



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 358 895

(51) Int. Cl.:

C07C 43/11 (2006.01) C11D 1/825 (2006.01)

	`	,
(12	2)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
<u> </u>	_	THE DOCUMENT OF THE PORT OF THE

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 03718790 .3
- 96 Fecha de presentación : **25.04.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1501775 97 Fecha de publicación de la solicitud: 02.02.2005
- 54 Título: Mezclas de alcoxilatos y los agentes de lavado que las contienen.
- (30) Prioridad: **26.04.2002 DE 102 18 752** 18.09.2002 DE 102 43 361
- (73) Titular/es: BASF SE 67056 Ludwigshafen, DE
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 16.05.2011
- (72) Inventor/es: Ruland, Alfred; Scholtissek, Martin; Tropsch, Jürgen y Baur, Richard
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 16.05.2011
- (74) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 358 895 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de alcoxilatos y los agentes de lavado que las contienen

5

35

40

50

La invención se refiere a mezclas de alcoxilatos y a los agentes de lavado que las contienen, así como a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de las mezclas de alcoxilatos y al empleo del agente de lavado para lavar o limpiar artículos textiles.

Los agentes de lavado, en el sentido de la invención, sirven por regla general para lavar materiales más o menos flexibles, de manera preferente aquellos materiales, que contengan materiales fibrosos naturales, sintéticos o semisintéticos o que estén constituidos por los mismos y que, por lo tanto, presenten un carácter textil, al menos en parte.

10 Los agentes de lavado de este tipo han sido descritos muchas veces en el estado de la técnica. Se encuentra una recopilación muy buena de la forma en que actúan y sobre la composición de los agentes de lavado, por ejemplo, en la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A8, (1986), páginas 315 y siguientes, entrada "Detergents" así como en la publicación Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000. Los agentes de lavado contienen un tensioactivo o varios tensioactivos procedentes de grupos iguales 15 o diferentes de tensioactivos y, por regla general, otros productos auxiliares y aditivos, que o bien son necesario para llevar a cabo la confección y/o que sirven para llevar a cabo una adaptación del agente de lavado a las finalidades de aplicación especiales previstas o al tipo de aplicación (lavado a mano o a máquina). Los ingredientes, que pueden ser empleados junto a los diversos tensioactivos en combinaciones alternativas y las proporciones en un gran número de agentes de lavado son, por ejemplo, los adyuvantes (agentes secuestrantes) y los co-adyuvantes, 20 los reguladores del pH tales como los ácidos inorgánicos o las ácidos orgánicos, las bases inorgánicas o las bases orgánicas y los sitemas tampón, los intercambiadores de iones, los agentes dispersantes, los agentes para la eliminación de la suciedad, los agentes espesantes, los enzimas, los sistemas de blanqueo, los compuestos hidrótropos como promotores de la solubulización o bien como solubilizantes, tales como la urea o los alcoholes, los reguladores de la espuma para llevar a cabo la estabilización o la atenuación de la espuma, los agentes protectores 25 de la piel y contra la corrosión, los compuestos o los sistemas desinfectantes, por ejemplo aquellos que contengan yodo o que liberen cloro o ácido hipocloroso, tales como el dicloroisocianurato, perfumes, colorantes, abrillantadores ópticos (fluorescentes), inhibidores del agrisado, agentes de carga y de confección y los agentes desinfectantes. Los tensioactivos, que están contenidos en los agentes de lavado, que han sido descritos en el estado de la técnica, tienen una participación esencial en el efecto de limpieza de los mismos. Encuentran aplicación los tensioactivos 30 iónicos y, concretamente, tanto los tensioactivos aniónicos tales como, por ejemplo, los sulfatos de alcohol, los étersulfatos de alcohol, los bencenosulfonatos de alguilo, los sulfatos de α -olefinas, los sulfocuccinatos así como, también, los tensioactivos catiónicos tales como, por ejemplo, las sales de dialquildimetilamonio con 8 hasta 16 átomos de carbono, las sales de dialcoxidimetilamonio o las sales de imidazolinio con resto alquilo de cadena larga.

De igual modo, ya se ha descrito el empleo de tensioactivos anfóteros, por ejemplo de derivados de la aminas secundarias o terciarias tales como las betaínas con 6 hasta 18 átomos de carbono o las alquilsulfobetaínas con 6 hasta 15 átomos de carbono o los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquildimetilaminas.

De la misma manera, son empleados en los agentes de lavado los tensioactivos no iónicos, de manera especial incluso los alcoxilatos y los poliglicósidos de alcanoles, especialmente con 8 hasta 20 átomos de carbono, así como los alcoxilatos de las alquilaminas y de las alquilamidas. De manera especial, también es conocido el empleo en los agentes de lavado de los alcoxilatos de los oxoalcoholes con 10 hasta 13 átomos de carbono, a modo de tensioactivos. En la publicación DE-A-100 29 692 han sido descritos tales alcoxilatos.

La publicación DE 24 48 532 A divulga mezclas de tensioactivos, que están constituida por alcoholes primarios y secundarios, con 8 hasta 15 átomos de carbono, con proporciones variables de óxido de etileno. En este documento no ha sido citada una mezcla que contenga 2-propil-heptanol a modo de alcohol de base.

45 Con objeto de conseguir un empleo material con el mayor ahorro posible, una elevada economía y una carga reducida frente al medio ambiente, los fabricantes de los agentes de lavado buscan una mejora permanente de la actividad de sus productos y, de manera especial, de los tensioactivos que están contenidos en los mismos.

La tarea de la presente invención consiste en la presentación de sistemas tensioactivos de alcoxilatos de alcoholes, que conduzcan a una eliminación mejorada de la suciedad en los agentes de lavado y de limpieza y que mejoren el espectro de la

potencia de los agentes de lavado y de limpieza.

La tarea se resuelve, de conformidad con la invención, por medio de una mezcla de alcoxilatos, que contiene

desde un 10 hasta un 90 % en peso de, al menos un alcoxilato de la fórmula general (I)

 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2O(A)_xH$ (I)

significando

A etilenoxi

5 x un número comprendido entre 3 y 12, y

desde un 10 hasta un 90 % en peso de, al menos, un alcoxilato de la fórmula general (II)

 $C_mH_{2m+1}O(A)_v(B)_wH$ (II)

significando

A etilenoxi

B alqueniloxi con 3 hasta 10 átomos de carbono, de manera preferente propilenoxi, butilenoxi, pentilenoxi o mezclas de los mismos,

pudiendo estar presentes los grupos A y B distribuidos de forma estadística, de forma alternativa o en forma de dos o de varios bloques en un orden arbitrario,

m un número entero situado en el intervalo comprendido entre 12 y 24,

v un número situado en el intervalo comprendido entre 3 y 15,

w 0,

20

25

30

35

estando presente en forma de mezcla en el alcoxilato de la fórmula general (I),

desde un 85 hasta un 96 % en peso	de alcoxilatos A1, en los que C_5H_{11} significa n- C_5H_{11} , y
desde un 4 hasta un 15 % en peso	de alcoxilatos A2, en los que C_5H_{11} significa $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$.

Se ha encontrado, de conformidad con la invención, que las mezclas de alcoxilatos, que se derivan de alcanoles de cadena más corta y de cadena más larga, muestran un comportamiento mejorado al lavado frente a los sistemas conocidos. La mejora es evidente de manera especial en comparación con el empleo de alcoxilatos de alcanoles solo de cadena corta. El empleo de tales alcoxilatos de alcanol de cadena corta es conocido en sí mismo.

La publicación WO 94/11331 se refiere al empleo de alcoxilatos de 2-propilheptanol en composiciones detergentes para llevar a cabo el desengrasado de superficies duras. Los alcoxilatos presentan desde 2 hasta 16 grupos de óxido de alquileno. De manera preferente se presenta la parte preponderante de los grupos de óxido de alquileno en forma de óxido de etileno. De conformidad con los ejemplos son empleados, de manera exclusiva, alcoholes etoxilados. Por otra parte, se ha descrito que los alcoholes pueden hacerse reaccionar en primer lugar con óxido de etileno y a continuación con óxido de propileno. Sin embargo, no se han dado ejemplos ni propiedades de tales alcoxilatos. Se indica que los alcoxilatos descritos muestran un buen efecto detergente y humectante, combinado con una pequeña formación de espuma. Por otra parte, se indica que los alcoxilatos tienen un efecto espesante deseado en formulaciones.

La publicación WO 94/11330 se refiere a alcoxilatos del 2-propilheptanol y a su empleo. En los alcoxilatos se presenta el 2-propilheptanol, reaccionado en primer lugar con 1 hasta 6 moles de óxido de propileno y, a continuación, con 1 hasta 10 moles de óxido de etileno. De conformidad con los ejemplos se emplea un 2-propilheptanol, que se ha hecho reaccionar, en primer lugar, con 4 moles de óxido de propileno y, a continuación, con 6 moles de óxido de etileno. Se indica que los aductos de óxidos de alguileno muestran una relación mejorada

entre el comportamiento a la espuma y el efecto detergente. Por otra parte, se indica que los alcoxilatos muestran un buen comportamiento a la humectación. Estos alcoxilatos son empleados en composiciones detergentes para llevar a cabo la limpieza de materiales textiles.

La publicación US 2,508,036 han sido descritos etoxilatos de 2-n-propilheptanol, que contienen desde 5 hasta 15 moles de óxido de etileno. Se indica que los alcoxilatos muestran un comportamiento mejorado a la humectación en soluciones acuosas y que, por lo tanto pueden ser empleados como tensioactivos en agentes de lavado en combinación con adyuvantes.

A continuación son explicados con mayor detalle los componentes constituidos por los alcoxilatos de alcanol de cadena corta y de cadena larga de las mezclas de alcoxilatos de conformidad con la invención.

Las mezclas, de conformidad con la invención, contienen desde un 10 hasta un 90 % en peso, de manera especial desde un 20 hasta un 70 % en peso de, al menos, un alcoxilato de la fórmula general (I). De manera correspondiente, estas mezclas contienen desde un 10 hasta un 90 % en peso, de manera especial desde un 30 hasta un 80 % en peso de, al menos, un alcoxilato de la fórmula general (II).

En el alcoxilato de la fórmula general (I), A significa etilenoxi.

5

20

30

45

15 En este caso C₃H₁ en el alcoxilato de la fórmula general (I) tiene, de manera preferente, el significado de n-C₃H₁.

La obtención del o de los 2-propilenhetanol(es) puede llevarse a cabo a partir del valeraldehído por medio de la condensación aldólica y subsiguiente hidrogenación. La obtención del valeraldehído y de los isómeros correspondientes se leva a cabo por medio de la hidroformilación del buteno tal como se ha descrito, por ejemplo en las publicaciones US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 3268, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A1, páginas 323 y 328f. La condensación aldólica subsiguiente ha sido descrita, por ejemplo en la publicación US 5,434,313. La hidrogenación del producto de la condensación aldólica se lleva a cabo bajo condiciones generales de hidrogenación.

Por otra parte, el 2-propilheptanol puede ser preparado por medio de la condensación del 1-pentanol (en forma de mezcla de los correspondientes metilbutanoles-1) en presencia de KOH a temperaturas elevadas, véase, por ejemplo, la publicación de Marcel Guerbet, C. R. Acad Sei Paris 128, 511, 1002 (1899). Por otra parte se hace referencia a la publicación Römpp, Chemie Lexikon, 9ª edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, y a las citas allí dadas así como a la publicación Tetrahedron 1967, vol. 23, páginas 1723 - 1733.

De igual moso, los restos alquilo ramificados una vez, adecuados, son los restos 2-octilo, 3-octilo etc., 2-nonilo, 3-nonilo etc., 2-decilo, 3-decilo etc., 2-undecilo, 3-undecilo etc.. Los alcoholes correspondientes pueden ser preparados por medio de la adición de agua sobre olefinas, por ejemplo sobre alfa-olefinas.

Los restos alquilo ramificados varias veces, adecuados, contienen uno o dos substituyentes, de manera preferente contienen un substituyente metilo o etilo. Un ejemplo a este respecto es el resto (6-etil)-2-nonilo. El alcohol correspondiente puede ser obtenido por medio de la reacción de 2-etilhexanal con acetona y subsiguiente hidrogenación.

En la fórmula general (I), x significa un número comprendido entre 3 y 12. Los valores de x representan valores medios, dado que en la alcoxilación de los alcanoles se obtiene, por regla general, una distribución del grado de alcoxilación. Por lo tanto, x se desvía de los valores enteros, igual que ocurre con v y con w, que se tratan más adelante. La distribución del grado de alcoxilación puede ser ajustada dentro de un cierto intervalo por medio del empleo de diversos catalizadores para la alcoxilación. El valor medio de la distribución d e,.os homólogos está representado por medio del número x indicado.

En el alcoxilato de cadena más larga de la fórmula general (II), A y B tienen, de manera preferente, el significado que ha sido indicado más arriba. En este caso, m es un número entero situado en el intervalo comprendido entre 12 y 24, de manera preferente comprendido entre 12 y 18, de manera especialmente preferente comprendido entre 12 y 15. En este caso, el resto alquilo C_mH2_{m+1} puede ser lineal o puede estar ramificado una o varias veces. De igual modo, pueden estar presentes mezclas de los restos alquilo lineales y ramificados. Estos pueden proceder de fuentes adecuados de cualquier tipo. Los alcoholes lineales son de origen natural o sintético. Entre los alcoholes ramificados deben citarse, por ejemplo:

- los oxoalcoholes a base de olefinas lineales o ramificadas,
- los alcoholes secundarios, por ejemplo obtenidos por medo de la oxidación de parafinas,

- los alcoholes, obtenidos por medio del procedimiento SHOP,

5

20

30

40

- los alcoholes, que pueden ser obtenidos por medio de la tecnología GTL,
- los alcoholes, que pueden ser obtenidos por medio de la tecnología de Fischer-Tropsch,
- los alcoholes, que pueden ser obtenidos a través de la isomerización estructural de las olefinas, empleadas para la oxación de conformidad con la publicación WO 98/23566.

Los alcoholes adecuados, que están ramificados, presentan los grupos hidroxilo por ejemplo en la posición 2, 3, 4 etc.. El resto alquilo puede ser lineal o puede estar ramificado de nuevo y puede parte, por ejemplo substituyentes metilo o etilo.

Ejemplos de alcoholes adecuados son el 2-dodecanol, el 2-tetradecanol, el 2-hexadecanol, que pueden ser obtenidos, respectivamente, por medio de la adición de agua sobre α-olefinas, el (7-etil)-3-decanol etc., el (3-metil-6-etil)-2-nonanol, que puede ser obtenido por medio de la reacción del 2-etil-hexanal con metiletilectona y, a continuación, hidrogenación, el 2-hexadecanol o bien el 2-octadecanol, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de aldehídos con 13/15 átomos de carbono con acetona, el 3-nonadecanol o bien el (3-metil)-2-octadecanol, el (3-metil)-2-hexadecanol, el 3-heptadecanol, que puede ser obtenido por medio de la reacción de aldehídos con 13/15 átomos de carbono con metiletilcetona. Los productos de la reacción a base de aldehídos con 13/15 átomos de carbono están ramificados en la mezcla industrial en una proporción de aproximadamente 40 - 50 % en la posición alfa.

Ejemplos de otros alcoholes adecuados son los alcanos lineales con 12 a 14 átomos de carbono con un grupo hidroxilo en una posición, que no sea extrema, a lo largo de la cadena o bien las mezclas de los mismos (por ejemplo los alcoholes Softanol® de Nippon Shokubai o los alcoholes Tergitol® de Dow).

En este caso, v es un número situado en el intervalo comprendido entre 3 y 15. De igual modo, w tiene el valor 0. Puede hacerse referencia a las explicaciones dadas más arriba con relación a x en el caso de los alcoxilatos de alcoholes de cadena más corta.

La invención se refiere también a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de mezclas de alcoxilatos, como los que han sido descritos más arriba, según el cual se hacen reaccionar alcoholes de la fórmula general C_mH_{2m+1}OH y 2-propilheptanol con el significado de m, que ha sido indicado, con óxido de etileno bajo condiciones de alcoxilación y se mezclan entre sí antes o después de la alcoxilación o después de una alcoxilación parcial.

La alcoxilación puede ser llevada a cabo con empleo de catalizadores alcalinos tales como los hidróxidos alcalinos, los alcoholatos alcalinos. Por medio del empleo de estos catalizadores resultan propiedades especiales, de manera especial la distribución del grado de alcoxilación.

De la misma manera, puede llevarse a cabo la alcoxilación con empleo de una catálisis con ácidos de Lewis con la propiedades especiales que resultan en este caso, de manera especial en presencia de $BF_3 \times H_3PO_4$, dieterato de BF_3 , $SbCl_5$, el $SnCl_4 \times 2 H_2O$, la hidrotalcita. De la misma manera también son adecuados como catalizadores los compuestos de cianuros metálicos dobles (DMC).

35 En este caso puede ser eliminado por destilación el alcohol en exceso o el alcoxilato puede ser obtenido en un proceso de dos etapas.

De manera preferente, la alcoxilación es catalizada por medio de bases fuertes, que son aportadas convenientemente en forma de un hidróxido alcalino o de un hidróxido alcalinotérreo, por regla general en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 1 % en peso, referido a la cantidad del alcanol R-OH, (véanse las publicaciones de G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), página 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), página 180).

De la misma manera es posible una catálisis ácida de la reacción de adición. Además de los ácidos de Brönsted son adecuados también los ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, el AlCl₃ o el BF₃ (véase la publicación de P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic polimerization, Pergamon Press, New York (1963)).

45 Como compuestos DMC pueden ser empleados, en principio, todos los compuestos adecuados, conocidos por el técnico en la materia.

Los compuestos DMC, adecuados como catalizadores, han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO

99/16775 y en la DE-A-10117273. De manera especial, son adecuados como catalizador para la alcoxilación los compuestos de cianuros bimetálicos de la fórmula general I:

$$M_a^1[M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot fM_g^1X_n \cdot h(H_2O) \cdot eL \ kP(I),$$

en la que

15

35

- $\begin{array}{lll} 5 & -\text{M}^1 \text{ significa, al menos, un ión metálico, elegido entre el grupo formado por } Zn^{2^+}, > \text{Fe}^{2^+}, > \text{Fe}^{3^+}, \text{Co}^{3^+}, \text{Ni}^{2^+}, \text{Mn}^{2^+}, \\ \text{Co}^{2^+}, \text{Sn}^{2^+}, \text{Pb}^{2^+}, \text{Mo}^{4^+}, \text{Mo}^{6^+}, \text{Al}^{3^+}, \text{V}^{4^+}, \text{V}^{5^+}, \text{Sr}^{2^+}, \text{W}^{4^+}, \text{W}^{6^+}, \text{Cr}^{2^+}, \text{Cr}^{3^+}, \text{Cd}^{2^+}, \text{Hg}^{2^+}, \text{Pt}^{2^+}, \text{V}^{2^+}, \text{Mg}^{2^+}, \text{Ca}^{2^+}, \text{Ba}^{2^+}, \\ \text{Cu}^{2^+}, \text{La}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+}, \text{Eu}^{3^+}, \text{Ti}^{3^+}, \text{Rh}^{2^+}, \text{Rh}^{3^+}, \text{Ru}^{2^+}, \text{Ru}^{3^+}, \\ \text{Cu}^{2^+}, \text{La}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+}, \text{Eu}^{3^+}, \text{Ti}^{3^+}, \text{Ag}^+, \text{Rh}^{2^+}, \text{Rh}^{3^+}, \text{Ru}^{2^+}, \text{Ru}^{3^+}, \\ \text{Cu}^{2^+}, \text{La}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+}, \text{Ce}^{3^+$
 - M^2 significa, al menos, un ión metálico, elegido entre el grupo formado por Fe^{2^+} , Fe^{3^+} , Co^{2^+} , Co^{3^+} , Mn^{2^+} , Mn^{3^+} , V^{4^+} , V^{5^+} , Cr^{2^+} , Cr^{3^+} , Rh^{3^+} , Ru^{2^+} , Ir^{3^+} ,
- A y X significan, independientemente entre sí, un anión, elegido entre el grupo formado por halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrógenosulfato, fosfato, dihidrógenofosfato, hidrógenofosfato o hidrógenocarbonato,
 - L significa un ligando miscible con agua, elegido entre el grupo formado por los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, los éteres, los poliéteres, los poliésteres, los policarbonatos, las ureas, las amidas, las aminas primarias, secundarias y terciarias, los ligandos con nitrógeno de piridina, los nitrilos, los sulfuros, los fosfuros, los fosfatos, los fosfanos, los fosfonatos y los fosfatos,
 - k significa un número entero o fraccionario mayor o igual que cero, y
 - P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n se eligen de tal manera que se garantice la neutralidad electrónica del compuesto (I), pudiendo ser c = 0,
 - e es el número de moléculas de ligandos y significa un número entero o fraccionario mayor que 0 o significa 0,
 - f, h y m significan, independientemente entre sí, un número entero o fraccionario mayor que 0 o significan 0.

Como aditivos orgánicos P pueden citarse: los poliéteres, los poliésteres, los policarbonatos, los ésteres de polialquilenglicolsorbitán, los polialquilenglicolglicidiléteres, la poliacrilamida, el ácido poli(acrilamido-co-acrílico), el ácido poliacrílico, el ácido poli(acrilamida-co-maleico), el poliacrilonitrilo, los acrilatos de polialquilo, los metacrilatos de polialquilo, los polivinilmetiléteres, los poliviniletiléteres, el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico, la poli-N-vinilpirrolidona, el ácido poli(N-vinilpirrolidona-co-acrílico), la polivinilmetiletona, el poli(4-vinilfenol), el poli(ácido acrílico-co-estireno), los polímeros de oxazolina, las polialquileniminas, los copolímeros de ácido maleico y de anhídrido de ácido maleico, la hidroxietilcelulosa, los poliacetales, los compuestos iónicos tensioactivos o con actividad en la superficie límite, el ácido biliar o sus sales, ésteres o amidas, ésteres de los ácidos carboxílicos de alcoholes polivalentes y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. En el caso en que k sea igual a cero, serán preferentes los compuestos de cianuros bimetálicos cristalinos. En el caso en que k sea mayor que cero, serán preferentes tanto los catalizadores cristalinos, los catalizadores parcialmente cristalinos así como, también, los catalizadores substancialmente amorfos.

Existen diversas formas preferentes de realización de los catalizadores modificados. Una forma preferente de realización está constituida por los catalizadores de la fórmula (I), en los cuales k es mayor que cero. El catalizador preferente contiene, entonces, al menos un compuesto bimetálico de cianuro, al menos un ligando orgánico y, al menos, un aditivo orgánico P.

- 40 En otra forma preferente de realización, k es igual a cero, opcionalmente e también es igual a cero y X es, exclusivamente, un carboxilato, preferentemente formiato, acetato y propionato. Tales catalizadores han sido descritos en la publicación WO 99/16775. En esta forma de realización son preferentes los catalizadores cristalinos de compuestos de cianuros bimetálicos. Además son preferentes los catalizadores de cianuros bimetálicos, como los que han sido descritos en la publicación WO 00/74845, que son cristalinos y tienen forma de plaquetas.
- 45 La obtención de los catalizadores modificados se lleva a cabo por medio de la reunión de una solución de sal metálica con una solución de cianometalato, que pueden contener, opcionalmente, tanto un ligando orgánico L como

también un aditivo orgánico P. A continuación se añaden el ligando orgánico y, opcionalmente, el aditivo orgánico. En una forma preferente de realización de la obtención del catalizador se preparará, en primer lugar, una fase inactiva del cianuro bimetálico y a continuación esta fase se transformará, por medio de una recristalización, en una fase activa de cianuro bimetálico, como se ha descrito en la publicación PCT/EP01/01893.

5 En otra forma preferente de realización de los catalizadores, f, e y k son diferentes de cero. En este caso se trata de catalizadores de cianuros bimetálicos, que contienen un ligando orgánico miscible con agua (en general en cantidades comprendida entre un 0,5 y un 30 % en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades comprendida entre un 5 y un 80 % en peso) como se han descrito en la publicación WO 98/06312. Los catalizadores pueden prepararse bien bajo viva agitación (24.000 revoluciones/minuto con Turrax) o bajo agitación como se ha descrito en la publicación US 5,158,922.

Son especialmente adecuados como catalizadores para el la alcoxilación los compuestos de cianuros bimetálicos que contengan cinc, cobalto o hierro o dos de entre ellos. A modo de ejemplo, es especialmente preferente el azul de Berlín.

Según la invención se emplearán, preferentemente, compuestos cristalinos DMC. En una forma preferente de realización se empleará como catalizador un compuesto cristalino DMC del tiempo Zn-Co, que contiene acetato de cinc a modo de otro componente de sal metálica. Tales compuestos cristalizan según una estructura monoclina y presentan un hábito en forma de plaquetas. Tales compuestos han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO 00/74845 o en la publicación PCT/EP01/01893.

Los compuestos DMC adecuados como catalizadores pueden ser preparados, en principio, según todas las formas conocidas por el técnico en la materia. A manera de ejemplo, los compuestos DMC pueden ser preparados por medio de una precipitación directa, método "incipient wetness", por medio de la obtención de una fase precursora y a continuación recristalización.

25

40

50

Los compuestos DMC pueden ser empleados en forma de polvo, de pasta o de suspensión o pueden ser moldeados para dar un cuerpo moldeado, son introducidos en cuerpos moldeados, en espumas o similares o son aplicados sobre los cuerpos moldeados, sobre las espumas o similares.

La concentración del catalizador, empleada para la alcoxilación, con relación a la estructura cuantitativa final es, de forma típica, menor que 2.000 ppm, preferentemente es menor que 1.000 ppm, especialmente menor que 500 ppm, de forma especialmente preferente menor que 100 ppm, por ejemplo es menor que 50 ppm.

La reacción de adición se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 90 y aproximadamente 30 240°C, de manera preferente comprendidas entre 120 y 180°C, en recipiente cerrado. El óxido de alquileno o la mezcla de los diversos óxidos de alquileno son aportados a la mezcla constituida por la mezcla de alcanoles, de conformidad con la invención, y el álcali bajo la presión de vapor de la mezcla de los óxidos de alquileno, que reina a la temperatura elegida para la reacción. En caso deseado puede ser diluido el óxido de alquileno con un gas inerte en una proporción comprendida aproximadamente entre un 30 y un 60 % inclusive. De este modo se da una seguridad adicional contra la poliadición explosiva del óxido de alquileno.

Cuando sea empleada una mezcla de óxidos de alquileno, se formaran cadenas de poliéter, en las que se encuentran distribuidos de manera prácticamente estadística los diversos elementos constituyentes del óxido de alquileno. Se producen variaciones en la distribución de los elementos constituyentes a lo largo de las cadenas de poliéter como consecuencia de las diversas velocidades de reacción de los componentes y pueden conseguirse incluso composiciones, controladas según un programa, a voluntad por medio del aporte continuo de una mezcla de óxidos de alquileno. Cuando se hagan reaccionar sucesivamente los diversos óxidos de alquileno, se obtendrán cadenas de poliéter, con una distribución en forma de bloques de los elementos constituyentes de óxido de alquileno.

La longitud de las cadenas de poliéter oscila dentro del producto de la reacción de forma estadística alrededor de un valor medio, que corresponde de manera esencial al valor estequiométrico, que se obtiene a partir de las cantidades aportadas.

Las mezcla de alcoxilatos, de conformidad con la invención, son empleadas, de manera preferente, en agentes de lavado o de limpieza, en los que conducen a una mejora de las propiedades de lavado. De igual modo, la invención se refiere a un agente de lavado o de limpieza, que contenga una mezcla de alcoxilatos, como la que ha sido descrita más arriba. En este caso, la mezcla de alcoxilatos es empleada de manera usual en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 80 % en peso, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 50 % en peso, referido al agente de lavado o de limpieza. El agente de lavado o de limpieza es empleado, de manera preferente, para lavar o para limpiar artículos textiles.

La proporción mínima de la mezcla de alcoxilatos, de conformidad con la invención, en el peso total del agente de lavado de conformidad con la invención es dimensionada de tal modo, que se presente un efecto significativo de esta adición. Por regla general se alcanza un buen efecto de lavado, de manera especial un efecto de lavado primario muy bueno del agente de lavado, de conformidad con la invención, cuando la proporción de la mezcla en el agente de lavado, de conformidad con la invención, referido al peso total del agente, está comprendida entre un 0,01 y un 50 % en peso, de manera preferente entre un 0,1 y un 40 % en peso, de manera especial entre un 0,5 y un 30 % en peso.

Los agentes de lavado, en el sentido de esta invención, sirven, por regla general, para lavar materiales más o menos flexibles, de manera preferente aquellos, materiales, que contengan materiales fibrosos naturales, sintéticos o semisintéticos o que estén constituidos por los mismos y que, por lo tanto, presenten un carácter textil, al menos en parte. Los materiales que contienen fibras o que están constituidos por fibras pueden presentarse, en principio, en cualquier forma corriente para el uso o para la fabricación y la elaboración. A modo de ejemplo, las fibras pueden estar presentes en forma no ordenada, en forma de copos o con orientación accidental, en forma ordenadas de hebras, de hilos, de hilos retorcidos o en forma de estructuras planas tales como vellones, de paños abatanados o fieltro, de tejidos, de tricotados en todos los tipos imaginables de enlace.

Puede tratarse de fibras en bruto o de fibras en cualquier estadio de elaboración y pueden ser fibras naturales de proteína o de celulosa tales como la lana, la seda, el algodón, el sisal, el cáñamo, las fibras de coco o puede tratarse de fibras sintéticas tales como, por ejemplo, las fibras de poliéster, de poliamida o de poliacrilonitrilo.

Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden servir también para llevar a cabo la limpieza de materiales que contengan fibras tales como, por ejemplo, las alfombras recubiertas por el reverse con pelo cortado o no cortado.

Las composiciones del agente de lavado son adaptadas, de manera preferente, a las diversas finalidades como es familiar para el técnico en la materia en el estado de la técnica. Con esta finalidad pueden ser aportados a los agentes de lavado, de conformidad con la invención, todos los productos auxiliares y aditivos correspondientes, que son conocidos por el estado de la técnica,

En los agentes de lavado pueden estar presentes, además de las mezclas de conformidad con la invención, por ejemplo:

- adyuvantes y co-adyuvantes, tales como los polifosfatos, las zeolitas, los policarboxilatos, los fosfonatos o los formadores de complejos,
- los tensioactivos iónicos tales como los sulfatos/étersulfatos de alcohol, los bencenosulfonatos de alquilo, los sulfatos de α-olefinas y otros sulfatos/étersulfatos de alcohol,
 - otros tensioactivos no iónicos, tales como los alquilaminoalcoxilatos, los alquilpoliglucósidos, los abrillantadores ópticos,
- los inhibidores del corrido de los colores, tales como la polivinilpirrolidona con pesos moleculares comprendido entre 8.000 y 70.000, los copolímeros de vinilimidazol/vinilpirrolidona con una relación en peso entre los monómeros comprendida entre 1:10 y 2:1 y con pesos moleculares comprendido entre 8.000 y 70.000 así como los N-óxidos de la poli-4-vinilpiridina, con pesos moleculares comprendidos entre 8.000 y 70.000,
 - los agentes de ajuste, tales como el sulfato de sodio o el sulfato de magnesio,
 - los agentes para la eliminación de la suciedad (Soil-Release),
- 40 los inhibidores de la incrustación,
 - los sistemas de blanqueo, que contienen agentes de blanqueo, tales como el perborato, el percarbonato y que contienen activadores de blanqueo, tales como la tetra-acetiletilendiamina así como estabilizantes de blanqueo,
 - perfumes/esencias

10

15

25

- atenuadores de la espuma, tales como los aceites de silicona,
- enzimas, tales como las amilasas, las lipasas, las celulasas, las proteasas,

- los expendedores de álcali, tales como los silicatos alcalinos solubles, por ejemplo el metasilicato pentasódico, el carbonato de sodio.

En los agentes de lavado líquidos pueden ser empleados, además, disolventes tales como el etanol, el isopropanol, el 1,2-propilenglicol, el butilenglicol, etc.

5 En los agentes de lavado en forma de tabletas, pueden ser empleados, además, agentes auxiliares para la formación de las tabletas tales como los polietilenglicoles con pesos moleculares mayores que 1.000 g/mol, las dispersiones polímeras así como los agentes para la desintegración de las tabletas, tales como los derivados de la celulosa, la polivinilpirrolidona reticulada, los poliacrilatos reticulados o las combinaciones formadas por ácidos, tal como el ácido cítrico y el hidrógenocarbonato de sodio. Más adelante se da una enumeración más detallada de los posibles ingredientes.

En algunos casos puede ser conveniente combinar las mezclas, que son empleadas de conformidad con la invención, con otros tensioactivos no iónicos, tales como los alcoxilatos de alquilaminas, los alcoxilatos de alquilamidas, los alquilpoliglucósidos, o con tensioactivos iónicos, de manera preferente aniónicos, tales como, por ejemplo los sulfatos/ étersulfatos de alcohol, los bencenosulfonatos de alquilo, los sulfonatos de α -olefinas, los sulfosuccinatos, o con tensioactivos anfóteros, tales como, por ejemplo, los óxidos de alquilaminas, o con betaínas.

A continuación se citan ejemplos de los tensioactivos adecuados para llevar a cabo la combinación, de diversa naturaleza:

Una clase de tensioactivos no iónicos, adecuados, está constituida por los alquilfenolalcoxilatos tales como los alquilfenoletoxilatos con cadenas alquilo con 6 hasta 14 átomos de carbono y con 5 hasta 30 moles de unidades de óxido de alquileno.

Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por los alquilpoliglucósidos con 6 hasta 22, de manera preferente con 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena alquilo. Estos compuestos contienen, en la mayoría de los casos, entre 1 y 20, de manera preferente entre 1,1 y 5 unidades de glucósido.

Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por las N-alquilglucamidas con las estructuras generales

en las que B¹ significa un alquilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, B² significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y D significa un resto de polihidroxialquilo con 5 hasta 12 átomos de carbono y, al menos, 3 grupos hidroxi. De manera preferente, B¹ significa alquilo con 10 hasta 18 átomos de carbono, B² significa CH₃ y D significa un resto con 5 o 6 átomos de carbono. A título de ejemplo, tales compuestos se obtienen por medio de la acilación de azúcares aminados reductores con cloruros de acilo de los ácidos carboxílicos con 10 hasta 18 átomos de carbono.

Otros tensioactivos no iónicos, que entran en consideración, son los amidoalcoxilatos de los ácidos grasos, cerrados en los grupos extremos, conocidos por la publicación WO-A 95/11225, de la fórmula general

$$R^{1}$$
-CO-NH- (CH₂)_V-O- (A¹O)_X-R²

35 en la que

15

20

25

30

R¹ significa un resto alquilo o un resto alquenilo con 5 hasta 21 átomos de carbono,

R² significa un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono,

A¹ significa alguileno con 2 hasta 4 átomos de carbono.

y significa los números 2 o 3 y

40 x tiene un valor comprendido entre 1 y 6.

Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de la n-butiltriglicolamina de la fórmula H_2N -(CH_2 - CH_2 -O)₃- C_4H_9 con el éster de metilo del ácido dodecanoico o los productos de reacción de la etiltetraglicolamina de la fórmula H_2N -(CH_2 - CH_2 -O)₄- C_2H_5 con una mezcla, usual en el comercio, de ésteres de metilo de ácidos grasos saturados con 8 hasta 18 átomos de carbono.

De la misma manera, son adecuados como tensioactivos no iónicos, además, los copolímeros bloque constituidos por el óxido de etileno, por el óxido de propileno y/o por el óxido de butileno (las marcas Pluronic[®] y Tetronic[®] de la firma BASF), los derivados de los ácidos polihidroxigrasos o de los ácidos polialcoxigrasos tales como las amidas de los ácidos polihidroxigrasos, las amidas de los ácidos N-alcoxihidroxigrasos o las amidas de los ácidos N-ariloxipolihidroxigrasos, los etoxilatos de las amidas de los ácidos grasos, especialmente cerrados en los grupos extremos, así como los alcanolamidoalcoxilatos de las alcanolamidas de los ácidos grasos.

Los tensioactivos no iónicos adicionales ("niotenside") están presentes en los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, preferentemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 30 % en peso, de manera especial, entre un 0,1 y un 25 % en peso, ante todo, entre un entre un 0,5 y un 20 % en peso.

De manera adicional, pueden ser empleados tensioactivos no iónicos individual o puede ser empleada una combinación de diversos tensioactivos no iónicos. Pueden ser empleados tensioactivos no iónicos de una sola clase, de manera especial únicamente alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados, sin embargo pueden emplearse, también, mezclas de tensioactivos de diversas clases.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, los sulfatos de los alcoholes grasos con 8 hasta 22, de manera preferente, con 10 hasta 18 átomos de carbono, los sulfatos de alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono, el sulfato de laurilo, el sulfato de cetilo, el sulfato de miristilo, el sulfato de palmitilo, el sulfato de estearilo y el sulfato de los alcoholes grasos de sebo.

20

25

30

35

45

50

Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono etoxilados (étersulfatos de alquilo) o bien sus sales solubles. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, efectuándose la alcoxilación, en primer lugar, de un alcohol con 8 hasta 22 átomos de carbono, de manera preferente, de un alcohol con 10 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo de un alcohol graso y a continuación se sulfata el producto de la alcoxilación. Para la alcoxilación se emplea, de manera preferente, el óxido de etileno, utilizándose entre 1 y 50, de manera preferente, entre 1 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Sin embargo, la alcoxilación de los alcoholes puede llevarse a cabo, también, con óxido de propileno solo y, en caso dado, con óxido de butileno. De la misma manera, son adecuados aquellos alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono, alcoxilados, que contengan óxido de etileno y óxido de propileno o que contengan óxido de etileno y óxido de propileno o que contengan óxido de etileno y óxido de propileno y óxido de butileno. Los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono, alcoxilados, pueden contener las unidades de óxido de etileno, de óxido de propileno y de óxido de butileno en forma de bloques o en distribución estadística. Según el tipo del catalizador, empleado para la alcoxilación, pueden obtenerse étersulfatos de alquilo con una distribución amplia o estrecha de los homólogos de óxido de alquileno.

Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los alcanosulfonatos tales como los alcanolsulfonatos con 8 hasta 24 átomos de carbono, de manera preferente, con 10 hasta 18 átomos de carbono así como los jabones tales como, por ejemplo, las sales de Na y de K de los ácidos carboxílicos con 8 hasta 24 átomos de carbono saturados y/o no saturados.

40 Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los bencenosulfonatos de alquilo con 8 hasta 20 átomos de carbono, lineales ("LAS"), de manera preferente, los bencenosulfonatos de alquilo y los toluenosulfonatos de alquilo con 9 hasta 13 átomos de carbono, lineales.

De la misma manera, son adecuados como tensioactivos aniónicos, también, los sulfonatos de olefinas y los disulfonatos de olefinas con 8 hasta 24 átomos de carbono, que pueden representar, también, mezclas constituidas por sulfonatos o bien disulfonatos de alquieno y de hidroxialcano, los alquiléstersulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados, los sulfonatos de alquilglicerina, los sulfonatos de ésteres de glicerina de ácidos grasos, los poliglicolétersulfatos de alquilfenol, los sulfonatos de parafina con aproximadamente 20 hasta aproximadamente 50 átomos de carbono (basados en parafinas o en mezclas de parafinas obtenidas a partir de fuentes naturales), los fosfatos de alquilo, los isetionatos de acilo, los tauratos de acilo, los tauratos de acilmetilo, los ácidos alquilsuccínicos, los ácidos alquenilsuccínicos o sus semiésteres o sus semiamidas, los ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, los monoésteres y los diésteres de los ácidos sulfosuccínicos, los sarcosinatos de acilo, los alquilpoliglucósidos sulfatados, los carboxilatos de alquilpoliglicol así como los sarcosinatos de hidroxialquilo.

Los tensioactivos aniónicos son aportados a los agentes de lavado, de manera preferente, en forma de sales. Los cationes adecuados en estas sales son los iones de los iones de los metales alcalinos tales como el sodio, el potasio

y el litio y las sales de amonio tales como, por ejemplo, las sales de hidroxietilamonio, de di(hidroxietil)amonio y de tri(hidroxietil)amonio.

Los tensioactivos aniónicos están presentes en los agentes de lavado, de conformidad con la invención, de manera preferente, en una cantidad de hasta un 30 % en peso inclusive, por ejemplo comprendida entre un 0,1 y un 30 % en peso, ante todo comprendida entre un 1 y un 25 % en peso, de manera especial, comprendida entre un 3 y un 20 % en peso. Cuando se utilicen de manera concomitante los bencenosulfonatos de alquilo lineales con 9 hasta 20 átomos de carbono (LAS), éstos se emplearán, de manera usual, en una cantidad de hasta un 15 % en peso inclusive, de manera especial de hasta un 10 % en peso inclusive.

Pueden ser empleados tensioactivos aniónicos individuales o puede ser empleada una combinación de diversos tensioactivos aniónicos. Pueden ser empleados tensioactivos aniónicos constituidos únicamente por una clase, por ejemplo únicamente los sulfatos de los alcoholes grasos o únicamente los bencenosulfonatos de alquilo, sin embargo pueden emplearse, también, mezclas de tensioactivos constituidas por diversas clases, por ejemplo una mezcla formada por sulfatos de alcoholes grasos y por bencenosulfonatos de alquilo.

De la misma manera, pueden combinarse las mezclas de tensioactivos, a ser empleadas de conformidad con la invención, con tensioactivos catiónicos, usualmente en una cantidad de hasta un 25 % en peso, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 1 y un 15 % en peso, por ejemplo las sales de dialquildimetilamonio con 8 hasta 16 átomos de carbono, las sales de dialcoxidimetilamonio o las sales de imidazolinio con restos alquilo de cadena larga; y/o con tensioactivos anfóteros, usualmente en una cantidad de hasta un 15 % en peso, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 1 y un 10 % en peso, por ejemplo derivados de aminas secundarias o terciarias tales como, por ejemplo, las alquilbetaínas con 6 hasta 18 átomos de carbono o las alquilsulfobetaínas con 6 hasta 15 átomos de carbono o las alquilamidobetaínas o los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquildimetilamina.

Por otra parte, pueden ser empleados los tensioactivos catiónicos, que han sido descritos en la publicación WO 99/19435.

- Por regla general, las mezclas de tensioactivos, a ser empleadas de conformidad con la invención, se combinarán con adyuvantes (agentes secuestrantes) tales como, por ejemplo, los polifosfatos, los policarboxilatos, los fosfonatos, los formadores de complejos, por ejemplo el ácido metilglicindiacético y sus sales, el ácido nitrilotriacético y sus sales, el ácido etilendiaminotetra-acético y sus sales así como, en caso dado, con co-adyuvantes.
- A continuación han sido enumeradas las substancias adyuvantes individuales, perfectamente adecuadas para la combinación con las mezclas de tensioactivos, a ser empleadas de conformidad con la invención:

los adyuvantes inorgánicos adecuados son, ante todo, los alumosilicatos cristalinos o amorfos con propiedades intercambiadoras de iones tales como, de manera especial, las zeolitas. Son adecuados diversos tipos de zeolitas, especialmente las zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma Na o en formas en las que el Na esté intercambiado parcialmente por otros cationes tales como Li, K, Ca, Mg o amonio. Las zeolitas adecuadas han sido descritas, por ejemplo, en la publicación US-A-4604224.

Los silicatos cristalinos, adecuados como adyuvantes, son, por ejemplo, los disilicatos o los silicatos estratificados, por ejemplo el δ -Na $_2$ Si $_2$ O $_5$ o el β -Na $_2$ Si $_2$ O $_5$. Los silicatos pueden emplearse en forma de sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio, de manera preferente como silicatos de Na, de Li y de Mg. De igual modo, pueden ser empleados los silicatos amorfos, tales como, por ejemplo, el metasilicato de sodio, que presenta una estructura polímera, o el disilicato amorfo.

Las substancias adyuvantes inorgánicas, adecuadas, a base de carbonato son los carbonatos y los hidrógenocarbonatos. Estas substancias pueden ser empleadas en forma de sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio. De manera preferente se emplearán los carbonatos o bien los hidrógenocarbonatos de Na, de Li y de Mg, de manera especial se emplearán el carbonato de sodio y/o el hidrógenocarbonato de sodio.

Los fosfatos usuales, que son empleados como adyuvantes inorgánicos, son los ortofosfatos alcalinos y/o los polifosfatos alcalinos tal como, por ejemplo, el trifosfato pentasódico.

Los componentes adyuvantes, citados, pueden emplearse individualmente o en mezcla entre sí.

35

40

45

De la misma manera, es conveniente en muchos casos aportar co-adyuvantes a los agentes de lavado, de conformidad con la invención. A continuación se han enumerado ejemplos de substancias adecuadas:

en una forma preferente de realización, los agentes de lavado, de conformidad con la invención, contienen, además de los adyuvantes inorgánicos, entre un 0,05 y un 20 % en peso, de manera especial entre un 1 y un 10 % en peso de co-adyuvantes orgánicos en forma de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros, especialmente de ácidos policarboxílicos, o en forma de ácidos fosfónicos o de sus sales, especialmente las sales de Na o de K.

Los ácidos carboxilícos de bajo peso molecular, o los ácidos fosfónicos, adecuados como co-adyuvantes orgánicos son, por ejemplo:

los ácidos fosfónicos tales como, por ejemplo, el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, el ácido aminotris(metilenfosfónico), el ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico), el ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico) y el ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico);

10

20

35

40

los ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos con 4 hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido propanotricarboxílico, el ácido butanotetracarboxílico, el ácido ciclopentanotetracarboxílico y los ácidos alquilsuccínicos y alquenilsuccínicos con restos alquilo o bien con restos alquenilo con 2 hasta 16 átomos de carbono;

los ácidos hidroxicarboxílicos con 4 hasta 20 átomos de carbono tales como el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido glucónico, el ácido glutárico, el ácido cítrico, el ácido lactobiónico y el ácido sacarosamonocarboxílico, sacarosadicarboxílico y sacarosatricarboxílico;

los ácidos aminopolicarboxílicos tales como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, el ácido β-alaninadiacético, el ácido etilendiaminotetra-acético, el ácido serinadiacético, el ácido isoserinadiacético, los triacetatos de alquiletilendiamina, el ácido N,N-bis(carboximetil)glutámico, el ácido etilendiamino-disuccínico y el ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético, el ácido metilglicinadiacético y el ácido etilglicinadiacético.

Los ácidos carboxílicos oligómeros o polímeros, adecuados como co-adyuvantes orgánicos son, por ejemplo:

los ácidos oligomaleicos, como los que se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 451508 y EP-A 396303:

- los copolímeros y los terpolímeros de los ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 8 átomos de carbono, insaturados, pudiendo estar incorporados por polimerización monómeros monoetilénicamente insaturados, a título de comonómeros, elegidos entre el grupo (i) indicado más adelante, en cantidades de hasta un 95 % en peso inclusive, elegidos entre el grupo (ii) en cantidades de hasta un 60 % en peso inclusive, y elegidos entre el grupo (iii) en cantidades de hasta un 20 % en peso inclusive.
- 30 En este caso, son adecuados como ácidos dicarboxílicos insaturados, que comprenden desde 4 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Será preferente el ácido maleico.

El grupo (i) abarca los ácidos monocarboxílicos con 3 hasta 8 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico y el ácido vinilacético. De manera preferente, serán empleados el ácido acrílico y el ácido metacrílico pertenecientes al grupo (i).

El grupo (ii) abarca las olefinas con 2 hasta 22 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturadas, los vinilalquiléteres con grupos alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, el estireno, los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos con 1 hasta 8 átomos de carbono, la (met)acrilamida y la vinilpirrolidona. Serán empleados de forma preferente, las olefinas con 2 hasta 6 átomos de carbono, los vinilalquiléteres con grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, que pertenecen al grupo (ii).

Cuando los polímeros del grupo (ii) contengan incorporados por polimerización ésteres de vinilo, éstos pueden presentarse también parcial o completamente hidrolizados para dar unidades estructurales de alcohol vinílico. Los copolímeros y los terpolímeros adecuados son conocidos, por ejemplo, por la publicación US-A 3887806 así como por la publicación DE-A 4313909.

El grupo (iii) abarca los ésteres de (met)acrilo de los alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, el (met)acrilonitrilo, las (met)acrilamidas de las aminas con 1 hasta 8 átomo de carbono, la N-vinilformamida y el N-vinilimidazol.

De la misma manera son adecuados, a título de co-adyuvantes orgánicos, los homopolímeros de los ácidos monocarboxílicos con 3 hasta 8 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico y el ácido vinilacético, especialmente del ácido acrílico y del

ácido metacrílico.

40

45

los copolímeros de los ácidos dicarboxílicos tales como, por ejemplo, los copolímeros del ácido maleico y del ácido acrílico en la relación en peso comprendida entre 10:90 y 95:5, de manera especialmente preferente aquellos en la relación en peso comprendida entre 30:70 y 90:10 con pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 150.000;

- los terpolímeros constituidos por el ácido maleico, el ácido acrílico y un éster de vinilo de un ácido carboxílico con 1 hasta 3 átomos de carbono en la relación en peso de 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster de vinilo) hasta 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster de vinilo), pudiendo variar las relaciones en peso entre el ácido acrílico y el éster de vinilo en el intervalo comprendido entre 30:70 y 70:30;
- los copolímeros del ácido maleico con olefinas con 2 hasta 8 átomos de carbono en la relación molar comprendida entre 40:60 y 80:20, siendo especialmente preferentes los copolímeros del ácido maleico con etileno, con propileno o con isobuteno en la relación molar de 50:50.

De la misma manera, son adecuados como co-adyuvantes orgánicos los polímeros de injerto de los ácidos carboxílicos insaturados sobre hidratos de carbono de bajo peso molecular o sobre hidratos de carbono hidrogenados, véanse las publicaciones US-A 5227446, DE-A 4415623 y DE-A 4313909.

- En este caso, los ácidos carboxílicos insaturados adecuados son, por ejemplo, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico y el ácido vinilacético así como las mezclas formadas por el ácido acrílico y el ácido maleico, que se injertan en cantidades comprendidas entre un 40 y un 95 % en peso, referido al componente que debe ser injertado.
- Para llevar a cabo la modificación puede estar presente, incorporado por polimerización, además hasta un 30 % en peso inclusive, referido al componente, que deber ser injertado, de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros modificadores adecuados son los monómeros de los grupos (ii) y (iii), que han sido citados precedentemente.
- Como base para el injerto son adecuados los polisacáridos degradados tales como, por ejemplo, los almidones, la inulina o la celulosa degradados por vía ácido o enzimática, los hidrolizados de proteína y los polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados de manera hidrogenante) tales como, por ejemplo, la manita, la sorbita, la aminosorbita y la N-alquilglucamina, así como también los polialquilenglicoles con pesos moleculares de hasta M_w = 5.000 inclusive tales como, por ejemplo, los polietilenglicoles, los copolímeros bloque de óxido de etileno/óxido de propileno o bien de óxido de etileno/óxido de butileno o bien de óxido de etileno/óxido de butileno y los alcoholes con 1 hasta 22 átomos de carbono monovalentes o polivalentes, alcoxilados (véase la publicación US-A-5756456).

Los ácidos poliglioxílicos, que son adecuados como co-adyuvantes orgánicos están descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos extremos de los ácidos poliglioxílicos pueden presentar estructuras diferentes.

Los ácidos poliamidocarboxílicos y los ácidos poliamidocarboxílicos modificados, que son adecuados como co-35 adyuvantes orgánicos, son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 y EP-A-581452.

De manera especial, son empleados como co-adyuvantes orgánicos, también, los ácidos poliasparagínicos o los cocondensados del ácido asparagínico con otros aminoácidos, los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos con 4 hasta 25 átomos de carbono y/o las monoaminas o bien las diaminas con 4 hasta 25 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, son empleados los ácidos poliasparagínicos modificados con ácidos monocarboxílicos o con ácidos dicarboxílicos con 6 hasta 22 átomos de carbono o bien con monoaminas o con diaminas con 6 hasta 22 átomos de carbono, preparados en ácido que contengan fósforo.

De la misma manera, son adecuados como co-adyuvantes orgánicos el ácido iminodisuccínico, el ácido oxidisuccínico, los aminopolicarboxilatos, los alquilpoliaminocarboxilatos, los aminopolialquilenfosfonatos, los poliglutamatos, el ácido cítrico modificado de manera hidrófuga tal como, por ejemplo, el ácido agaricínico, el ácido poli- α -hidroxiacrílico, los triacetatos de N-aciletilendiamina tal como el triacetato de lauroiletilendiamina y las alquilamidas del ácido etilendiaminotetra-acético tal como la amida de sebo de EDTA.

Otros (co)adyuvantes adecuados están descritos en la publicación WO 99/19435.

En otra forma preferente de realización, los agentes de lavado, de conformidad con la invención, contienen de 50 manera adicional, especialmente además de los adyuvantes inorgánicos, de los tensioactivos aniónicos y/o además

de los tensioactivo no inónicos, desde un 0,5 hasta un 20 % en peso, de manera especial desde un 1 hasta un 10 % en peso de derivados del ácido glicina-N,N-diacético. Como los que están descritos en la publicación WO 97/19159.

Con frecuencia, también es conveniente aportar a los agentes de lavado, de conformidad con la invención, sistemas de blanqueo, constituidos por agentes de blanqueo tales como, por ejemplo, el perborato, el percarbonato y, en caso dado, activadores de blanqueo tales como, por ejemplo, la tetra-acetiletilendiamina, + estabilizantes de blanqueo así como, en caso dado, catalizadores de blanqueo...

En estos casos, los agentes de lavado, de conformidad con la invención, contienen, de manera adicional, entre un 0,5 y un 30 % en peso, de manera especial entre un 5 y un 27 % en peso, ante todo entre un 10 y un 23 % en peso de agentes de blanqueo en forma de ácidos percarboxílicos, por ejemplo el ácido diperoxododecanodicarboxílico, el ácido ftalimidopercaprónico o el ácido monoperoxoftálico o el ácido monoperoxotereftálico, aductos de peróxido de hidrógeno sobre sales inorgánicas, por ejemplo el monohidrato de perborato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio, el perhidrato de carbonato de sodio o el perhidrato de fosfato de sodio, aductos de peróxido de hidrógeno sobre compuestos orgánicos, por ejemplo el perhidrato de urea, o de peroxosales inorgánicas, por ejemplo los persulfatos o los peroxodisulfatos de los metales alcalinos, en caso dado en combinación con 0 hasta un 15 % en peso, de manera preferente entre un 0,1 y un 15 % en peso, de manera especial entre un 0,5 y un 8 % en peso de activadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo son adecuados:

5

10

15

- los azúcares poliacrilados, por ejemplo la penta-acetilgluoca;
- los ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales con los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo el p-20 nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o el p-benzoilbencenosulfonato de sodio;
 - las aminas N-diaciladas y N,N'-tetra-aciladas, por ejemplo la N,N,N',N'-tetra-acetil-metilendiamina y -etilendiamina (TAED), la N,N-diacetilanilina, la N,N-diacetil-p-toluidina o las hidantoínas 1,3-diaciladas tal como la 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína;
 - las N-alquil-N-sulfonil-carbonamidas, por ejemplo la N-metil-N-mesil-acetamida o la N-metil-N-mesil-benzamida;
- 25 las hidrazidas cíclicas N-aciladas, los triazoles o urazoles acilados, por ejemplo la hidrazida del ácido monoacetilmaleico;
 - las hidroxilaminas O,N,N-trisubstituidas, por ejemplo la O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, la O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina o la O,N,N-triacetilhidroxilamina;
- las N,N'-diacil-sulfurilamidas, por ejemplo la N,N'-dimetil-N,N'-diacetil-sulfurilamida o la N,N'-dietil-N,N'- dipropionilsulfurilamida;
 - las lactmas aciladas tales como, por ejemplo la acetilcaprolactama, la octanoilcaprolactama, la benzoilcaprolactama o la carbonilbiscaprolactama;
 - los derivados de antranilo tales como, por ejemplo, el 2-metilantranilo o el 2-feniilantranilo;
 - los cianuratos de triacilo, por ejemplo el cianurato de triacetilo o el cianurato de tribenzoilo;
- los ésteres de oxima y los ésteres de bisoxima tales como, por ejemplo, la O-acetilacetonoxima o el bisisopropiliminocartbonato
 - los anhídridos de los ácidos carboxílicos, por ejemplo el anhídrido del ácido benzoico, el anhídrido del ácido mclorobenzoico o el anhídrido del ácido ftálico;
 - los ésteres de enol tal como, por ejemplo, el acetato de isopropenilo;
- las 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolinas, por ejemplo la 1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolina;
 - el tetra-acetilglicolurilo y el tetra-propionilglicolurilo;
 - las 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo la 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina;

- -los nitrilos substituidos por amonio tal como, por ejemplo, el acetonitrilmetilsulfato de N-metilmorfolinio;
- los productos de acilación de la propilendiurea y la 2,2-dimetilpropilendiurea, por ejemplo la tetra-acetilpropilendiurea;
- las α-aciloxi-poliacil-malonamidas, por eiemplo la α-acetoxi-N.N'-diacetilmalonamida:
- 5 las diacil-dioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina,
 - la benz-(4H)1,3-oxazin-4-onas con restos alquilo, por ejemplo metilo, o con restos aromáticos, por ejemplo fenilo, en la posición;
 - los nitrilos catiónicos, como los que han sido descritos en la publicación DE-A-101 48 577.
- El sistema de blanqueo descrito constituido por agentes de blanqueo y por los activadores de blanqueo puede contener, en caso dado, así mismo catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo son, por ejemplo, las iminas y las sulfonaminas cuaternizadas, que están descritas, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5 360 568 y EP-A-0 453 003. Los catalizadores de blanqueo especialmente activos son los complejos de manganeso, como los que se han descritos, por ejemplo, en la publicación WO-A 94/21777. Tales compuestos serán incorporados, en el caso en que sean empleados, en los agentes de lavada en cantidades de, como máximo, hasta un 1,5 % en peso, de manera especial de hasta un 0,5 % en peso, en el caso deque los complejos de manganeso sean muy activos en cantidades de hasta un 0,1 % en peso inclusive. Otros catalizadores de blanqueo adecuados están descritos en la publicación WO 99/19435.

Estabilizante del blanqueo

En este caso se trata de aditivos que pueden adsorber, enlazar o formar complejos con las trazas de los metales pesados. Ejemplos de los aditivos, que pueden ser empleados según la invención, con actividad estabilizante del blanqueo son los compuestos polianiónicos tales como los polifosfatos, los policarboxilatos, los polihidroxipolicarboxilatos, los silicatos solubles en forma de sales con metales alcalinos o con metales alcalinotérreos total o parcialmente neutralizados, especialmente en forma de sales de Na o de Mg neutras, que son estabilizantes del blanqueo relativamente débiles. Los estabilizantes del blanqueo potentes, que pueden ser empleados según la invención son, por ejemplo, los formadores de complejos tales como el tetra-acetato de etilendiamina (EDTA), el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido metilglicinadiacético (MGDA), el ácido β-alaninadiacético (ADA), el N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) y los fosfonatos tal como el fosfonato de etilendiaminatetrametileno, el fosfonato de dietilentriaminapentametileno o el ácido hidroxietiliden-1,1-difosfónico en forma de los ácidos o como sales con los metales alcalinos parcial o completamente neutralizadas. Preferentemente se emplearán los formadores de complejos en forma de sus sales de Na.

Además del sistema de blanqueo, que ha sido descrito, constituido por los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo y, en caso dado, los catalizadores de blanqueo, también es posible para los agentes de lavado, de conformidad con la invención, el empleo de sistemas con liberación enzimática de peróxido o de sistema de blanqueo fotoactivos, véase, por ejemplo, la publicación US 4,033,718.

Para una serie de casos de aplicación es conveniente que los agentes de lavado, de conformidad con la invención, contengan enzimas. Los enzimas empleados de manera preferente en los agentes de lavado son las proteasas, las amilasas, las lipasas y las celulasas. De manera preferente se aportará cantidades de los enzimas comprendidas entre un 0,1 y un 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente comprendidas entre un 0,2 y un 1,0 % en peso, del enzima confeccionado. Las proteasas adecuadas son, por ejemplo, las savinasas y las esperazas. Una lipasa adecuada es, por ejemplo, la lipolasa. Una celulasa adecuada es, por ejemplo, la celuzima. De igual modo, es posible el empelo de las peroxidasas para llevar a cabo la activación del sistema de blanqueo. Los enzimas pueden ser empleados de manera individual o pueden ser empleadas combinaciones de diversos enzimas. En caso dado, el agente de lavado, de conformidad con la invención, pueden contener, así mismo, estabilizantes de los enzimas, por ejemplo el propionato de calcio, el formiato de calcio o los ácidos bóricos o sus sales, y/o los agentes que impiden la oxidación.

En principio, los componentes de los agentes de lavado son conocidos por el técnico en la materia. Las listas dadas más arriba y que siguen, más adelante, de los componentes adecuados, solamente dan un detalle de modo de ejemplo de los componentes adecuados.

Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden contener, además de los componentes principales, que han sido citados hasta aquí, también otros aditivos usuales, indicados a continuación, en las cantidades usuales para esta finalidad:

los agentes dispersantes conocidos, tales como, por ejemplo, los condensados del ácido naftalinsulfónico o los policarboxilatos, los agentes para la eliminación de la suciedad, Agentien Soil Release, tales como los polieterésteres, los inhibidores de la incrustación, los compuestos reguladores del pH tales como los agentes alcalinos o bien los proporcionadores de alcalinidad (NaOH, KOH, metasilicato pentasódico, carbonato de sodio) o los ácidos (el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido amidosulfúrico, el ácido cítrico), los sistemas tampón, tales como los tampones de acetato o de fosfato, los intercambiadores de iones, los perfumes, los colorantes, los inhibidores del agrisado, los abrillantadores ópticos (fluorescentes), los inhibidores del corrido de los colores, tal como, por ejemplo, la polivinilpirrolidona, los biocidas tales como, por ejemplo, la isotiazolinona o el 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, los compuestos hidrótropos a modo de promotores de la solubilización o bien los solubilizantes tales como, por ejemplo, los cumolsulfonatos, los toluenosulfonatos, los ácidos grasos de cadena corta, la urea, los alcoholes o los ésteres de alquilo/ de arilo del ácido fosfórico, los reguladores de la espuma para la estabilización o para la atenuación de la espuma, por ejemplo los aceites de silicona, agentes protectores de la piel y contra la corrosión, los compuestos o los sistemas desinfectantes tales como, por ejemplo, los que liberen cloro o ácido hipocloroso tal como, por ejemplo, el dicloroisocianurato o que contengan yodo, los agentes espesantes y los agentes de carga y los agentes de confección.

Inhibidores del agrisado y polímeros para la eliminación de la suciedad (polímeros Soil-Release)

Los polímeros para la eliminación de la suciedad (polímeros Soil-Release) adecuados y/o los inhibidores del agrisado para los agentes de lavado son, por ejemplo:

los poliésteres constituidos por óxidos de polietileno con etilenglicol y/o con propilenglicol y ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos dicarboxílicos aromáticos;

los poliésteres constituidos por óxidos de polietileno cerrados en los grupos extremos unilateralmente con alcoholes divalentes y/o polivalentes y ácidos dicarboxílicos.

Estos poliésteres son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A- 272 033 y US-A 5,142,020.

Otros polímeros para la eliminación de la suciedad, adecuados, son los polímeros de injerto o los copolímeros anfífilos de los ésteres de vinilo y/o de los ésteres de acrilo sobre óxidos de polialquileno (véanse las publicaciones US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 y US-A 4,849,126) o las celulosas modificadas tales como, por ejemplo, la metilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa o la carboximetilcelulosa.

Inhibidores del corrido de los colores

10

15

20

40

- Como inhibidores del corrido de los colores se emplearán, por ejemplo, los homopolímeros y los copolímeros de la vinilpirrolidona, del vinilmidazol, de la viniloxazolidona y del N-óxido de la 4-vinilpiridina con pesos moleculares comprendidos entre 15.000 y 100.000 así como los polímeros reticulados, finamente divididos, a base de estos monómeros. El empleo citado en este caso de tales polímeros es conocido, véanse las publicaciones DE-B- 22 32 353, DE-A-28 14 287, DE-A-28 14 329 y DE-A-43 16 023.
- Las betaínas de polivinilpiridina adecuadas están descritas, por ejemplo, en la publicación de Tai, Formulating Detergents and Persdonal Care Products, AOCS Press, 2000, página 113.

Además del empleo en los agentes de lavado y de limpieza para la colada textil en el ámbito doméstico, las composiciones de loas agentes de lavado, que pueden ser empleadas de conformidad con la invención, pueden ser empleadas, así mismo, en el sector de la colada textil industrial y en la limpieza industrial. Por regla general, se empleará en este sector de aplicación ácido peracético a modo de agente de blanqueo, que es aportado al baño de lavado en forma de solución acuosa.

Empleo en agentes para el lavado de artículos textiles

Un típico agente de lavado, de uso universal, en forma de polvo o de granulado, de conformidad con la invención, puede presentar, por ejemplo, la siguiente composición:

- desde un 0,5 hasta un 50 % en peso, preferentemente desde un 5 hasta un 30 % en peso, al menos, de un tensioactivo aniónico y/o no iónico, con inclusión de las mezclas de conformidad con la invención,
 - desde un 0,5 hasta un 60 % en peso, preferentemente desde un 15 hasta un 40 % en peso de, al menos, un adyuvante inorgánico,

- desde 0 hasta un 20 % en peso, preferentemente desde un 0,5 hasta un 8 % en peso de, al menos, un co-adyuvante orgánico,
- desde un 2 hasta un 35 % en peso, preferentemente desde un 5 hasta un 30 % en peso, de un agente de blanqueo inorgánico,
- desde un 0,1 hasta un 20 % en peso, preferentemente desde un 0,5 hasta un 10 % en peso, de un activador del blanqueo, en caso dado en mezcla con otros activadores del blanqueo,
 - desde 0 hasta un 1 % en peso, preferentemente hasta un 0,5 % en peso, como máximo, de un catalizador del blanqueo,
- desde 0 hasta un 5 % en peso, preferentemente desde 0 hasta un 2,5 % en peso, de un inhibidor del corrido de los colores, polímero,
 - desde 0 hasta un 1,5 % en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 1,0 % en peso, de proteasa,
 - desde 0 hasta un 1,5 % en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 1,0 % en peso, de lipasa,
 - desde 0 hasta un 1,5 % en peso, preferentemente desde un 0,2 hasta un 1,0 % en peso de un polímero para la eliminación de la suciedad (polímero Soil-Release),
- estando constituido el resto hasta el 100 % por los agentes auxiliares y acompañantes usuales y por agua.

Los adyuvantes inorgánicos, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son el carbonato de sodio, el hidrógenocarbonato de sodio, las zeolitas A y P así como los silicatos de Na amorfos y cristalinos, así como los silicatos estratificados.

Los co-adyuvantes orgánicos, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son los copolímeros del ácido acrílico/ ácido maleico, los terpolímeros del ácido acrílico/ ácido maleico/ éster de vinilo y el ácido cítrico.

Los agentes de blanqueo inorgánicos, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son el perborato de sodio y el perhidrato del carbonato de sodio.

Los tensioactivos aniónicos, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son los bencenosulfonatos de alquilo (LAS), lineales y ligeramente ramificados, los sulfatos/étersulfatos de los alcoholes grasos y los jabones.

- Los enzimas, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son las proteasas, las lipasas, las amilasas y las celulasas. Por regla general son aportadas a los agentes de lavado, cantidades del los enzimas usuales en el comercio comprendidas entre un 0,05 y un 2,0 % en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,2 y un 1,5 % en peso del enzima confeccionado. Las proteasas adecuadas son, por ejemplo la sivinasa, la desazima y la esperasa. Una lipasa adecuada es, por ejemplo, la lipolasa. Una celulasa adecuada es, por ejemplo, la celuzima.
- Los inhibidores del agrisado y los polímeros para la eliminación de la suciedad (polímeros Soil-Release), empleados preferentemente en los agentes de lavado, son polímeros de injerto de acetato de vinilo sobre óxido de polietileno con pesos moleculares comprendidos entre 2.500 y 8.000 en la relación en peso comprendida entre 1,2:1 y 3,0:1, el tereftalato de polietileno/ tereftalato de óxido de etileno con pesos moleculares comprendidos entre 3.000 y 25.000, constituidos por óxidos de polietileno con pesos moleculares comprendidos entre 750 y 5.000 con ácido tereftálico y con óxido de etileno y con una relación molar entre el tereftalato de polietileno y el tereftalato de polioxietileno comprendida entre 8:1 y 1:1 así como policondensados bloque de conformidad con la publicación DE-A-44 03 866.

Los inhibidores del corrido de los colores, empleados preferentemente en los agentes de lavado, son los homopolímeros NVP, solubles, y/o los copolímeros solubles de vinilpirrolidona y de vinilimidazol con pesos moleculares por encima de 5.0000.

- 40 Con frecuencia, los agentes de lavado se presentan en forma sólida, en estado de polvo y contienen entonces, por regla general agentes de carga usuales, adicionales, que les proporciona una buena capacidad de esparcimiento, una capacidad de dosificación y una buena solubilidad y les protege contra la formación de la formación de grumos y contra la formación de polvo, tales como el sulfato de sodio o el sulfato de magnesio.
- Los agentes de lavado en forma de polvo o en forma de granulado, de conformidad con la invención, pueden contener hasta un 60 % en peso de agentes de carga inorgánicos. Sin embargo los agentes de lavado de

conformidad con la invención son, preferentemente, pobres en agentes de carga y únicamente contienen hasta un 20 % en peso, de forma especialmente preferente tan solo hasta un 8 % en peso de agentes de carga.

Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden tener diversos pesos a granel, situados en el intervalo comprendido entre 300 y 1.200, especialmente comprendido entre 500 y 950 g/1. Los agentes de lavado, compactos, modernos, tienen, por regla general, elevadas densidades a granel y presentan una constitución granulada. Los agentes de compactación y de ultracompactación así como los cuerpos extruidos presentan pesos a granel > 600 g/l. Estos agentes adquieren un significado cada vez mayor.

En tanto en cuanto los agentes de lavado tengan que ser empleados en forma líquida, éstos podrán presentarse como microemulsiones, emulsiones o soluciones acuosas. En los agentes de lavado líquidos pueden ser empleados, además, disolventes tales como el etanol, el i-propanol, el 1,2-propilenglicol o el butilenglicol.

Cuando los agentes de lavado, de conformidad con la invención, se presenten en forma de gel, podrán emplearse, de manera adicional, espesantes tales como, por ejemplo, los polisacáridos y/o los policarboxilatos débilmente reticulados (por ejemplo Carbopol[®] de la firma Goodrich).

Cuando los agentes de lavado se presenten en forma de tabletas, serán necesarios, además, agentes auxiliares para la formación de las tabletas tales como, por ejemplo, los polietilenglicoles con pesos moleculares > 1.000 g/mol, las dispersiones polímeras y los agentes para la desintegración de las tabletas tales como los derivados de la celulosa, la polivinilpirrolidona reticulada, los poliacrilatos reticulados o combinaciones formadas por ácidos, por ejemplo ácido cítrico + hidrógenocarbonato de sodio, por citar sólo algunos.

Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo de las mezclas para llevar a cabo la obtención de agentes de lavado.

Así mismo, constituye otro objeto de la invención un procedimiento de lavado con empleo del agente de lavado de conformidad con la invención.

La invención se explica con mayor detalle por medio de los ejemplos dados a continuación.

Ejemplos de obtención

Se mezclaron el alcohol y el KOH (finamente pulverizado) y se deshidrataron a 80°C y a 40 mbares durante 1 hora. El producto de la reacción se introdujo en un autoclave, el autoclave se inertizó 2 veces con nitrógeno y, a continuación, se calentó a 120°C. Se dosificó en el transcurso de 15 minutos óxido de etileno hasta una presión máxima de 1. Se mantuvo durante 5 minutos a esta presión, a continuación se aumentó la presión por medio del aporte de óxido de etileno en el transcurso de 60 minutos hasta 3 bares, se mantuvo durante 5 horas a esta presión y, por último, se aumentó la presión hasta 6 bares. Con ocasión de la última dosificación solamente se aportó la cantidad de óxido de etileno necesaria para alcanzar la cantidad de óxido de etileno indicada más adelante. La presión se mantuvo a continuación, por medio de la dosificación de nitrógeno, en 6 bares. Al cabo de un tiempo de reacción de otras 10 horas se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y se envasó la descarga de la reacción. La parte volátil fue eliminada en el evaporador rotativo a 30 mbares y 80°C.

35 Ejemplo 1

5

10

2-Propilheptanol + 5 EO

Se emplearon 474 g de 2-propilheptanol (3,0 mol), 661 g de óxido de etileno (15,0 mol) y 2,3 g de KOH.

Eiemplo 2

2-Propilheptanol + 7 EO

40 Se emplearon 474 g de 2-propilheptanol (3,0 mol), 925 g de óxido de etileno (21,0 mol) y 2,8 g de KOH.

Ejemplo 3

2-Propilheptanol + 10 EO

Se emplearon 474 g de 2-propilheptanol (3,0 mol), 1.322 g de óxido de etileno (30,0 mol) y 3,6 g de KOH.

Ejemplo 4

iso-Alcohol con 13 átomos de carbono 5 EO

Se emplearon 401 g de iso- alcohol con 13 átomos de carbono (2,0 mol), 441 g de óxido de etileno (10,0 mol) y 1,7 g de KOH.

5 Ejemplo 5

iso-Alcohol con 13 átomos de carbono 7 EO

Se emplearon 401 g de iso-alcohol con 13 átomos de carbono (2,0 mol), 617 g de óxido de etileno (14,0 mol) y 2,0 g de KOH.

Ejemplo 6

10 iso-Alcohol con 13 átomos de carbono 11 EO

Se emplearon 401 g de iso-alcohol con 13 átomos de carbono (2,0 mol), 969 g de óxido de etileno (22,0 mol) y 2,7 g de KOH.

Ejemplos de aplicación

Condiciones de lavado		Lavado primario				
Dispositivo		Launder-o-meter de Atlas, Chicago USA				
Baño de lavado		250 ml				
Duración del lavado			30 minutos a la temperatura indicada (con inclusión del calentamiento)			
Dosificación del agente de	e lavado	4,5 g/l				
Dureza del agua		3 mmol/l		Ca: Mg 4 : 1		
Relación del baño		1:12,5				
Tela de ensayo		Fabricante				
wfk 10C	Lanolina/pigmento algodón	sobre	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Alemania		
wfk 10D	Grasa cutánea/ pigmento sobre algodón			Testgewebe GmbH, Brüggen, Alemania		
wfk 20D	Grasa cutánea/pigi tela mixta	mento sobre	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Alemania		
wfk 10PF	Grasa vegetal/pigr algodón	mento sobre	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Alemania		
EMPA 101	Aceite de oliva/r	nollín sobre	EMPA	Testmaterialien, St. Gallen, Suiza		

Condiciones de lavado		Lavado prima	ario		
	algodón	1			

Las telas de ensayo lavadas se midieron con un fotómetro de Datacolor (Ekepho 2000). La eliminación de la suciedad está dada en porcentaje. La capacidad de lavado primario es tanto mejor, cuanto mayor sea la eliminación de la suciedad. Formulación de lavado

Carbonato de sodio	12 %
Monohidrato de perborato de sodio	14,4 %
Silicato de sodio	3 %
Sulfato de sodio	4 %
Jabón	0,5 %
Copolímero AS/MS 7 : 3	5 %
TAED	4 %
Carboximetilcelulosa	1,2 %
Zeolita A	30 %
Tensioactivos de conformidad con la invención	como se ha indicado
Agua	Resto hasta el 100%
R = Valor de remisión a 460 nm	I

5

Los resultados de los ensayos de lavado están reunidos en la tabla siguiente.

Tabla

	m.											
EMPA 101	Eliminación de la suciedad en. %	1	1	1	3,3	7,7	11,1	6,3	7,5	1	11,3	16,9
wfk 10 PF	Eliminación de la suciedad en. %		-	-	6,6	26,3	ı	28,7	15,8	29,4	-	40,1
wtk 20 D	Eliminación de la suciedad en. %	4,0	26,2	22,5	3,5	32,5	30,8	31,1	5,9	27,7	59,5	31,7
wfk 10D	Eliminación de la suciedad en. %	0,4	19,9	20,4	0,4	29,5	24,6	30,6	0,7	48,9	32,2	40,8
Tipo de tela wfk wfk 10D 10C	Eliminación de la suciedad en. %	5,2	1	7,7	6,1	23,2	17,6	25,0	13,1	40,8	28,1	23,4
	Temperatura de lavado	25°C	25°C	25°C	40°C	40°C	40°C	40°C	0°C	0°06	60°C	60°C
	Cantidad de tensioactivo 2 [%]		က	ဇ		က	က	2	-	က	က	2
	Cantidad de tensioactivo 1 [%]	9	ည	ε	9		E	4	9	က	ည	4
	Tensioactivo 2 del ejemplo	1	4	5	1	4	5	9	1	4	5	9
	Tensioactivo 1 del ejemplo	-	-	-	-	7-	-	~	_	~	-	-

EMPA 101	Eliminación de la suciedad en. %	9,2	12,2	15,1	10,7	11,6	17,4	7,0	10,8	8,1	10,8	21,2
wfk 10 PF	Eliminación de la suciedad en. %	5,7	11,8	18,6	6,9	18,8	26,4	7,5	-	31,6	13,5	1
wtk 20 D	Eliminación de la suciedad en. %	10,3	21,5	36,8.	7,7	18,5	40,0	1,9	16,4	41,7	7,2	35,6
wfk 10D	Eliminación de la suciedad en. %	26,0	46,1	37,9	32,0	40,8	46,6	2,1	19,2	37,8	0,3	18,8
Tipo de tela wfk wfk 10D	Eliminación de la suciedad en. %	6,4	15,8	19,4	17,9	29,9	25,6	7,6	15,5	19,4	14,7	28,5
	Temperatura de lavado	40°C	40°C	40°C	00°C	0°09	00°C	40°C	40°C	40°C	2,09	00،09
	Cantidad de tensioactivo 2 [%]	1	ю	т	1	т	т		т	т		т
	Cantidad de tensioactivo 1 [%]	9	က	က	O	е	က	9	က	က	9	င
	Tensioactivo 2 del ejemplo	1	4	വ	1	4	ഹ		4	ഹ		4
	Tensioactivo 1 del ejemplo	2	2	2	2	2	2	m	m	m	m	m

					Tipo de tela wfk wfk 10D 10C	wfk 10D	wtk 20 D	wfk 10 PF	EMPA 101
Tensioactivo 1 del ejemplo	Tensioactivo 2	Cantidad datensioactivo [%]	Tensioactivo 1 Tensioactivo 2 Cantidad de Cantidad de T del ejemplo tensioactivo 1 tensioactivo 2 d [%]	Temperatura de lavado	Eliminación de la suciedad en. % suciedad en. %	Eliminación de la suciedad en. %	Eliminación de la Eliminación de la Eliminación de la suciedad en. % suciedad en. % suciedad en. % suciedad en. %	Eliminación de la suciedad en. %	Eliminación de la suciedad en. %
ဇ	2	ဇ	က	2.09	25,3	40,1	34,5	30,0	17,2

Tal como se desprende de los resultados, que están reunidos en la tabla, el empleo de la mezcla de alcoxilatos, de conformidad con la invención, conduce a una mejora evidente del efecto de lavado primario en el agente de lavado.

Ejemplo 7

Ejemplo de obtención: catalizador DMC

- Se dispusieron en una cuba con agitador, con un volumen de 30 litros, equipada con un agitador de hélice, tubo buzo para la dosificación, sonda para medir el pH y sonda de luz difusa, 16.000 g de ácido hexacianocobáltico acuoso (contenido en cobalto: 9 g/l de cobalto) y se calentaron a 50°C, bajo agitación. A continuación se añadieron, en el transcurso de 15 minutos, bajo agitación, con una potencia de agitación de 0,4 W/l, 9.224 g de solución acuosa de dihidrato de acetato de cinc (contenido en cinc: 2,6 % en peso), que, igualmente, se había termostatado a 50°C.
- 10 A continuación, se añadieron a esta suspensión de precipitación 351 g de Pluronic® PE 6200 (BASF AG) y se continuó agitando durante 10 minutos.

A continuación se dosificaron, en el transcurso de 5 minutos, 3.690 g de solución acuosa de dihidrato de acetato de cinc (contenido en cinc: 2,6 % en peso), bajo agitación con una energía de agitación de 1 W/I.

La suspensión se continuó agitando durante dos horas. En el transcurso de este tiempo descendió el valor del pH desde 4,02 hasta 3,27 y permaneció constante a continuación. La suspensión de precipitación, obtenida de este modo, se separó por filtración a continuación y se lavó sobre el filtro con un volumen de agua igual a 6 veces el volumen de la torta.

La torta húmeda de filtración se secó y se dispersó en Tridecanol® N por medio de un molino de intersticio-rotor. La suspensión, obtenida en este caso, tenía un contenido en cianuros multimetálicos de un 5 % en peso.

20 2-Propilheptanol + 5 EO, 25 ppm DMC

Se deshidrataron 474 g (3,0 Mol) de 2-propil-heptanol-1 (mezcla de isómeros formada por un 87% de 2-propilheptanol-1, un 11 % de 2-propil-4-metilhexanol-1, < 1% de 2-propil-S-metilhexanol-1) y 0,567 g de una suspensión al 5% de cianuro bimetálico en mezcla de los isómeros del 2-propilheptanol (25 ppm referido al producto) a modo de catalizador, a una temperatura de 80 °C y aproximadamente a 1 mbar, a continuación se introdujeron en un autoclave de 2 litros, se enjuagaron y, a continuación, se calentaron a 120 °C. Una vez que se alcanzó la temperatura se dosificaron en continuo, en el transcurso de 1,05 horas, 660 g (15 Mol) de óxido de etileno a una presión comprendida entre 0,1 y 3,7 bares (pendiente de la presión 6 bares/ 90 minutos). Una vez realizada por completo la adición del óxido se dejo completar la reacción hasta constancia de presión (20 minutos), a continuación se enfrió hasta 80 °C, se enjuagó tres veces con nitrógeno y se descargó. El producto, obtenido de este modo, se desgasificó a 80 °C en el evaporador rotativo bajo vacío (< 30 mbares) (producto de la reacción no filtrado).

Ejemplo 8

25

30

2-Propilheptanol + 8 EO, 25 ppm DMC

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 7 con 474 g (3,0 Mol) de mezcla de los isómeros del 2-propilheptanol, 0,77 g de suspensión de cianuro bimetálico y 1060 g (24,0 Mol) de óxido de etileno.

Los productos, obtenidos de conformidad con los ejemplos 7 y 8, fueron ensayados de forma análoga a la de los productos de conformidad con los productos obtenidos de conformidad con los ejemplos 1 a 6...

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de alcoxilatos, que contiene

desde un 10 hasta un 90 % en peso de, al menos un alcoxilato de la fórmula general (I)

 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2O(A)_xH$ (I)

5 significando

A etilenoxi

x un número comprendido entre 3 y 12, y

desde un 10 hasta un 90 % en peso de, al menos, un alcoxilato de la fórmula general (II)

 $C_mH_{2m+1}O(A)_v(B)_wH$ (II)

10 significando

A etilenoxi

B alqueniloxi con 3 hasta 10 átomos de carbono, de manera preferente propilenoxi, butilenoxi, pentilenoxi o mezclas de los mismos,

pudiendo estar presentes los grupos A y B distribuidos de forma estadística, de forma alternativa o en forma de dos o de varios bloques en un orden arbitrario,

m un número entero situado en el intervalo comprendido entre 12 y 24,

v un número situado en el intervalo comprendido entre 3 y 15,

w 0,

estando presente en forma de mezcla en el alcoxilato de la fórmula general (I),

desde un 85 hasta un 96 % en peso	de alcoxilatos A1, en los que C₅H₁₁ significa n-C₅H₁₁, y
	de alcoxilatos A2, en los que C_5H_{11} significa $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$.

20

25

- 2.- Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el alcoxilato de la fórmula general (II), m significa un número entero situado en el intervalo comprendido entre 12 y 18.
- 3.- Procedimiento para la obtención de mezclas de alcoxilatos según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se hacen reaccionar alcanoles de la fórmula general C_mH_{2m} OH y 2-propilheptanol, con el significado indicado para m, con óxido de etileno bajo condiciones de alcoxilación y se mezclan entre sí antes o después de la alcoxilación o después de una alcoxilación parcial, pudiéndose llevar a cabo la alcoxilación en presencia de un compuesto de cianuro bimetálico a modo de catalizador.
- 4.- Agente de lavado o de limpieza, que contiene una mezcla de alcoxilatos según la reivindicación 1 o 2.
- 5.- Agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la mezcla de alcoxilatos está presente en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 80 % en peso, referido al agente de lavado o de limpieza.
 - 6.- Empleo de un agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 4 o 5 para lavar o limpiar artículos textiles.