiléteres de celulosa (con DS 1,5 a 2,7 masas molares de 2.000 a 100.000) como metilcelulosa y etilcelulosa, los cuales deben usarse con agentes de blanqueo de peróxígeno en relación de peso (referida al contenido de materia ácida activa del blanqueador) de 10:1 a 1:10. Del escrito europeo de patente EP 0 948 591 B1 se conoce un detergente en forma líquida o granular, el cual otorga a telas y textiles que son lavados con él, ventajas en el aspecto del textil como reducción del pelusas/mota, antidecoloración, estabilidad mejorada al roce y/o suavidad mejorada y el cual contiene 1 a 80% en peso de tensioactivo, 1 a 80% en peso potenciadores orgánicos e inorgánicos del poder de lavado, 0,1 a 80% en peso de un éter de celulosa no iónico hidrofóbico modificado, con un peso molecular de 10.000 a 2.000.000, donde la modificación existe en la presencia de, en dado caso, unidades de éter etilenoxi- ó 2-propilenoxi oligomerizadas (grado de oligomerización hasta 20) y de sustituyentes alquilo C₈₋₂₄ y los sustituyentes alquilo tienen que estar presentes en cantidades de 0,1-5% en peso, referido al material de éter de celulosa.

A causa de su similitud química con las fibras de poliéster en textiles de este material, son principios activos de capacidad particularmente eficaz para remover la suciedad, los copoliésteres que contienen unidades de ácido

ES 2 310 713 T3

dicarboxílico, unidades de alquilenglicol y unidades de polialquilenglicol. Desde hace tiempo se conocen copoliésteres de los tipos mencionados, capaces de remover la suciedad como también su empleo en detergentes.

De este modo por ejemplo el documento de invención alemán DT 16 17 141 describe un método de lavado que emplea copolímeros de polietilentereftalato-polioxietilenglicol. El documento de invención alemán DT 22 00 911 se refiere a un detergente que contiene tensioactivo no iónico y uno polímero compuesto de polioxietilenglicol y polietilentereftalato. En el documento de invención alemán DT 22 53 063 se denomina agente de terminado ácido del textil al que contiene un copolímero de un ácido carboxílico dibásico y un alquilen- ó cicloalquilenglicol así como, en dado caso, un alquilen- ó cicloalquilenglicol. En la patente alemana DE 28 57 292 se describen polímeros de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato, en los cuales la unidad de polietilenglicol exhibe un peso molecular de 750 a 5000, la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 50:50 a 90:10, así como su empleo en detergentes. De acuerdo con el documento alemán de invención DE 33 24 258, en detergentes pueden emplearse polímeros con peso molecular de 15 000 a 50 000 de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato, donde las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 1000 a 10 000 y la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 2:1 a 6:1. La patente europea EP 066 944 se refiere a un agente de tratamiento de textiles que contiene en relaciones molares definidas un copoliéster de etilenglicol, polietilenglicol, ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados. De la patente europea EP 185 427 se conocen poliésteres con grupos terminales metilo ó etilo y unidades de etilen- y/ó propilen-tereftalato y óxido de polietileno-tereftalato y detergente que contiene tal polímero para liberación de la suciedad. La patente europea EP 241 984 se refiere a un poliéster que, además de los grupos oxietileno y unidades de ácido tereftálico, también contiene unidades de etileno así como unidades de glicerina sustituidas. De la patente europea EP 241 985 se conocen copoliésteres que, además de los grupos oxietileno y unidades de ácido tereftálico, contienen grupos 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades de glicerina y están bloqueados con grupos terminales alquilo C₁ a C₄. La patente europea EP 253 567 se refiere a un polímero de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato para la liberación de la suciedad, con una masa molar de 900 a 9000, donde las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 300 a 3000 y la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 0,6 a 0,95. De la inscripción europea de patente EP 272 033 se conocen poliésteres con unidades de poli-propilentereftalato y polioxietilentereftalato bloqueados por lo menos parcialmente mediante grupos terminales de radical alquilo C₁₋₄ ó acilo. La patente europea EP 274 907 describe poliésteres para liberación de la suciedad que contienen tereftalato cerrado por grupo terminal sulfoetilo. En la inscripción europea de patente EP 357 280 se producen poliésteres para la liberación de la suciedad con unidades de tereftalato, alquilenglicol y poli-C₂₋₄ glicol, mediante la sulfonación de grupos finales insaturados. La inscripción alemana de patente DE 26 55 551 describe la reacción de tales poliésteres con polímeros, que contienen grupos isocianato y el empleo del polimerizado así producido contra la redeposición de la suciedad durante el lavado de fibras sintéticas. De la patente alemana DE 28 46 984 se conocen detergentes que, como polímero con capacidad para remover la suciedad, contienen un producto de reacción de un poliéster con un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales, obtenido de un diisocianato y un macrodiol hidrófilo no iónico.

La mayoría de estos polímeros conocidos de este amplio estado de la técnica, exhiben la desventaja de que en textiles que no están compuestos de poliéster o por lo menos no lo están de modo predominante, no poseen ninguna eficacia o la tienen tan sólo de un modo no suficiente. Una gran parte de los textiles actuales está compuesta de algodón o tejidos mezclados de poliéster- algodón, de modo que existe una demanda por polímeros con mayor eficacia en la capacidad de remover la suciedad en ensuciamiento por grasas sobre tales textiles.

De la inscripción europea de patente EP 0 276 997 A2 se conocen agentes para el tratamiento de textiles que contienen por lo menos 10% en peso de jabones de ácidos grasos C₈₋₂₄ y 0,1 a 3% en peso de éteres de celulosa sustituidos no iónicos con un valor de balance lipófilo-hidrófilo entre 3,1 y 3,8 así como un punto de gel bajo 58°C.

De modo sorprendente, se halló que el efecto de capacidad para remoción de la suciedad de los derivados de celulosa es revelado particularmente, si los emplean en detergentes o agentes de lavado que no tienen material potenciador del poder de lavado insoluble en agua, es decir que sólo contienen potenciador del poder de lavado soluble en agua.

De allí que es objetivo de la invención un detergente o agente de lavado que contiene un potenciador del poder de lavado, que contiene un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual se constituye de los componentes

- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
- d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico,

medios de blanqueo a base de peróxígeno y derivado de celulosa con la capacidad para remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa.

ES 2 310 713 T3

Además del bloque potenciador del poder de lavado, del agente de blanqueo y del derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, el agente puede contener todos los otros componentes comunes en los detergentes o agentes de lavado, siempre y cuando ellos no interactúen de modo inaceptablemente negativo con estos ó con uno de estos. Mediante el empleo del concepto “bloque potenciador del poder de lavado” debe no obstante expresarse que el agente no contiene otras sustancias potenciadoras del poder de lavado como tales que son solubles en agua, es decir en el “bloque” caracterizado de este modo se agrupan por completo las sustancias potenciadoras de poder de lavado contenidas en el agente, donde en todo caso se excluyen las cantidades de los materiales que pueden estar presentes, como contaminantes o bien adiciones estabilizantes en pequeñas cantidades, en los componentes restantes del agente, disponibles en el comercio.

Un segundo objetivo de la invención es el empleo, durante el lavado de textiles que están compuestos en particular por algodón o contienen algodón, de derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, para el fortalecimiento del poder limpiador de los detergentes, el cual ofrece los agentes de blanqueo a base de peróxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está formado por los componentes

- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/ó fosfonato alcalino,
- d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico,

En el marco de un proceso de lavado, el empleo acorde con la invención puede ocurrir de tal modo que en una masa líquida de lavado se añaden, un detergente que exhibe un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua y el derivado de celulosa, se añaden por separado el derivado de celulosa y un líquido acuoso de lavado que contiene detergente obtenido mediante la disolución de un detergente que exhibe un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, o preferiblemente se introduce en el líquido acuoso de lavado el derivado de celulosa como componente de un detergente acorde con la invención.

El empleo de la invención en el marco de un proceso de postratamiento de lavado puede ocurrir de modo correspondiente que puede añadirse, separado del líquido de lavado, el derivado de celulosa, el cual entra en acción después de ocurrido el programa de lavado, por aplicación de un detergente con bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua, o se incorpora como componente del agente de post tratamiento de lavado, en particular de un suavizante. En este aspecto de la invención el mencionado detergente con bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua puede contener igualmente un derivado de celulosa para emplearse de acuerdo con la invención, puede sin embargo también estar libre de él. Por el contrario, el mencionado agente de post tratamiento de lavado puede también contener un bloque potenciador de poder de lavado, soluble en agua, sin embargo puede también estar libre de este.

Un objetivo adicional de la invención es un método para el lavado de textiles, durante el cual entra en acción un detergente con blanqueador a base de peróxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está conformado por los componentes

- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/ó fosfonato alcalino,
- d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico,

y un derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa. Este método puede ser ejecutado en forma manual o preferiblemente con la ayuda de una máquina común de lavado doméstico. En ello, es posible aplicar simultáneamente el detergente con el bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua y el derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, o uno después de otro. La aplicación simultánea se ejecuta de modo particularmente ventajoso mediante el uso de un detergente acorde con la invención.

Se señala del modo particular el efecto potenciador del poder de lavado de los derivados de celulosa a ser empleados de acuerdo con la invención, por repetidas aplicaciones, es decir en particular para la eliminación del ensuciamiento de los correspondientes textiles, los cuales ya habían sido post tratados y/o lavados en presencia del derivado de celulosa,

ES 2 310 713 T3

antes de que ellos fueran ensuciados. En relación con el post tratamiento, es de señalar que también se deja notar el aspecto positivo mostrado mediante un método de lavado, en el cual después del verdadero proceso de lavado que es ejecutado con la ayuda de un detergente con bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua -que puede contener un denominado derivado de celulosa, pero en este caso también puede estar libre de él- se pone en contacto, por ejemplo en el marco de una etapa de suavizado, el textil con un agente de post tratamiento, que contiene un derivado de celulosa a ser empleado de acuerdo con la invención. También en este procedimiento durante el siguiente proceso de lavado se presenta, si se emplea otra vez en caso de desecharlo concretamente un detergente con bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua pero ningún detergente con un denominado derivado de celulosa, el efecto fortalecedor de la capacidad de lavado del derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención.

Son derivados preferidos de la celulosa los que están alquilados con grupos C_1 - a C_{10} -, en particular grupos C_1 - C_3 - y que adicionalmente llevan grupos hidroxialquilo C_2 - a C_{10} -, en particular grupos hidroxialquilo C_2 - a C_3 -. Estos pueden ser obtenidos de la forma conocida mediante reacción de celulosa con el correspondiente agente de alquilación, por ejemplo halogenuros de alquilo ó sulfatos de alquilo, y subsiguiente reacción con el correspondiente óxido de alquileo, como por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno. En una forma preferida de operar de la invención, en promedio están presentes en el derivado de celulosa 0,5 a 2,5, en particular 1 a 2 grupos alquilo y 0,02 a 0,5, en particular 0,05 a 0,3 grupos hidroxialquilo por cada unidad de monómero de anhidroglicosa. La masa molar promedio de los derivados de celulosa empleados de acuerdo con la invención está preferiblemente en el rango de 10 000 D a 150 000 D, en particular de 40 000 D a 120 000 D y particularmente preferido en el rango de 80 000 D a 110 000 D. La definición del grado de polimerización o bien del peso molecular del derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad se basa en la determinación del número de viscosidad de frontera de una solución acuosa suficientemente diluida, por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde (capilares 0c). Mediante el empleo de unas constantes [H. Staudinger y F. Reinecke, "Sobre la determinación del peso molecular de unos éteres de celulosa", Anales Liebigh de Química, 535, 47 (1938)] y un factor de corrección [F. Rodriguez y L. A.Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] se calcula el grado de polimerización así como, incluyendo el grado de sustitución (DS y MS), el correspondiente peso molecular.

Otra característica esencial del agente acorde con la invención es que contiene un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua. Bajo el concepto "soluble en agua" debe en ello entenderse que el bloque potenciador del poder de lavado se disuelve sin dejar residuos en por lo menos 3 g/l, en particular por lo menos 6 g/l en agua de pH 7 a temperatura ambiente. Preferiblemente, el bloque potenciador de poder de lavado es soluble sin residuos a la concentración que resulta por la cantidad de uso de detergente que lo contiene, en las condiciones comunes de lavado.

Preferiblemente, en el agente acorde con la invención está presente por lo menos 15% en peso y hasta 55% en peso, en particular 25% en peso hasta 50% en peso de un bloque potenciador del poder de lavado. Éste se conforma por los diferentes componentes

- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede también ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/ó fosfonato alcalino,
- d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico,

donde los datos de cantidades se refieren a la totalidad del detergente o agente de lavado. Esto vale también para todos los siguientes datos de cantidades, siempre y cuando no se indique de modo explícito algo diferente.

En una forma preferida de operar el agente de acuerdo con la invención, el bloque potenciador del poder de lavado contiene por lo menos dos de los componentes b), c), d) y e) en cantidades mayores a 0% en peso.

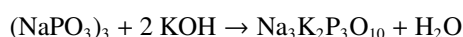
Respecto al componente a) en una forma preferida de operar del agente acorde con la invención, están presentes 15% en peso a 25% en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino y hasta 5% en peso, en particular 0,5% en peso a 2,5% en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino. En una forma alternativa de operar el agente acorde con la invención como componente a) están presentes 5% en peso a 25% en peso, en particular 5% en peso a 15% en peso de ácido cítrico y o citrato alcalino y hasta 5% en peso, en particular 1% en peso a 5% en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino. En caso de que estén presentes carbonato alcalino así como también hidrogenocarbonato alcalino, el componente a) tiene carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino preferiblemente en una relación de peso de 10: 1 a 1:1.

Respecto al componente b), en una forma preferida de operar el agente acorde con la invención están presentes 1% en peso a 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5.

ES 2 310 713 T3

Respecto al componente c), en una forma preferida de operar el agente están presentes 0,05% en peso a 1% en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino. En ello, se entienden por ácidos fosfónicos también en dado caso ácidos alquilfosfónicos sustituidos, los cuales también pueden tener varios grupos de ácido fosfónico (denominados ácidos polifosfónicos). Preferiblemente, ellos son elegidos de entre los ácidos hidroxil- y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales alcalinas, como por ejemplo ácido dimetilaminometanodifosfónico, ácido 3-aminopropano-1-hidroxil-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-metanodifosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido amino tris (metileno fosfónico), ácido N, N, N', N'-etilendiamino-tetrakis(metileno fosfónico) y los derivados acilados del ácido fosforoso descritos en el escrito alemán DE 11 07 207, los cuales también pueden ser usado en cualesquiera mezclas.

Respecto al componente d), en una forma preferida de operar el agente están presentes 15% en peso a 35% en peso de fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio. En ello, el fosfato alcalino es la denominación global para las sales de metales alcalinas (en particular sodio y potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos, en los cuales se puede diferenciar los ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácidos ortofosfóricos H_3PO_4 aparte de los representantes de más altos pesos moleculares. De por sí, los fosfatos reúnen en ello varias ventajas: ellos actúan como soportes alcalinos, impide la deposición de cal sobre las partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en las telas y contribuyen además a la capacidad de limpieza. El dihidrogenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe como dihidrato (densidad 1,91 g cm^{-3} , punto de fusión 60°) y como monohidrato (densidad 2,04 g cm^{-3}). Ambas sales son polvos blancos, muy fácilmente solubles en agua, los cuales por calentamiento pierden el agua de cristalización y a 200°C se convierten en el débilmente ácido difosfato (hidrogenodifosfato de disodio, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a temperaturas más altas en trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y sal de Madrell. NaH_2PO_4 da reacción ácida; se forma cuando se ajusta el valor de pH del ácido fosfórico con soda cáustica a un valor de 4,5 y el macerado es atomizado. Dihidrogenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o unibásico, bifosfato de potasio, DFP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con densidad de 2,33 g cm^{-3} tiene un punto de fusión de 253° (descomposición conformación de $(\text{KPO}_3)_x$, polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. Hidrogenofosfato de sodio (fosfato secundario de sodio), Na_2HPO_4 , es una sal cristalina incolora muy fácilmente soluble en agua. Existe en forma anhidra y con 2 mol (densidad 2,066 g cm^{-3} , pérdida de agua a 95°), 7 mol (densidad 1,68 g cm^{-3} , punto de fusión 48° con pérdida de 5 H_2O) y 12 mol de agua (densidad 1,52 g cm^{-3} , punto de fusión 35° con pérdida de 5 H_2O), se vuelve anhidra a 100° y por fuerte calentamiento se convierte en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Hidrogenofosfato de disodio es producido mediante neutralización del ácido fosfórico con solución de soda empleando como indicador fenolftaleína. Hidrogenofosfato de dipotasio (fosfato secundario de potasio o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal blanca amorfa que es fácilmente soluble en agua. El fosfato sódico, fosfato terciario de sodio, Na_3PO_4 , son cristales incoloros que como dodecahidrato tienen una densidad de 1,62 g cm^{-3} y un punto de fusión de 73-76°C (descomposición), como decahidrato (correspondiente a 19-20% P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (correspondiente a 39-40% de P_2O_5) tiene una densidad de 2,536 g cm^{-3} . El fosfato de trisodio es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina, es producido mediante evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato de disodio y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato terciario de potasio o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo blanco granular desmenuzable de una densidad de 2,56 g cm^{-3} , tiene un punto de fusión de 1340° y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se forma por ejemplo mediante calentamiento de escoria Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del alto precio, los fosfatos de potasio, que son fácilmente solubles y por ello más eficaces, son ampliamente preferidos en la industria de los agentes de lavado contra los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato de tetrasodio (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma anhidra (densidad de 2,534 g cm^{-3} , punto de fusión 988°, también declarado 880°) y como decahidrato (densidad 1,815-1,836 g cm^{-3} , punto de fusión 94° con pérdida de agua). En estado sólido son cristales incoloros, solubles en agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se forma durante el calentamiento del fosfato de disodio >200° en el cual se hace reaccionar ácido fosfórico con soda en relación estequiométrica y la solución es deshidratada mediante atomizado. El decahidrato compleja las sales de metales pesados y los formadores de dureza y disminuye de ese modo la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma de trihidrato y se presenta como un polvo higroscópico incoloro con una densidad de 2,33 g cm^{-3} , que es soluble en agua, donde el valor de pH de una solución 1% a 25° es de 10,4. Mediante condensación del NaH_2PO_4 o bien del KH_2PO_4 se forman fosfatos más grandes de sodio y potasio, en cuyos representantes cíclicos se pueden diferenciar los meta fosfatos de sodio o de potasio y tipos con forma de cadena, los polifosfatos de sodio o de potasio. En particular para éstos últimos hay una multiplicidad de denominaciones en uso: fosfatos de fundido o de recocido, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Madrell. Todos los fosfatos de sodio y potasio más altos, son denominados comúnmente como fosfatos condensados. El trifosfato de pentasodio técnicamente importante $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) es una sal anhidra o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua de la fórmula general $\text{NaO} \cdot [\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n \cdot \text{Na}$ con $n=3$. En 100 g de agua a temperatura ambiente se disuelven aproximadamente 17 g, a 60° aproximadamente 20 g, a 100° alrededor de 32 g de la sal cristalina anhidra; después del calentamiento durante dos horas de la solución a 100°, se forman por hidrólisis aproximadamente 8% de ortofosfato y 15% de difosfato. Durante la producción del trifosfato de pentasodio se hacen reaccionar ácido fosfórico con solución de soda o soda cáustica en relación estequiométrica y se seca la solución mediante atomizado. De modo similar a la sal de Graham y el difosfato de sodio, el trifosfato de pentasodio disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato de pentasodio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio) se encuentra en el comercio por ejemplo en forma de una solución 50% en peso (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O). Los polifosfatos de potasio encuentran amplia aplicación en la industria de los detergentes y agentes de lavado. Además también existen tripolifosfatos de sodio, los cuales igualmente se pueden emplear, en el marco de la presente invención. Estos se forman por ejemplo cuando se hidroliza trimetafosfato de sodio con KOH:



ES 2 310 713 T3

Éste se puede usar, de acuerdo con la invención, igual que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de estos dos; también se pueden utilizar mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio.

5 Respecto al componente e), en una forma preferida de operar el agente acorde con la invención están presentes 1,5% en peso a 5% en peso de policarboxilato polimérico, elegido en particular de productos de polimerización o bien copolimerizaciones de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre estos, son particularmente preferidos los homopolímeros del ácido acrílico y entre éstos de nuevo aquellos con una masa molar promedio en el rango de 5
10 000 D a 15 000 D (PA-estándar).

Los detergentes o agentes de lavado que contienen un derivado de celulosa o bien un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua a ser empleado de acuerdo con la invención, ó que son usados juntos o sea son empleados en el método acorde con la invención, pueden contener todos los demás componentes comunes de tal agente, que no
15 interactúan de modo no deseado con el derivado de celulosa esencial de la invención o con el bloque potenciador poder de lavado soluble en agua. Preferiblemente, en el detergente o agente de lavado se incorpora el derivado de celulosa en cantidades de 0,1% en peso a 5% en peso, en particular 0,5% en peso a 2,5% en peso.

De modo sorprendente se encontró que tal derivado de celulosa con las propiedades mencionadas arriba influye
20 positivamente en el efecto de otros componentes definidos de los detergentes y agentes de lavado y que por el contrario además se fortalece el efecto del derivado de celulosa activo frente al algodón para liberarlo de la suciedad, mediante otros componentes determinados del detergente. Éste efecto se presenta en particular en principios activos enzimáticos, en particular proteasas y lipasas, en agentes de blanqueo a base de peroxígeno, en particular percarbonatos alcalinos, tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, en inhibidores de transmisión de color, por ejemplo
25 polímeros ó copolímeros de vinilpirrolidona, vinilpiridina ó vinilimidazol o las correspondientes polibetaínas, y en inhibidores del color grisáceo, por ejemplo otros éteres de celulosa, en particular aniónicos como carboximetilcelulosa, por lo que se prefiere el empleo de por lo menos uno de los mencionados componentes adicionales junto con los derivados de celulosa a ser empleados de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de operar, contiene un agente tensioactivo no iónico acorde con la invención, empleado acorde con la invención o usado en el método acorde con la invención, elegido de entre alquilpoliglicósidos grasos, alquilpolialcoxilatos grasos, en particular -etoxilatos y/o -propoxilatos, polihidroxiamidas de ácidos grasos y/o productos de etoxilación y/ó propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, alquilésteres de ácidos grasos y/o
30 amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, en particular en una cantidad en el rango de 2% en peso a 25% en peso.

Una forma adicional de operar tal agente abarca la presencia de tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, en particular alquilsulfato graso, alquilétersulfato graso, éster de ácido sulfograso y/o disales de ácido sulfograso, en particular en una cantidad en el rango de 2% en peso a 25% en peso. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos se eligen de entre los alquilo- o bien alquenilsulfatos y/o los alquilo- o bien alquenilétersulfatos, en los que
40 los grupos alquilo- o bien alquenilo poseen 8 a 22, en particular 12 a 18 átomos de carbono. Comúnmente no se trata de sustancias individuales, sino de cortes o mezclas. Para ello se prefieren aquellos cuya fracción de compuestos con radicales de cadenas más largas, en el rango de 16 a 18 átomos de carbono, está por encima de 20% en peso.

A los tensioactivos no iónicos que entran en consideración pertenecen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes lineales o ramificados saturados o con una o varias insaturaciones, con 10 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 18 átomos de carbono. El grado de alcoxilación de los alcoholes está en ello por regla general entre 1 y 20, preferiblemente entre 3 y 10. Ellos pueden ser producidos de la forma conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alquileo. En particular, son adecuados los derivados de los alcoholes grasos, aunque también para la producción de alcoxilatos utilizables pueden emplearse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. En consecuencia, son útiles los alcoxilatos, en particular los etoxilatos, alcoholes primarios con radicales lineales, en particular dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Además son utilizables los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácidos carboxílicos, las cuales corresponden respecto a la parte alquilo a los mencionados alcoholes. Además entran en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de alquilésteres de ácidos grasos, como pueden ser producidos de acuerdo con el método indicado en la inscripción internacional de patente WO 90/13533, así como polihidroxiamidas de ácidos grasos, como pueden ser producidas de acuerdo con el método de los escritos de patente de los Estados Unidos US 1 985 424, US 2 016 962 y US 2 703 798 así como de la inscripción internacional de patente WO 92/06984. Para la incorporación en el método acorde con la intención de los adecuados alquilpoliglicósidos mencionados están los compuestos de la fórmula general $(G)_n-OR^{12}$, en la que R^{12} significa un radical alquilo ó alquenilo con 8 a 22 átomos de carbono, G una unidad glicosa y n un número de 1 y 10. Tales compuestos y su producción son por ejemplo descritos en las inscripciones europeas de patente EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 y EP 362 671 o en el escrito de patente de los Estados Unidos de América US 3 547 828. En los componentes glicósido $(G)_n$ se trata de un oligo- ó polímero de monómeros de aldosa ó cetosa que se encuentran naturalmente, a los cuales pertenecen en particular glucosa, mannososa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, allosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Aparte del tipo de azúcar contenido en ellos, los oligómeros compuestos por tales monómeros enlazados de modo glicosídico, se caracterizan por su número, el denominado grado de oligomerización. Como tamaño a ser determinado analíticamente, el grado de oligomerización n adopta en general un valor numérico fraccionario; él está en valores entre 1 y 10, con los glicósidos preferiblemente empleados
65

ES 2 310 713 T3

bajo un valor de 1,5, en particular entre 1,2 y 1,4. Debido a su buena disponibilidad, la glucosa es el elemento monómero preferido. La parte alquilo ó alquenilo R¹² del glicósido proviene igualmente de modo preferido de derivados fácilmente accesibles, de materias primas regenerables, en particular de alcoholes grasos, aunque para la producción de glicósidos utilizables también pueden emplearse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. Además, son útiles en particular los alcoholes primarios con radicales lineales octilo, decil-o, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Los alquilglicósidos particularmente preferidos contienen un radical alquilo de grasa de coco, es decir mezclas con esencialmente R¹²=dodecilo y R¹²=tetradecilo.

Un tensioactivo en los agentes es el que contiene un principio activo para retirar la suciedad, es empleado de acuerdo con la invención, es aplicado de acuerdo con la invención o es empleado en un método acorde con la invención, preferiblemente está presente en cantidades de 1% en peso a 30% en peso, en particular de 1% en peso a 25% en peso, donde las cantidades en la parte superior de este rango se encuentran más bien en detergentes líquidos y preferiblemente el detergente en forma de partículas contiene más bien cantidades pequeñas de hasta 5% en peso.

Aparte de ó adicionalmente a otros tensioactivos, los agentes pueden contener preferiblemente tensioactivos sintéticos aniónicos del tipo sulfato o sulfonato como por ejemplo alquilbencenosulfonatos, en cantidades preferiblemente no superiores a 20% en peso, en particular de 0,1% en peso a 18% en peso, en cada caso referidos a la totalidad del agente. Como tensioactivos sintéticos aniónicos particularmente adecuados para el empleo en tales agentes son de mencionar los alquil- y/o alquenilsulfatos con 8 a 22 átomos de carbono, los cuales llevan como catión opuesto un ión amonio sustituido por ión alcalino, amonio ó alquilo o bien hidroxialquilo. Preferiblemente, los denominados oxoalcoholes son los derivados de los alcoholes grasos con en particular 12 a 18 átomos de carbono y sus análogos de cadena ramificada. Los sulfatos de alquilo y alquenilo pueden ser producidos de la manera conocida mediante reacción del correspondiente componente alcohol con un reactivo de sulfatado, en particular el trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, seguido por neutralización con bases de amonio sustituidas con ion alcalino, amonio ó alquilo o bien hidroxialquilo. A los tensioactivos utilizables del tipo sulfato pertenecen también los productos sulfatados de alcoxilación de los mencionados alcoholes, denominados étersulfatos. Preferiblemente, tales étersulfatos contienen de 2 a 30, en particular 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados de tipo sulfonato pertenecen los a-sulfoésteres obtenibles por reacción de ésteres de ácidos grasos con el trióxido de azufre seguido de neutralización, en particular los productos que se derivan de la sulfonación de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, así como de la saponificación formal de estos ácidos sulfograsos resultantes.

Como otros componentes tensioactivos facultativos entran en consideración los jabones, donde los jabones de ácidos grasos saturados son jabones derivados adecuados, como las sales del ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico ó el ácido esteárico, así como mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, palmiste o sebo. En particular se prefieren las mezclas de jabones que están compuestas desde 50% en peso hasta 100% en peso de jabones de ácidos grasos saturados C₁₂-C₁₈ y hasta 50% en peso de jabón de ácido oleico. Preferiblemente, el jabón está presente en cantidades de 0,1% en peso a 5% en peso. En particular en agentes líquidos, los cuales contienen un polímero empleado acorde con la invención, pueden sin embargo también estar presentes cantidades más altas de jabones, por regla general hasta 20% en peso.

En caso de desearse, los agentes también pueden contener betaína y/o tensioactivos catiónicos, los cuales se emplean -si están presentes -preferiblemente en cantidades de 0,5% en peso a 7% en peso. Entre estos se prefieren particularmente los ésteres cuaternarios discutidos abajo.

Un agente, el cual contiene un derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención ó que es empleado con este o bien tiene uso en un método acorde con la invención, contiene blanqueador a base de peroxígeno, en particular en cantidades en el rango de 5% en peso a 70% en peso, así como en dado caso activador de blanqueo, en particular en cantidades en el rango de 2% en peso a 10% en peso. Los agentes de blanqueo que entran en consideración son preferiblemente los compuestos de peroxígeno empleados por regla general en detergentes, como ácidos percarbónicos, por ejemplo ácido dodecanodipercarboxílico o ácido ftaloilaminoperoxicaprónico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, el cual puede existir como tetra ó monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, los cuales existen por regla general como sales alcalinas, en particular como sales de sodio. Tales blanqueadores están presentes en los agentes preferiblemente en cantidades de hasta 25% en peso, en particular hasta 15% en peso, particularmente preferido de 5% en peso a 15% en peso, en cada caso referido a la totalidad del agente, donde en particular el percarbonato alcalino entra en acción. Como en todos los otros pasajes de la presente invención, aquí el metal alcalino preferido es sodio aunque en caso de desearse, también pueden emplearse sales de litio, potasio y rubidio. Las partículas envueltas de percarbonato alcalino contenidas preferiblemente en el agente acorde con la invención, exhiben núcleo de percarbonato alcalino, el cual puede haber sido generado según un método cualquiera de producción, y también puede contener estabilizantes de por sí conocidos como sales de magnesio, silicatos y fosfatos. En los métodos de producción comunes en la práctica, se trata en particular de los denominados métodos de cristalización así como de los métodos de granulación del atomizado en lecho fluidizado. En los métodos de cristalización se hacen reaccionar peróxido de hidrógeno y carbonato alcalino en fase acuosa hasta dar percarbonato alcalino, y este último es separado, después de la cristalización, de la legía madre acuosa. Mientras que en los métodos antiguos el percarbonato alcalino cristalizaba en presencia de una concentración más alta de una sal inerte, como cloruro de sodio, se conocen mientras tanto también métodos, en los cuales puede ocurrir la cristalización también en ausencia de agente de precipitación por sal. Por ejemplo, se remite a la inscripción europea del patente EP 0 703 190. En la granulación del atomizado de lecho fluidizado se atomiza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución acuosa de carbonato

ES 2 310 713 T3

alcalino sobre un germen de carbonato, el cual se encuentra en un lecho fluidizado, y simultáneamente se evapora el agua. El granulado que crece en el lecho fluidizado es retirado del mismo en forma total o por clases. Como ejemplo de tal método de producción, se remite a la inscripción internacional de patente WO 96/06615. Finalmente el percarbonato alcalino, el cual fue generado mediante un método que incluye poner en contacto carbonato alcalino sólido o un hidrato del mismo con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y secar, también puede ser el núcleo de la partícula de percarbonato alcalino.

El carbonato alcalino presente, dado el caso, en agentes acordes con la invención exhibe preferiblemente por lo menos dos capas de envoltura, donde una capa más interna contiene por lo menos una sal inorgánica que forma hidrato y una capa más externa contiene silicato alcalino. La capa exterior de envoltura que contiene silicato alcalino puede en ello ser la capa exterior de una envoltura que incluye por lo menos dos capas, o puede ser una capa de envoltura, que no es la más interna ubicada directamente sobre el percarbonato alcalino, la cual por su parte puede estar superpuesta de una capa o varias capas. Aun cuando aquí como también en el estado de la técnica, la discusión es sobre las capas individuales, se afirma que los componentes de las capas que están una sobre otra, por lo menos pueden pasarse uno a otro en el rango de frontera. Esta penetración por lo menos parcial resulta por ello en que durante el revestimiento de las partículas del percarbonato alcalino, las cuales exhiben una capa más interna de revestimiento, éste se disuelve parcialmente por lo menos en forma superficial, cuando se atomiza una solución que contiene un componente de revestimiento o bien los componentes de revestimiento de una segunda capa de cobertura.

Los componentes del activador de blanqueo presentes de modo facultativo incluyen los compuestos comúnmente empleados N- u O-acilados, por ejemplo alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetiletildiamina, glicolurilos acilado, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoinas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicitopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos carbonxílicos, en particular anhídrido ftálico, ésteres carboxílicos, en particular fenolsulfonato de isononanoilo de sodio, y derivados acilados del azúcar, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados catiónicos de nitrilo como sales de trimetilamonioacetnitrilo.

Para evitar la interacción con los percompuestos durante el almacenamiento, los activadores de blanqueo pueden haber sido recubiertos o bien granulados de la forma conocida con sustancias de envoltura, donde se prefiere particularmente trialkiloamonioacetnitrilo granulado en forma de partículas, con ayuda de tetraacetiletildiamina granulada con carboximetilcelulosa con tamaño del agente de núcleo de 0,01 mm a 0,8 mm, como puede ser producido por ejemplo según el método descrito en el escrito europeo de patente EP 37 026, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, como puede ser producida según el método descrito en el escrito alemán de patente DD 255 884, y/o según los métodos descritos en los registros internacionales de patente WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 ó WO 02/26927. En los detergentes y agentes de lavado, tales activadores de blanqueo están presentes preferiblemente en cantidades de hasta 8% en peso, en particular de 2% en peso a 6% en peso, en cada caso referido a la totalidad del agente.

Adicionalmente, los agentes pueden contener en los detergentes y agentes de lavado componentes comunes. A estos componentes facultativos pertenecen en particular enzimas, estabilizadores de enzimas, inhibidores de espuma, como por ejemplo organopolisiloxanos o parafina, disolventes y aclaradores ópticos, por ejemplo derivados del ácido estilbenodisulfónico. Preferiblemente, están presentes en los agentes, los cuales contienen un derivado de celulosa empleado acorde con la invención, aclaradores ópticos en hasta 1% en peso, en particular en 0,01% en peso a 0,5% en peso, en particular compuestos de la categoría de ácidos sustituidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno 2,2'-disulfónicos e inhibidores de espuma en hasta 2% en peso, en particular 0,1% en peso a 1% en peso, donde en cada caso la fracción en peso mencionada se refiere al agente total.

Los disolventes, que pueden ser empleados en particular en agentes líquidos son, aparte del agua, aquellos que son miscibles en agua. A éstos pertenecen los alcoholes pequeños, como por ejemplo etanol, propanol, iso-propanol, y los isómeros butanoles, glicerina, glicoles pequeños, por ejemplo etilen- y propilenglicol, y los éteres que se pueden derivar de las categorías de compuestos mencionadas. Por regla general, en tales agentes líquidos los derivados de celulosa empleados acorde con la invención están presentes disueltos o en forma suspendida.

En dado caso, las enzimas presentes son elegidas preferiblemente de entre el grupo que incluye proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa o mezclas de estas. En primera línea entran en consideración proteasas obtenidas de microorganismos, como bacterias u hongos. Ellas pueden ser obtenidas de la manera conocida mediante procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados, los cuales están descritos por ejemplo en los escritos alemanes de divulgación DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 y DE 21 21 397, los escritos de patente de Estados Unidos de América US 3 623 957 y US 4 264 738, las inscripciones europeas de patente EP 006 63 8 así como la inscripción internacional de patente WO 91/02792. Las proteasas son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® ó Maxapem®. Las lipasas útiles pueden ser obtenidas a partir de Humicola lanuginosa, como se describe por ejemplo en las inscripciones europeas de patente EP 258 068, EP 305 216 y EP 341 947, a partir de categorías de Bacillus, como se describe por ejemplo en la inscripción internacional de patente WO 91/16422 o en la inscripción europea de patente EP 384 717, a partir del categorías de Pseudomonas, como se describe por ejemplo en las inscripciones europeas de patente EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 o EP 204 284 o en la inscripción internacional de patente WO 90/10695, a partir de categorías de Fusarium, como se describe por ejemplo en la inscripción europea de patente EP 130 064, a partir de categorías de Rhizopus, como se describe por ejemplo en la inscripción europea de patente EP 117 553, o a partir de categorías de Aspergillus, como se describe por ejemplo

ES 2 310 713 T3

en la inscripción europea de patente EP 167 309. Las lipasas adecuadas se pueden obtener en el mercado por ejemplo bajo los nombres Lipolase[®], Lipozym[®], Lipomax[®], Lipex[®], Amano[®]-Lipase, Toyo-Jozo[®]-Lipase, Meito[®]-Lipase y Diosynth[®]-Lipase. Las amilasas adecuadas son por ejemplo comunes en el mercado bajo los nombres Maxamyl[®], Termamyl[®], Duramyl[®] y Purafect[®] OxAm. La celulosa utilizable puede ser obtenida a partir de bacterias u hongos, los cuales exhiben un pH óptimo preferiblemente en el rango débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5. Tales celulasas son conocidas por ejemplo a partir de los escritos alemanes de divulgación DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 o las inscripciones europeas de patente EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 así como EP 339 550 y las inscripciones internacionales de patente WO 95/02675 y WO 97/14804 y se encuentran en el comercio bajo los nombres Celluzyme[®], Carezyme[®] y Ecostone[®].

A los estabilizadores de enzimas, en dado caso presentes en particular en agentes líquidos, pertenecen los aminoalcoholes, por ejemplo mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos pequeños, como por ejemplo conocidos a partir de las inscripciones europeas de patente EP 376 705 y EP 378 261, ácido bórico o bien boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácidos carboxílicos, como por ejemplo los conocidos de las inscripciones europeas de patente EP 451 921, ésteres de ácido bórico como por ejemplo los conocidos a partir de las inscripciones internacionales de patente WO 93/11215 o las inscripciones europeas de patente EP 511 456, derivados del ácido bórico, como por ejemplo los conocidos de las inscripciones europeas de patente EP 583 536, sales de calcio, por ejemplo las conocidas de los escritos europeos de patente EP 28 865, combinaciones de calcio-ácido fórmico, sales de magnesio como por ejemplo las conocidas de la inscripción europea de patente EP 378 262, y/o agentes de reducción que contienen azufre, como por ejemplo los conocidos de las inscripciones europeas de patente EP 080 748 ó EP 080 223.

A los inhibidores adecuados de espuma pertenecen jabones de cadena larga, en particular jabones de moringa, amidas de ácido graso, parafina, cera, cera microcristalina, organopolisiloxanos y sus mezclas, los que además pueden contener ácido silícico finamente silanizado o hecho hidrofóbico de otro modo. Para el empleo en agentes en forma de partícula, tales inhibidores de espuma están preferiblemente ligados a sustancias de soporte granulares insolubles en agua, como se describe por ejemplo en el escrito alemán de divulgación DE 34 36 194, las inscripciones europeas de patente EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 o el escrito europeo de patente EP 150 386.

También, para fortalecer la capacidad de lavado durante el lavado de los textiles, es posible el empleo de una combinación de los mencionados derivados activos al algodón capaces de remover la suciedad, con un polímero de un ácido carboxílico activo al poliéster capaz de remover la suciedad y un, en dado el caso, diol polímero. También en el marco de los agentes acordes con la invención y del método acorde con la invención, son posibles tales combinaciones de los mencionados derivados de celulosa activos al algodón capaces de remover la suciedad con un polímero activo al poliéster capaz de remover la suciedad.

A los polímeros con capacidad para remover la suciedad notoriamente activos al poliéster, los cuales pueden ser empleados adicionalmente a los derivados de celulosa esenciales de esta invención, pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico, ácido ftálico ó ácido tereftálico, dioles, por ejemplo etilenglicol ó propilenglicol, y polidioles, por ejemplo polietilenglicol ó polipropilenglicol. A los poliésteres capaces de remover la suciedad preferiblemente empleados pertenecen los compuestos que son accesibles a la esterificación formal de dos partes de monómero, donde el primer monómero puede ser un ácido dicarboxílico HOOC-F-COOH y el segundo monómero puede ser diol HO-(CHR¹¹-)_aOH, el cual también puede existir como polímero diol H-(O-(CHR¹¹-)_a)_bOH. En ello F significa un radical fenilo o-, m- ó p-, el cual puede llevar 1 a 4 sustituyentes, elegidos de entre radicales alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos sulfónico, grupos carboxilo y sus mezclas, R¹¹ significa hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 22 átomos de carbono y sus mezclas, a es un número de 2 a 6 y b es un número de 1 a 300. Preferiblemente, en los poliésteres obtenibles de éstos están presentes tanto unidades de diol monómero -O-(CHR¹¹-)_aO- como también unidades de diol polímero -(O-(CHR¹¹-)_a)_bO. Preferiblemente, la relación molar de unidades de diol monómero a unidades de diol polímero es de 100:1 a 1:100, en particular 10: 1 a 1:10. En las unidades de diol polímero el grado de polimerización b está preferiblemente en el rango de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o bien el peso molecular medio o el máximo de distribución preferido de peso molecular del poliéster capaz de remover la suciedad está en el rango de 250 a 100.000, en particular de 500 a 50.000. El ácido al cual le sirve de base el radical F es preferiblemente elegido de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido glutárico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, sulfoisofáltico und sulfotereftálico así como sus mezclas. Siempre y cuando los grupos ácidos no sean parte del enlace éster en el polímero, ellos están presentes en forma de sal, en particular como sal alcalina o sal de amonio. Entre estas son particularmente preferidas las sales de sodio y potasio. En caso de desearse, en el poliéster capaz de remover la suciedad pueden estar presentes, en cambio del monómero HOOC-F-COOH, pequeñas fracciones de otros ácidos, los cuales exhiben por lo menos dos grupos carboxilo, en particular no más del 10% molar referido a la fracción del F con el significado dado arriba. A estos pertenecen por ejemplo los ácidos alquilen- y alquenildicarboxílicos como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido suberínico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferidos HO-(CHR¹¹-)_aOH pertenecen aquellos en los que R¹¹ es hidrógeno y a un número de 2 a 6, y aquellos en los que a exhibe un valor de 2 y R¹¹ es elegido de entre hidrógeno y los radicales alquilo con 1 a 10, en particular 1 a 3 átomos de carbono. Entre los dioles acabados de mencionar son particularmente preferidos los de la fórmula HOCH₂-CHR¹¹OH, en el que R¹¹ tiene el significado mencionado arriba. Son ejemplos de los componentes diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los polímeros dioles es particularmente preferido el polietilenglicol con una masa molar media en el rango de 1000 a 6000.

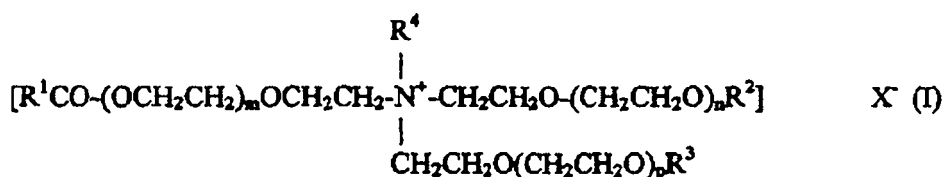
ES 2 310 713 T3

En caso de desearse, los poliésteres conformados como se describió arriba pueden también estar bloqueados con grupos finales, donde entran en consideración como grupos finales, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos finales unidos sobre el enlace éster pueden estar basados en ácidos alquilo-, alqueno- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de carbono, en particular 5 a 18 átomos de carbono. A estos pertenecen el ácido valerico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprílico, ácido undecanoico, ácido undecenoico, ácido laurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petrosélico, ácido petroselaidinoico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquinoico, ácido gadolínico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, ácido brasídico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerotinoico, ácido melisínico, ácido benzoico, los cuales pueden soportar 1 a 5 sustituyentes con en total hasta 25 átomos de carbono, en particular 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido tert.-butilbenzoico. Los grupos finales pueden también estar basados en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de carbono, a los cuales pertenecen por ejemplo ácido hidroxivaleriánico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, sus productos de hidrogenación ácido hidroxisteárico así como ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Por su parte, los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden estar enlazados sobre sus grupos hidroxilo y sus grupos carboxílicos unos con otros y con ello estar presentes varios en un grupo final. Preferiblemente, el número de unidades de ácido hidroximonocarboxílico por un grupo final, es decir su grado de oligomerización, está en el rango de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una modificación preferida de la invención, en combinación con los derivados de celulosa se emplean polímeros a partir de tereftalato de etileno y tereftalato de óxido de polietileno, en los cuales las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 750 a 5000 y la relación molar de tereftalato de etileno a tereftalato de óxido de polietileno es de 50:50 a 90:10.

Los polímeros capaces de remover la suciedad son preferiblemente solubles en agua, donde bajo el concepto "solubles en agua" debe entenderse una solubilidad de por lo menos 0,01 g, preferiblemente por lo menos 0,1 g del polímero por litro de agua a temperatura ambiente y pH 8. Bajo estas condiciones, los polímeros preferiblemente empleados exhiben sin embargo una solubilidad de por lo menos 1 g por litro, en particular por lo menos de 10 g por litro.

Los agentes preferidos de tratamiento posterior al lavado exhiben como principio activo suavizador de la ropa un denominado éster cuaternario, es decir un éster cuaternizado de ácido carboxílico y aminoalcohol. Se trata de sustancias conocidas, las cuales pueden ser obtenidas según los métodos pertinentes de la química orgánica preparativa. En esta relación se remite a la inscripción internacional de patente WO 91/01295, según la cual la trietanolamina es parcialmente esterificada con ácidos grasos en presencia de ácido hipofosforoso, se insufla aire y a continuación se somete a formación de sal cuaternaria con dimetilsulfato u óxido de etileno. De la patente alemana DE 43 08 794 además se conoce un método para la producción de ésteres cuaternarios sólidos, en el cual se ejecuta la formación de sales cuaternarias de ésteres de trietanolamina en presencia de dispersantes adecuados, preferiblemente alcoholes grasos. Vistazos a este tema se publican por ejemplo de R.Puchta *et al.* en Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M.Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), R.Lagerman *et al.* en J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) así como I. Shapiro en Cosm.Toil. 109, 77 (1994).

En los agentes, los ésteres cuaternarios preferidos son sales cuaternarias de ésteres de ácido graso y trietanolamina, las cuales siguen la fórmula (I),

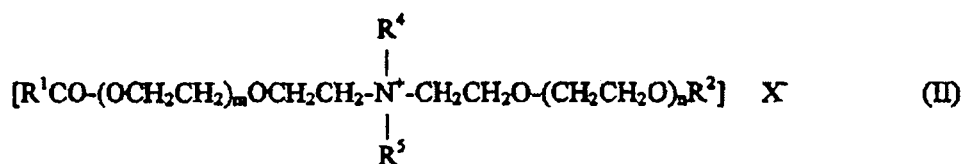


en la cual R¹CO representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² y R³ independientemente uno de otro representan hidrógeno o R¹CO, R⁴ representan un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo (CH₂CH₂O)_qH-, m, n y p representan en suma 0 o números de 1 a 12, q representan números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga, como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo. Son ejemplos típicos de ésteres cuaternarios, que pueden encontrar aplicación en el sentido de la invención, productos a base de ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido araquinoico, ácido behénico y ácido erúxico así como mezclas técnicas, como la que se presenta por ejemplo durante la separación de grasas y aceites naturales. Se emplean preferiblemente ácidos grasos grado técnico de coco C_{12/18} y en particular sebo C_{16/18} o bien ácidos grasos de palma C_{16/18} parcialmente endurecidos así como perfiles de ácido graso C_{16/18} ricos en ácido elaídico. Para la producción de los ésteres cuaternizados, por regla general los ácidos grasos y la trietanolamina pueden ser empleados en una relación molar de 1,1 : 1 a 3 : 1. En vista de las propiedades técnicas de aplicación de los ésteres cuaternarios, se ha comprobado que es particularmente ventajosa una relación de empleo de 1,2 : 1 a 2,2 : 1, preferiblemente 1,5 : 1 a 1,9 : 1. Los ésteres cuaternarios preferiblemente empleados representan mezclas técnicas de mono-, di- y triésteres con un grado promedio de esterificación de 1,5 a 1,9 y se derivan de ácidos grasos técnicos de palma o bien de sebo C_{16/18} (número de yodo 0 a 40). Han probado ser particularmente ventajosas las sales cuaternarias de ácidos grasos y trietanolamina de la fórmula (I), en la que

ES 2 310 713 T3

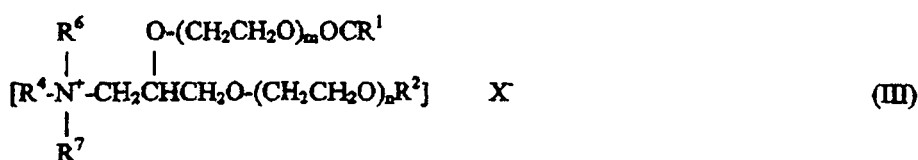
R¹CO representa un radical acilo con 16 a 18 átomos de carbono, R² representa R¹CO, R³ representan hidrógeno, R⁴ representa un grupo metilo, m, n y p representan 0 y X representa sulfato de metilo.

Además de las sales cuaternarias de ácidos carboxílicos y trietanolamina, entran en consideración como ésteres cuaternarios también las sales cuaternarias de ésteres de ácidos carboxílicos con dietanolalquilaminas de la fórmula (II),



en la que R¹CO representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representan hidrógeno o R¹CO, R⁴ y R⁵ independientemente uno de otro representan radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n representan en suma 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga como halogenuro, sulfato de alquilo ó fosfato de alquilo.

Como otros grupos de ésteres cuaternarios adecuados se deben nombrar finalmente las sales cuaternarias de ésteres de ácidos carboxílicos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas de la fórmula (III),



en la que R¹CO representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representan hidrógeno o R¹CO, R⁴, R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro representan un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

Respecto a la elección de los ácidos grasos preferidos y del grado óptimo de esterificación, vale la información mencionada como ejemplo para (I), de acuerdo al sentido también para los ésteres cuaternarios de las fórmulas (II) y (III). Comúnmente se consiguen en el mercado los ésteres cuaternarios en forma de soluciones alcohólicas de 50 a 90 por ciento en peso, las cuales también pueden ser diluidas sin problema con agua, donde etanol, propanol e isopropanol son los disolventes alcohólicos comunes.

Se emplearon ésteres cuaternarios preferiblemente en cantidades de 5% en peso a 25% en peso, en particular 8% en peso a 20% en peso, referido en cada caso a la totalidad del agente de postratamiento de lavado. En caso de desearse, el agente del postratamiento de lavado puede contener adicionalmente los componentes de detergente enumerados arriba, en tanto ellos no interactúen de un modo inaceptablemente negativo con el éster cuaternario. Preferentemente es un agente líquido que contiene agua.

Se producen los agentes sólidos de modo que se mezcla una partícula, la cual contiene derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, con otros componentes de detergente presentes en forma sólida, en particular ingredientes del bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua. En ello para la producción de la partícula, la cual contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea una etapa de secado por atomización. De modo alternativo, también es posible emplear una etapa de compactación del mezclado para la producción de esta partícula y, dado el caso, también para la producción del agente listo.

ES 2 310 713 T3

Ejemplo

Un detergente (V1), que contiene

5	ABS	12 partes en peso
	C12/14 alcohol graso* 7 EO	3 partes en peso
	TAED	2,5 partes en peso
10	Percarbonato	13 partes en peso
	Soda	20 partes en peso
	Hidrogenocarbonato de sodio	5 partes en peso
15	Sokalan® CP 5a)	3 partes en peso
	Sulfato de sodio	27 partes en peso
	Tinopal® DMS- <u>Xb</u>)	0,2 partes en peso

a) Policarboxilato polímero, productor BASF AG

b) aclarador óptico, productor Ciba

25 fueron mezclados con 0,5 partes en peso o de metil-hidroxietilcelulosa (DS 1,89; MS 0,15; masa molar media 100 000) (W1). Se trataron como sigue tejidos de algodón puro, algodón refinado y tejido mezclado de poliéster/algodón 50/50:

Lavadora: Miele W 918 Novotronic®

30 Desempeño primario de lavado: método de entrada programa normal

Temperatura de lavado: 40°C

35 Fijación: 5 veces

Volumen de líquido de lavado: 18 l

Dureza del agua: 16°dH

40 Llenado de ropa: 3,5 kg de ropa limpia

Se limpiaron los tejidos tres veces con el detergente a ser probado en cada caso, se lavaron mediante las condiciones mencionadas arriba y se secaron después de cada lavado. Después del prelavado realizado tres veces, se ensuciaron los tejidos manualmente con las siguientes fuentes de suciedad:

45 0,10 g lápiz labial

0,10 g betún negro

50 0,10 g polvo/grasa de la piel

Se midió el tejido sucio con una Minolta CR 200 y se envejeció a continuación por 7 días a temperatura ambiente. Después los tejidos sucios fueron limpiados por contacto con toallas de mano y fueron lavados bajo las condiciones indicadas.

55 Los tejidos fueron secados y nuevamente medidos con una Minolta CR 200. En ello se obtuvieron los siguientes resultados de lavado (valores de):

60 TABLA 1

Algodón puro

	Lápiz labial	Betún negro	Polvo/grasa de la piel
65 V1	75,1	30,5	21,9
W1	78,5	34,7	25,4

ES 2 310 713 T3

TABLA 2

Algodón refinado

	Lápiz labial	Berún negro	Polvo/grasa de la piel
V1	76,4	55,3	47,2
W1	81,5	58,4	50,8

TABLA 3

Poliéster/algodón

	Lápiz labial	Berún negro	Polvo/grasa de la piel
V1	19,9	55,1	59,6
W1	24,0	58,3	63,8

Se reconoce que mediante el empleo del detergente con el derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención resulta una capacidad de lavado claramente mejor que con el empleo del agente que no tenía derivado de celulosa.

ES 2 310 713 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Detergente o agente de lavado que contiene potenciador del poder de lavado, que contiene un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está conformado por los componentes
- 10 a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
- 15 d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico, agente de blanqueo a base de peróxígeno y derivado de celulosa con la capacidad para remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa.
- 20 2. Agente acorde con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el derivado de celulosa está alquilado con grupos C₂- a C₁₀, en particular grupos C₁- a C₃ y adicionalmente soporta grupos hidroxialquilo C₂- a C₁₀-, en particular C₂- a C₃-.
3. Agente acorde con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en el derivado de celulosa están presentes en promedio 0,5 a 2,5, en particular 1 a 2 grupos alquilo y 0,02 a 0,5, en particular 0,05 a 0,3 grupos hidroxialquilo por unidad monómero de anhidroglicosa.
- 25 4. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la masa molar media del derivado de celulosa está en el rango de 10 000 D a 150 000 D.
- 30 5. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la masa molar media del derivado de celulosa está en el rango de 40 000 D a 120 000 D, en particular de 80 000 D a 110 000 D.
- 35 6. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque contiene 0,1% en peso a 5% en peso, en particular 0,5% en peso a 2,5% en peso del derivado de celulosa capaz de remover la suciedad.
7. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la proporción del bloque potenciador del poder de lavado es por lo menos del 15% en peso.
- 40 8. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la fracción del bloque potenciador del poder de lavado es de hasta 55% en peso, en particular 25% en peso a 50% en peso.
9. Agente acorde una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque como componente a) pueden estar presentes 15% en peso a 25% en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado al menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino, y hasta 5% en peso, en particular 0,5% en peso a 2,5% en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino.
- 45 10. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque como componente a) pueden estar presentes 5% en peso a 25% en peso, en particular 5% en peso a 15% en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino y hasta 5% en peso, en particular 1% en peso a 5% en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado al menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino.
- 50 11. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el componente a) tiene carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino en relación de peso de 10:1 bis 1:1.
- 55 12. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque como componente b) está presente un silicato alcalino en 1% en peso a 5% en peso con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5.
- 60 13. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque como componente c) está presente ácido fosfónico y o fosfonato alcalino en 0,05% en peso a 1% en peso, elegido en particular de entre los ácidos hidroxil y/o aminoalquilofosfónicos y/o sus sales alcalinas.
14. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque como componente d) está presente fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio en 15% en peso a 35% en peso.
- 65 15. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque como componente e) está presente policarboxilato polimérico en 1,5% en peso a 5% en peso, elegido en particular de los productos de polimerización o bien copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico.

ES 2 310 713 T3

16. Empleo de derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, para fortalecer la capacidad de limpieza de los detergentes, los agentes de blanqueo a base de peroxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, cual está conformado por los siguientes componentes:

- 5
- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
 - b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
 - 10 c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
 - d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
 - 15 e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico, para el lavado de textiles los cuales en particular consisten en algodón o contienen algodón.

17. Método para el lavado de textiles, en el que entra en acción un detergente con un agente de blanqueo a base de peroxígeno, un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está conformado por los componentes

- 20
- a) 5% en peso a 35% en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
 - b) hasta 5% en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
 - 25 c) hasta 2% en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
 - d) hasta 50% en peso de fosfato alcalino, y
 - 30 e) hasta 10% en peso de policarboxilato polimérico

y un derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa.

35 18. Método para la preparación de los agentes sólidos según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se mezcla una partícula, la cual contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, con otros componentes de detergente que están presentes en forma sólida.

40 19. Método acorde con la reivindicación 18, **caracterizado** porque para la producción de la partícula que contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea una etapa de secado atomización.

45 20. Método acorde con la reivindicación 18, **caracterizado** porque para la producción de la partícula que contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea una etapa de mezclado con compactación.

50

55

60

65