

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 791**

51 Int. Cl.:
C11D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07765614 .8**
- 96 Fecha de presentación: **26.06.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2054495**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Detergente con un derivado de celulosa que tiene poder de despegado de la suciedad y es activo en el algodón**

30 Prioridad:
25.08.2006 DE 102006039873

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**PENNINGER, Josef y
WARKOTSCH, Nadine**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

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 2 388 791 T3

DESCRIPCIÓN

Detergente con un derivado de celulosa que tiene poder de despegado de la suciedad y es activo en el algodón

5 La presente invención se refiere a la utilización de determinados derivados de celulosa, que tienen poder de despegar la suciedad, para intensificar la capacidad limpiadora de los detergentes provistos de blanqueantes durante el lavado de materiales textiles, en especial de aquellos, que están formados por algodón o contienen algodón, así como a los detergentes y productos de limpieza que contienen blanqueantes y que además contienen estos derivados de celulosa que son capaces de despegar la suciedad.

10 Aparte de los componentes imprescindibles para el proceso de lavado, como son los tensioactivos y los materiales de soporte (builder), los detergentes contienen por lo general otros componentes, que pueden agruparse en el término de auxiliares de lavado y que abarcan, por tanto, los distintos grupos de sustancias activas, como los reguladores de espumación, los inhibidores del agrisado, los blanqueantes, los activadores de blanqueo y los inhibidores de transferencia de color. Pertenecen también a estos auxiliares las sustancias que confieren a las fibras textiles propiedades repelentes de la suciedad y, si están presentes durante el proceso de lavado, intensifican la capacidad de despegado de la suciedad que tienen los demás componentes del detergente. Lo mismo se aplica también lógicamente a los productos de limpieza para superficies duras. Estas sustancias que tienen poder de despegado de la suciedad se denominan a menudo sustancias activas despegantes de la suciedad ("soil release") o por su capacidad de conferir a las superficies tratadas, por ejemplo las fibras, de capacidad repelente de la suciedad se denominan también sustancias repelentes de la suciedad ("soil repellents"). Por ejemplo, por la patente americana US-4 136 038 se conoce por ejemplo la capacidad de despegado de la suciedad que tiene la metilcelulosa. En la solicitud de patente europea EP 0 213 729 se describe la reducción de la redeposición cuando se emplean detergentes que contienen una combinación de jabón y de tensioactivo no iónico con alquil-hidroxiálquil-celulosa. Por la solicitud de patente europea EP 0 213 730 se conocen productos de tratamiento textil, que contienen tensioactivos catiónicos y éteres de celulosa no iónicos con valores HLB (= equilibrio hidrófilo-lipófilo) entre 3,1 y 3,8. En la patente americana US-4 000 093 se describen detergentes que contienen del 0,1 % en peso al 3 % en peso de alquil-celulosa, hidroxiálquil-celulosa o alquil-hidroxiálquil-celulosa y del 5 % en peso al 50 % en peso de tensioactivo, dicho componente tensioactivo está formado fundamentalmente por un sulfato de alquilo de C₁₀ a C₁₃ y contiene hasta un 5 % en peso de sulfato de alquilo C₁₄ y menos del 5 % en peso de sulfato de alquilo con restos alquilo C₁₅ y superiores. En la patente americana US 4 174305 se describen detergentes, que contienen del 0,1 % en peso al 3 % en peso de alquil-celulosa, hidroxiálquil-celulosa o alquil-hidroxiálquil-celulosa y del 5 % en peso al 50 % en peso de tensioactivo, dicho componente tensioactivo está formado sustancialmente por bencenosulfonato de alquilo C₁₀ a C₁₂ y lleva menos del 5 % en peso de alquilbencenosulfonato con restos alquilo C₁₃ y superiores. La patente europea EP 0 271 312 se refiere a ingredientes activos capaces de despegar la suciedad, entre ellos los éteres de alquilo de la celulosa y los éteres de hidroxiálquilo de la celulosa (con DS de 1,5 a 2,7 y pesos moleculares de 2000 a 100000), por ejemplo la metilcelulosa y etilcelulosa, que deberán utilizarse junto con los blanqueantes peroxigenados en una proporción ponderal (referida al contenido de oxígeno activo del blanqueante) de 10:1 a 1:10. La solicitud de patente europea EP 0 634 481 se refiere a un detergente, que contiene un percarbonato alcalino y uno o varios derivados de celulosa no iónicos. Se publican de forma explícita entre los últimos solamente la hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y metilcelulosa y, en el contexto de los ejemplos, la metil-hidroxietilcelulosa Tylose[®] MH50, la hidroxipropilmetilcelulosa Methocel[®] F4M y la hidroxibutilmetilcelulosa. Por la patente europea EP 0 948 591 B1 se conoce un detergente en forma líquida o granulada, que confiere a los textiles y tejidos, que se lavan con él, ventajas en el aspecto textil, por ejemplo una reducción de la formación de bolas/pelusilla, una acción contra la palidez del color, una mejor resistencia a la abrasión y/o una mayor suavidad, y que contiene del 1 al 80 % en peso de tensioactivo, del 1 al 80 % en peso de sustancias soporte (builder) orgánicas o inorgánicas, del 0,1 al 80 % en peso de un éter de celulosa no iónico modificado con grupos hidrófobos, que tiene un peso molecular de 10000 a 2000000, dicha modificación consiste en la presencia de unidades eventualmente oligomerizadas (grado de oligomerización hasta 20) de éter de óxido de etileno o éter de óxido de 2-propileno y sustituyentes alquilo C₈₋₂₄ y los sustituyentes alquilo deberán estar presentes en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, porcentaje referido al material éter de celulosa.

Un detergente provisto de blanqueante y un derivado de celulosa con capacidad de despegado de la suciedad, activo en el algodón, se conoce por el documento WO 2004/069972.

55 Por su similitud química con las fibras de poliéster en los materiales textiles fabricados con este material, los copoliésteres, que contienen unidades ácido carboxílico, unidades alquilenglicol y unidades polialquilenglicol, son ingredientes activos especialmente eficaces y capaces de despegar la suciedad. Los copoliésteres de este tipo, capaces de despegar la suciedad, así como su utilización en los detergentes son conocidos desde hace mucho tiempo.

60 Por ejemplo, en el documento de publicación de patente alemana DT 16 17 141 se describe un procedimiento de lavado en el que se utilizan copolímeros de poli(tereftalato de etileno)-polioxietilenglicol. El documento de publicación de patente alemana DT 22 00 911 se refiere a detergentes, que contienen un tensioactivo no iónico y un polímero mixto de polioxietilenglicol y poli(tereftalato de etileno). En el documento de publicación de patente alemana DT 22 53 063 se mencionan productos de apresto (acabado) textil, que contienen un copolímero de un ácido dicarboxílico

dibásico y un alquilen- o cicloalquilenpoliglicol y eventualmente un alquilen- o cicloalquilenglicol. Los polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno), en los que las unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares de 750 a 5000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de poli(óxido de etileno) se sitúa entre 50:50 y 90:10, y su utilización en detergentes se han descrito en la patente alemana DE 28 57 292. Los polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno) que tienen un peso molecular de 15000 a 50 000, cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares de 1000 a 10000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de poli(óxido de etileno) se sitúa entre 2:1 y 6:1, pueden utilizarse en los detergentes según la patente alemana DE 33 24 258. La patente europea EP 066 944 se refiere a productos de tratamiento textil, que contienen un copoliéster de etilenglicol, polietilenglicol, ácido dicarboxílico aromático y ácido dicarboxílico aromático sulfonado en determinadas proporciones molares. Por la patente europea EP 185 427 se conocen poliésteres cerrados con grupos terminales metilo o etilo que tienen unidades tereftalato de etileno y/o de propileno y unidades tereftalato de poli(óxido de etileno) y detergentes, que contienen polímeros de este tipo que despegan la suciedad (soil release). La patente europea EP 241 984 se refiere a un poliéster, que además de los grupos óxido de etileno y las unidades ácido tereftálico contiene unidades etileno sustituido y unidades glicerina. Por la patente europea EP 241 985 se conocen poliésteres, que aparte de los grupos óxido de etileno y las unidades ácido tereftálico contienen además 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades glicerina y están cerrados con grupos terminales alquilo de C₁ a C₄. La patente europea EP 253 567 se refiere a polímeros que despegan la suciedad (soil release) que tienen un peso molecular de 900 a 9000 y están formados por tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno), cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares de 300 a 3000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de poli(óxido de etileno) se sitúa entre 0,6 y 0,95. Por la solicitud de patente europea EP 272 033 se conocen poliésteres con unidades poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de óxido de etileno), que por lo menos en parte están cerrados con grupos terminales que son restos alquilo o acilo C₁₋₄. En la patente europea EP 274 907 se describen poliésteres de despegado de suciedad (soil release) que contienen grupos tereftalato cerrados con grupos terminales sulfoetilo. En la solicitud de patente europea EP 357 280 se describe la obtención por sulfonación de los grupos terminales insaturados de los poliésteres de despegado de la suciedad (soil release), provistos de unidades tereftalato, alquilenglicol y poliglicol C₂₋₄. En la solicitud de patente alemana DE 26 55 551 se describe la reacción de estos poliésteres con polímeros provistos de grupos isocianato y la utilización de los polímeros resultantes contra la redeposición de la suciedad durante el lavado de fibras sintéticas. Por la patente alemana DE 28 46 984 se conocen detergentes que, como polímero capaz de despegar la suciedad, contienen un producto de reacción de un poliéster con un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales, que se obtiene a partir de un diisocianato y un macrodiol no iónico hidrófilo.

Los polímeros conocidos por el amplio estado de la técnica tienen el inconveniente de que en el caso de los textiles, que no están formados por poliéster o por lo menos no están formados de modo predominante por poliéster, no tienen eficacia o si la tienen es insuficiente. Una gran parte de los textiles actuales está formada por algodón o tejidos mezcla de algodón y poliéster, de modo que existe demanda de ingrediente activos más capaces de despegar la suciedad en especial en el caso de suciedades grasas sobre dichos textiles. Además, estos ingredientes activos capaces de despegar la suciedad tienen no solo que ser estables en presencia de los blanqueantes, que normalmente están presentes en los detergentes, sino también tienen que desplegar una eficacia especialmente buena en tales productos provistos de blanqueantes y, de modo ideal, deberían incluso mejorar la eficacia del blanqueante o por lo menos no mermarla.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que este objetivo se puede alcanzar con la utilización de determinados derivados de celulosa modificados con grupos carboxialquilo inferior.

Es objeto de la invención la utilización de un derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad, que puede obtenerse por alquilación y carboxilación de la celulosa, para intensificar la capacidad limpiadora de los detergentes durante el lavado de materiales textiles, que están formados por algodón o contienen algodón, dicho derivado de celulosa contiene en promedio de 0,4 a 2,7 grupos alquilo y de 0,001 a 0,3 grupos carboxialquilo por cada unidad de monómero anhidroglicosa.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de lavado de textiles, en el que se utiliza un detergente y un derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad en cuestión, que puede obtenerse por alquilación y carboxialquilación de la celulosa. Este procedimiento puede ejecutarse manualmente o con preferencia mediante una máquina lavadora doméstica convencional. Para ello es posible utilizar el detergente, que en especial contiene un blanqueante, y el derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad de modo simultáneo o sucesivo. La utilización simultánea puede realizarse con ventaja especial empleando un detergente, que contenga el derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad.

La acción intensificadora de la capacidad de lavado de los derivados de celulosa empleados según la invención es especialmente notoria cuando se utilizan de modo repetitivo, es decir, en especial para la eliminación de suciedades de los materiales textiles en cuestión, que ya se han lavado y/o tratado posteriormente en presencia del derivado de celulosa, antes de que quedaran manchados con la suciedad. En relación al tratamiento posterior hay que notar que el aspecto positivo mencionado puede conseguirse también con un procedimiento de lavado, en el que el material textil después del proceso de lavado propiamente dicho, que se realiza con un detergente que puede contener un

derivado de celulosa ya mencionado, pero que en este caso puede incluso no contenerlo, se pone en contacto con un producto de tratamiento final, por ejemplo en el contexto de un paso de suavizado, en el que se aplica un derivado de celulosa a utilizar según la invención. También cuando se actúa de este modo se obtiene en el siguiente proceso de lavado, incluso cuando se desee utilizar un detergente que no tenga el derivado de celulosa mencionado, el efecto intensificador de la capacidad de lavado de los derivados de celulosa empleados según la invención. Este es netamente superior al que puede obtenerse empleando un derivado de celulosa que tenga un grado de carboxialquilación más elevado.

Los derivados preferidos de celulosa son aquellos, que están alquilados con grupos de C₁ a C₁₀, en especial con grupo de C₁ a C₃ y además llevan grupos carboxialquilo de C₁ a C₁₀, en especial grupos carboxialquilo de C₁ a C₄ y con preferencia especial grupos carboxialquilo C₂ o C₃ (los números de C indicados se refieren exclusivamente al alquilo y no incluyen el átomo de C del grupo carboxi). Como es sabido, estos pueden obtenerse por reacción de la celulosa con los agentes alquilantes correspondientes, por ejemplo halogenuros de alquilo o sulfatos de alquilo, y posterior reacción con los ácidos halogenoalquilcarboxílicos correspondientes, por ejemplo el ácido cloroacético, el ácido 3-cloropropiónico y/o el ácido 4-clorobutanoico. En una forma preferida de ejecución de la invención, el derivado de celulosa contiene en promedio de 0,5 a 2,5, en especial de 1 a 2 grupos alquilo y de 0,002 a 0,2, en especial de 0,005 a 0,1 grupos carboxialquilo por cada unidad de monómero anhidroglicosa. El peso molecular promedio de los derivados de celulosa empleados según la invención se sitúa con preferencia entre 10000 D y 150000 D, en especial entre 40000 D y 120000 D y con preferencia especial entre 70000 D y 110000 D. La determinación del grado de polimerización o del peso molecular del derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad se basa en la determinación del índice de viscosidad límite de soluciones acuosas suficientemente diluidas, empleando un viscosímetro capilar de Ubbelohde (capilar 0c). Utilizando una constante [H. Staudinger y F. Reinecke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern", Liebigs Annalen der Chemie 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 puede calcular el grado de grado de polimerización y también el peso molecular correspondiente tomando en consideración los grados de sustitución (DS y MS).

Tal como se ha descrito, los derivados de celulosa empleados según la invención pueden obtenerse por un método sencillo y son inocuos en sentido ecológico y toxicológico. Conducen a un despegado significativamente mejor de las suciedades en especial grasas y cosméticas sobre algodón o sobre tejidos que contienen algodón que el que se consigue hasta el presente empleando los compuestos ya conocidos para este fin. Por otro lado, para el mismo poder de despegado de grasas se pueden ahorrar cantidades importantes de tensioactivos.

La utilización según la invención puede realizarse en el contexto de un proceso de lavado, de modo que el derivado de celulosa se añade a un baño que contiene detergente o con preferencia se incorpora el derivado de celulosa al baño como ingrediente de un detergente.

La utilización según la invención puede realizarse en el contexto de un proceso de tratamiento final de la colada, de modo que el derivado de celulosa se añade por separado al baño de suavizado, que se efectúa después del proceso de lavado realizado en especial con un detergente provisto de blanqueante, o bien se introduce como ingrediente del producto de tratamiento final de la colada, en especial de un suavizante. En este aspecto de la invención, el detergente mencionado puede contener eventualmente un derivado de celulosa a emplear según la invención, pero también es posible que no lo contenga.

Los detergentes, que contienen un derivado de celulosa a emplear según la invención o que pueden utilizarse junto con este en el procedimiento de la invención, pueden contener todos los demás ingredientes habituales de tales productos, que no interaccionen negativamente con el derivado de celulosa esencial según la invención. El derivado de celulosa se incorpora al detergente con preferencia en cantidades del 0,1 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 1 % en peso.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que estos derivados de celulosa, que tienen las propiedades antes descritas, influyen positivamente en la acción de otros ingredientes de determinados detergentes y productos de limpieza y que, viceversa, la acción del derivado de celulosa que despegar la suciedad y es activo en el algodón se intensifica adicionalmente con otros ingredientes activos determinados del detergente. Estos efectos aparecen en especial en el caso de los blanqueantes, de los ingredientes activos enzimáticos, en especial de las proteasas y lipasas, en el caso de las sustancias soporte (builder) inorgánicas y/u orgánicas solubles en agua, en especial en las basadas en hidratos de carbono oxidados o en policarboxilatos poliméricos, en el caso de tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato y sulfonato y en el caso de los inhibidores de transferencia de color, por ejemplo los polímeros o los copolímeros de vinilpirrolidona, vinilpiridina o vinilimidazol o de las correspondientes polibetaínas, por este motivo es preferido el uso por lo menos de uno de los ingredientes activos adicionales mencionados junto con los derivados de celulosa a emplear según la invención.

Un producto, que contiene un derivado de celulosa a emplear según la invención o que se emplea junto con este o que se emplea en el procedimiento de la invención, contiene con preferencia blanqueantes de base peroxigenada, en especial en cantidades del 5 % en peso al 70 % en peso, y eventualmente un activador de blanqueo, en especial

en cantidades del 2 % en peso al 10 % en peso. Los blanqueantes que se toman en consideración son con preferencia los compuestos peroxigenados empleados habitualmente en los detergentes, por ejemplo los ácidos percarboxílicos, por ejemplo el perácido dodecanodicarboxílico, el ácido ftaloilaminoperoxicaproico, el peróxido de hidrógeno, los perboratos alcalinos, que pueden estar presentes en forma tetra- o monohidratada, el percarbonato, el perpirofosfato y persulfato, que normalmente se presentan en forma de sales alcalinas, en especial en forma de sales sódicas. Los detergentes provistos del derivado de celulosa a emplear según la invención contienen estos blanqueantes con preferencia en cantidades de hasta el 25 % en peso, en especial hasta el 15 % en peso y con preferencia especial del 5 % en peso al 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto, utilizándose en especial el percarbonato. El componente eventualmente presente en los activadores de blanqueo abarca los compuestos N-acilados u O-acilados empleados habitualmente, por ejemplo alquilenodiaminas multiaciladas, en especial la tetraacetiletlenodiamina, glicolurilos acilados, en especial tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, también los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los ésteres de ácidos carboxílicos, en especial el isononanoil-fenolsulfonato sódico, y los derivados acilados de azúcares, en especial la pentaacetilglucosa, también los derivados nitrilo catiónicos, por ejemplo las sales de trimetilamonio del acetonitrilo. Como ya es sabido, los activadores de blanqueo pueden recurrirse con sustancias de forro o bien pueden granularse para evitar las interacciones con los compuestos perácidos durante el almacenaje, siendo especialmente preferida la tetraacetiletlenodiamina granulada con carboximetilcelulosa, que tiene un tamaño medio de grano de 0,01 mm a 0,8 mm, que puede fabricarse por ejemplo con arreglo al procedimiento descrito en la patente europea EP 37 026, la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina, que puede fabricarse con arreglo al procedimiento descrito en la patente alemana DD 255884 y/o el acetonitrilo de trialquilamonio especialmente preferido formulado (confeccionado) en forma de partículas con arreglo a los procedimientos descritos en las solicitudes de patente internacional WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 o WO 02/26927. Los detergentes contienen estos activadores de blanqueo con preferencia en cantidades de hasta el 8 % en peso, en especial del 2 % en peso al 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

En una forma preferida de ejecución, el producto (agente) de la invención, empleado según la invención o empleado en el procedimiento de la invención, contiene un tensioactivo no iónico elegido entre los poliglicósidos alquilgrasos, los polialcoxilatos alquilgrasos, en especial los etoxilatos y/o lo propoxilatos alquilgrasos, las polihidroxiamidas de ácidos grasos y/o los productos de etoxilación y/o de propoxilación de aminas alquilgrasas, los dioles vecinales, los ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o las amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, en especial en cantidades del 2 % en peso al 25 % en peso.

Otra forma de ejecución de estos productos incluye la presencia de un tensioactivo aniónico sintético del tipo sulfato y/o sulfonato, en especial los sulfatos de alquilgraso, los éteres sulfatos de alquilgraso, los ésteres de ácidos sulfograsos y/o las disales de ácidos sulfograsos, en especial en una cantidad del 2 % en peso al 25 % en peso. El tensioactivo aniónico se elige con preferencia entre los alquil- o alquenilsulfatos y/o los alquil- o alquenietersulfatos, en los que el grupo alquilo o alqueno tiene de 8 a 22 átomos de C, en especial de 12 a 18 átomos de C. Normalmente no se trata de sustancias individuales, sino de mezclas o porciones de sustancias. Entre ellas son preferidas aquellas, cuya porción de compuestos con restos de cadena larga de 16 a 18 átomos de C se sitúa en más del 20 % en peso.

Pertenecen a los tensioactivos no iónicos en cuestión los alcoxilatos, en especial los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes lineales de 10 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C, saturados, mono- o poliinsaturados, lineales o ramificados. El grado de alcoxilación de los alcoholes se sitúa por lo general entre 1 y 20, con preferencia entre 3 y 10. Pueden obtenerse como ya es sabido por reacción de los alcoholes correspondientes con los óxidos de alqueno correspondientes. Son idóneos en especial los derivados de alcoholes grasos, aunque para la síntesis de los alcoxilatos pueden utilizarse también sus isómeros de cadena ramificada, en especial los denominados oxoalcoholes. Pueden utilizarse por tanto los alcoxilatos, en especial los etoxilatos de alcoholes primarios con restos lineales, en especial con restos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo y sus mezclas. Pueden utilizarse además los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, los dioles vecinales y las amidas de ácidos carboxílicos, que, en lo relativo a sus restos alquilo, equivalen a los alcoholes mencionados. Se toman también en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/o de óxido de propileno en ésteres de alquilo de ácidos grasos, que pueden obtenerse con arreglo al procedimiento indicado en la solicitud de patente internacional WO 90/13533, así como las polihidroxiamidas de ácidos grasos, que pueden obtenerse con arreglo al procedimiento descrito en las patentes americanas US 1 985424, US 2 016 962 y US 2 703 798 y en la solicitud de patente internacional WO 92/06984. Los llamados alquilpoliglicósidos idóneos para la incorporación a los productos (agentes) de la invención son compuestos de la fórmula general $(G)_nOR^{12}$, en la que R^{12} significa un resto alquilo o alqueno de 8 a 22 átomos de C, G es una unidad glicosa y n es un número de 1 a 10. Estos compuestos y su obtención se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 y EP 362 671 o en la patente americana US 3 547 828. El componente glicósido $(G)_n$ es un oligómero o polímero de monómeros de aldosa o cetosa de origen natural, a los que pertenecen en especial la glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros formados por estos monómeros unidos mediante enlaces glicosídicos se caracterizan por el tipo de azúcar que contienen y también por su número, es decir, por el grado de oligomerización. El grado de oligomerización n adopta en general valores fraccionarios, dado que es una magnitud obtenida por análisis; se sitúa entre los valores de 1 a 10, los glicósidos empleados con

- preferencia tienen un valor n de 1,5, en especial entre 1,2 y 1,4. El módulo monomérico preferido es la glucosa, ya que se halla disponible sin problemas. El resto alquilo o alqueno R^{12} de los glicósidos procede también con preferencia de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, en especial de alcoholes grasos, aunque sus isómeros de cadena ramificada, en especial los llamados oxoalcoholes, también pueden utilizarse para la obtención de glicósidos utilizables. Pueden utilizarse, pues, en especial los alcoholes primarios que tengan restos octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo lineales y sus mezclas. Los alquilglicósidos especialmente preferidos contienen un resto de ácido graso de coco, es decir, mezclas formadas esencialmente por R^{12} = dodecilo y R^{12} = tetradecilo.
- El tensioactivo no iónico está presente en los productos (agentes), que contienen una sustancia activa "soil release" empleada según la invención, se emplea según la invención o se emplea en el procedimiento de la invención con preferencia en cantidades del 1 % en peso al 30 % en peso, en especial del 1 % en peso al 25 % en peso, las cantidades de la zona superior de estos intervalos se aplican con preferencia en los detergentes líquidos, mientras que en los detergentes divididos en partículas se aplican cantidades menores, por ejemplo hasta el 5 % en peso.
- Los productos pueden contener en su lugar o de modo adicional otros tensioactivos, con preferencia tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato o sulfonato, por ejemplo alquilbencenosulfonatos, en cantidades con preferencia no superiores al 20 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 18 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Como tensioactivos aniónicos sintéticos especialmente indicados para el uso en tales productos cabe mencionar los alquil- y/o alquenilsulfatos que tienen de 8 a 22 átomos de C, que llevan como contracatión un ion alcalino, amonio, o amonio sustituido por alquilo o hidroxialquilo. Son preferidos los derivados de alcoholes grasos que tienen en especial de 12 a 18 átomos de C y sus análogos de cadena ramificada, también llamados oxoalcoholes. Los alquil- y alquenilsulfatos pueden obtenerse como ya se sabido por reacción del correspondiente componente alcohol con un reactivo sulfatante habitual, en especial con trióxido de azufre o con el ácido clorosulfónico y posterior neutralización con bases alcalinas, amónicas o amónicas sustituidas por alquilo o por hidroxialquilo. Pertenecen también a los tensioactivos utilizables de tipo sulfato los productos de alcoxilación sulfatados de los alcoholes mencionados, también llamados etersulfatos. Estos etersulfatos contienen con preferencia de 2 a 30, en especial de 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. Pertenecen a los tensioactivos aniónicos apropiados de tipo sulfonato los α -sulfoésteres que pueden obtenerse por reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y posterior neutralización, en especial los productos de sulfonación derivados de ácidos grasos de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C y alcoholes lineales de 1 a 6 átomos de C, con preferencia de 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos resultantes de la saponificación formal de los mismos.
- Como ingredientes tensioactivos facultativos adicionales se toman en consideración los jabones, siendo apropiados los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales de los ácidos láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico, así como los jabones derivados de las mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo de los ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. Son preferidas en especial aquellas mezclas de jabones que contienen del 50% en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos C_{12} - C_{18} saturados y hasta el 50 % en peso de jabones de ácido oleico. Los jabones están presentes con preferencia en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso. Pero en especial en los productos líquidos, que contienen un polímero que puede utilizarse según la invención, pueden estar presentes también cantidades mayores de jabones, que por lo general pueden llegar hasta el 20 % en peso.
- Si se desea, los productos pueden contener también betaínas y/o tensioactivos catiónicos, que, si están presentes, se emplean con preferencia en cantidades del 0,5 % en peso al 7 % en peso. Entre ellos son especialmente preferidos los "esterquats" que se describen a continuación.
- En otra forma de ejecución, el producto contiene una sustancia soporte (builder) soluble en agua y/o insoluble en agua, elegido en especial entre los aluminosilicatos alcalinos, los silicatos alcalinos cristalinos que tiene un módulo superior a 1, los policarboxilatos monómeros, los policarboxilatos polímeros y sus mezclas, en especial en cantidades del 2,5 % en peso al 60 % en peso.
- El producto contiene con preferencia del 20 % en peso al 55 % en peso de sustancias soporte (builder) orgánicas y/o inorgánicas, solubles en agua y/o insolubles en agua. Pertenecen a las sustancias soporte (builder) orgánicas solubles en agua en especial las del grupo de los ácidos policarboxílicos, en especial el ácido cítrico y los ácidos de azúcar, así como los ácidos (poli)carboxílicos polímeros, en especial los policarboxilatos de la solicitud de patente internacional WO 93/16110 que pueden obtenerse por oxidación de polisacáridos, los ácidos acrílicos polímeros, los ácidos metacrílicos, los ácidos maleicos y los polímeros mixtos de los mismos, que pueden contener también incorporadas por polimerización pequeñas cantidades sustancias polimerizables sin grupos funcionales ácido carboxílico.
- El peso molecular relativo de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se sitúa en general entre 5000 y 200000, el de los copolímeros entre 2000 y 200000, con preferencia entre 50000 y 120000, referidos a los ácidos libres. Un copolímero especialmente preferido de ácido acrílico-ácido maleico tiene un peso molecular relativo de 50000 a 100000. Los compuestos idóneos, aunque menos preferidos, de este grupo son los copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico con éteres vinílicos, por ejemplo éteres de vinilmetilo, ésteres vinílicos, etileno, propi-

leno y estireno, en los que la porción del ácido es por lo menos del 50 % en peso. Como sustancias soporte (builder) orgánicas solubles en agua pueden utilizarse también terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos carboxílicos y/o sus sales así como, en calidad de tercer monómero, alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C_3-C_8 insaturado monoetilénico y con preferencia de un ácido monocarboxílico C_3-C_4 , en especial del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C_4-C_8 , siendo especialmente preferido el ácido maleico. La tercera unidad monomérica está formada en este caso por el alcohol vinílico y/o con preferencia un alcohol vinílico esterificado. Son especialmente preferidos los derivados de alcohol vinílico que son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo de ácidos carboxílicos C_1-C_4 , con alcohol vinílico. Los terpolímeros preferidos contienen en tal caso del 60 % en peso al 95 % en peso, en especial del 70 % en peso al 90 % en peso de ácido (met)acrílico o de (met)acrilato, con preferencia especial ácido acrílico o acrilato y ácido maleico o maleato así como del 5 % en peso al 40 % en peso, con preferencia del 10 % en peso al 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Son muy especialmente preferidos los terpolímeros, cuya proporción ponderal entre ácido (met)acrílico o (met)acrilato y ácido maleico o maleato se sitúa entre 1: 1 y 4: 1, con preferencia entre 2:1 y 3:1 y en especial 2:1 y 2,5:1. Las cantidades y las proporciones ponderales se refieren a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal puede ser también un derivado de un ácido alilsulfónico, que esté sustituido en posición 2 por un resto alquilo, con preferencia por un resto alquilo C_1-C_4 , o un resto aromático derivado del benceno o de derivados de benceno. Los terpolímeros preferidos contienen del 40 % en peso al 60 % en peso, en especial del 45 al 55 % en peso de ácido (met)acrílico o de (met)acrilato, con preferencia especial de ácido acrílico o de acrilato, del 10 % en peso al 30 % en peso, con preferencia del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido metalilsulfónico o de metalilsulfonato y como tercer monómero del 15 % en peso al 40 % en peso, con preferencia del 20 % en peso al 40 % en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser por ejemplo un mono-, di-, oligo- o polisacárido, siendo preferidos los mono-, di- u oligosacáridos, es especialmente preferida la sacarosa. Con el uso del tercer monómero se insertan en el polímero probablemente puntos de rotura nominales, que propician la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros pueden obtenerse en especial con arreglo a procedimientos que se han descrito en la patente alemana DE 42 21 381 y en la solicitud de patente alemana DE 43 00 772 y presentan en general un peso molecular relativo entre 1000 y 200000, con preferencia entre 200 y 50000 y en especial entre 3000 y 10000. Pueden utilizarse para ajustar los productos líquidos, con preferencia en forma de soluciones acuosas del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos mencionados se emplean por lo general en forma de sus sales solubles en agua, en especial en forma de sus sales alcalinas.

Las sustancias soporte (builder) orgánicas de este tipo están presentes con preferencia en cantidades de hasta el 40 % en peso, en especial hasta el 25 % en peso y con preferencia especial del 1 % en peso al 5 % en peso. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se emplean con preferencia en los productos pastosos o líquidos, en especial acuosos.

Como materiales soporte o portadores (builder) inorgánicos solubles en agua se toman en consideración en especial los alumosilicatos alcalinos, cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, con preferencia en una cantidad no superior al 40 % en peso y en agentes líquidos en especial en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre ellos son preferidos los alumosilicatos sódicos cristalinos en una calidad para lavado de ropa, en especial la zeolita NaA y eventualmente NaX. Las cantidades próximas a los límites superiores mencionados se emplean con preferencia en los agentes sólidos, divididos en partículas. Los alumosilicatos no presentan en especial partículas de tamaño superior a 30 μm y están formados con preferencia por lo menos en un 80 % en peso por partículas de un tamaño inferior a 10 μm . Su capacidad de fijación del calcio, que puede determinarse con arreglo a la patente alemana DE 24 12 837, se sitúa normalmente en el intervalo comprendido entre 100 y 200 mg de CaO por gramo. Los sustitutos o sustitutos parciales apropiados del alumosilicato antes mencionado son los silicatos alcalinos cristalinos, que pueden presentarse solos o en forma de mezclas con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden utilizarse en los agentes de la invención en calidad de materiales de soporte (builder) tienen con preferencia una relación molar entre el óxido alcalino y el SiO_2 inferior 0,95, en especial de 1:1,1 a 1:12 y pueden presentarse en forma cristalina o amorfa. Son silicatos alcalinos preferidos los silicatos sódicos, en especial los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Estos silicatos alcalinos amorfos son productos comerciales que se suministran por ejemplo con el nombre de Portil[®]. Los que tienen una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,9 a 1:2,8 pueden obtenerse con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP 0 425 427. Como silicatos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en forma de mezcla con silicatos amorfos, se emplean con preferencia los silicatos laminares de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que x, también llamado módulo, es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, e "y" es un número de 0 a 33, aunque los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4. Los silicatos laminares cristalinos de esta fórmula general se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Los silicatos laminares cristalinos preferidos son aquellos, en los que x de la anterior fórmula general adopta un valor de 2 ó 3. Son preferidos en especial no solo los disilicatos sódicos β sino también los δ ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), dichos disilicatos sódicos β pueden obtenerse por ejemplo con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. Los silicatos sódicos δ tienen un módulo de 1,9 a 3,2 y pueden obtenerse con arreglo a las solicitudes de patente japonesa JP 04/238 809 ó JP 04/260 610. Pueden utilizarse también en los agentes de la invención los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, de la anterior fórmula general, en la que x es un número de 1,9 a 2,1,

que pueden fabricarse a partir de los silicatos alcalinos amorfos por el método descrito en las solicitudes de patente europea EP 0 548 599, EP 0 502 325 y EP 0 452 428. En otra forma preferida de ejecución de los agentes de la invención se emplea un silicato laminar sódico cristalino, que tiene un módulo de 2 a 3, que puede fabricarse por el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 436 835 a partir de arena y carbonato sódico (sosa). En otra forma preferida de ejecución de los agentes (productos) de la invención se utilizan silicatos sódicos cristalinos de un módulo comprendido entre 1,9 y 3,5, que pueden obtenerse por el procedimiento descrito en la patente europeas EP 0 164 552 y/o en la solicitud de patente europea EP 0 294 753, que contienen un derivado de celulosa empleado según la invención. Su contenido de silicatos alcalinos se sitúa con preferencia entre el 1 % en peso y el 50 % en peso y en especial entre el 5 % en peso y el 35 % en peso, porcentajes referidos a la sustancia activa anhidra. La proporción ponderal entre el aluminosilicato y el silicato, referido en cada caso a las sustancias activas anhidras, se sitúa entonces con preferencia entre 4:1 y 10:1. En los productos, que contienen silicatos alcalinos no solo amorfos, sino también cristalinos, la proporción ponderal entre el silicato alcalino amorfo y el silicato alcalino cristalino se situará con preferencia entre 1:2 y 2:1 y en especial entre 1:1 y 2:1.

Además de las sustancias soporte (builder) inorgánicas mencionadas, los productos, que contienen el derivado de celulosa a emplear según la invención, podrán contener otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua junto con dicho derivado o bien podrán utilizarse en el procedimiento de la invención.

En este contexto son apropiados los carbonatos alcalinos, los hidrogenocarbonatos alcalinos y los sulfatos alcalinos así como sus mezclas. Este material inorgánico adicional puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso.

Los productos (agentes) pueden contener además otros ingredientes habituales en los detergentes y productos de limpieza. Pertenecen a estos ingredientes facultativos en especial las enzimas, los estabilizadores enzimáticos, los secuestrantes de metales pesados, por ejemplo los ácidos aminopolicarboxílicos, los ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, los ácidos polifosfónicos y/o los ácidos aminopolifosfónicos, los inhibidores de espumación, por ejemplo los organopolisiloxanos o las parafinas, los disolventes y los blanqueantes ópticos, por ejemplo los derivados del ácido estilbenodisulfónico. Los productos (agentes), que contienen un derivado de celulosa empleado según la invención, contendrán con preferencia hasta un 1 % en peso, en especial del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso de blanqueantes ópticos, en especial compuestos del grupo del ácido 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno-2,2'-disulfónico sustituido, hasta el 5 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 2 % en peso de secuestrantes de metales pesados, en especial de ácidos aminoalquilenofosfónicos y sus sales y hasta un 2 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 1 % en peso de inhibidores de espumación, los porcentajes se refieren en cada caso al peso total del producto.

Aparte del agua, los disolventes, que pueden utilizarse en especial en los productos líquidos, son con preferencia aquellos que son miscibles en agua. Pertenecen a ellos los alcoholes inferiores, por ejemplo el etanol, propanol, isopropanol y los isómeros del butanol, la glicerina, los glicoles inferiores, por ejemplo el etilen- y el propilenglicol, y los éteres derivados de los grupos de compuestos mencionados. En los productos líquidos de este tipo, los derivados de celulosa empleados según la invención están presentes por lo general disueltos o en suspensión.

Las enzimas eventualmente presentes se elige con preferencia entre el grupo formado por las proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, hemicelulasas, oxidasas, peroxidasas o mezclas de las mismas. Se toma en consideración la proteasa obtenida de microorganismos, por ejemplo bacterias u hongos. Como ya es sabido, puede obtenerse por procesos de fermentación de microorganismos idóneos, que se han descrito por ejemplo en los documentos de publicación de patente alemana DE 19 40 488, DE 20 44161, DE 21 01 803 y DE 21 21 397, las patentes americanas US 3 623 957 y US 4 264 738, la solicitud de patente europea EP 006 638 y la solicitud de patente internacional WO 91/02792. Las proteasas son productos comerciales que se suministran por ejemplo con los nombres de BLAP[®], Savinase[®], Esperase[®], Maxatase[®], Optimase[®], Alcalase[®], Durazym[®] o Maxapem[®]. La lipasa utilizable puede obtenerse de la *Humicola lanuginosa*, por ejemplo del modo descrito en las solicitudes de patente europea EP 258 068, EP 305 216 y EP 341 947, de especies de bacilos, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/16422 o en la solicitud de patente europea EP 384 717, de especies de *Pseudomonas*, por ejemplo del modo descrito en las solicitudes de patente europea EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214761, EP 218272 o EP 204 284 o en la solicitud de patente internacional WO 90/10695, de especies de fusario, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 130 064, de especies de *Rhizopus*, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 117 553 o de especies de *Aspergillus*, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 167 309. Son lipasas idóneas por ejemplo las que se suministran con los nombres comerciales de Lipolase[®], Lipozym[®], Lipomax[®], Lipex[®], Amano[®]-Lipase, Toyo-Jozo[®]-Lipase, Meito[®]-Lipase y Diosynth[®]-Lipase. Son amilasas idóneas por ejemplo las que se suministran con los nombres comerciales de Maxamyl[®], Termamyl[®], Duramyl[®] y Purafect[®] OxAm. La celulasa utilizable puede ser una enzima obtenida de bacterias u hongos, cuyo pH óptimo de actividad se sitúa entre el intervalo ligeramente ácido y ligeramente básico, entre 6 y 9,5. Estas celulasas ya son conocidas por los documentos de publicación de patente alemana DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 o las solicitudes de patente europea EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 y EP 339 550 y las solicitudes de patente inter-

nacional WO 95/02675 y WO 97/14804 y se suministran con los nombres comerciales de Celluzyme[®], Carezyme[®] y Ecostone[®].

5 Entre los estabilizadores enzimáticos habituales, eventualmente presentes en especial en los productos líquidos, se encuentran los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di-, trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos inferiores, por ejemplo los conocidos por ejemplo por las solicitudes de patente europea EP 376 705 y EP 378 261, el ácido bórico o los boratos alcalinos, las combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, conocidas por ejemplo por la solicitud de patente europea EP 451 921, los ésteres de ácido bórico, por ejemplo los conocidos por la solicitud de patente internacional WO 93/11215 o por la solicitud de patente europea EP 511 456, los derivados de ácido bórico, por ejemplo los conocidos por la solicitud de patente europea EP 583 536, las sales cálcicas, por ejemplo la combinación de Ca-ácido fórmico conocida por la patente europea EP 28 865, las sales magnésicas, por ejemplo las conocidas por la solicitud de patente europea EP 378 262 y/o los reductores azufrados, por ejemplo los conocidos por las solicitudes de patente europea EP 080 748 o EP 080 223.

15 Pertencen a los inhibidores apropiados de espumación los jabones de cadena larga, en especial los jabones de ácido behénico, las amidas de ácidos grasos, las parafinas, las ceras, las ceras microcristalinas, los organopolisiloxanos y sus mezclas, que además pueden contener ácido silícico microfino, eventualmente silanizado o hidrofugado de otras maneras. Para el uso en los productos divididos en partículas, dichos inhibidores de espumación suelen estar fijados con preferencia sobre sustancias soporte granuladas, solubles en agua, descritas por ejemplo en la publicación de patente alemana DE 34 36 194, en las solicitudes de patente europea EP 262 588, EP 301 414, EP 20 309 931 o en la patente europea EP 150 386.

En una forma preferida de ejecución, el producto, al que se incorpora el derivado de celulosa a emplear según la invención, está dividido en partículas y contiene hasta el 25 % en peso, en especial del 5 % en peso al 20 % en peso de blanqueantes, en especial un percarbonato alcalino, hasta el 15 % en peso, en especial del 1 % en peso al 10 % en peso de un activador de blanqueo, del 20 % en peso al 55 % en peso de sustancias soporte (builder) inorgánicas, hasta el 10 % en peso, en especial del 2 % en peso al 8 % en peso de sustancias soporte orgánicas solubles en agua, del 10 % en peso al 25 % en peso de un tensioactivo aniónico sintético, del 1 % en peso al 5 % en peso de un tensioactivo no iónico y hasta el 25 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 25 % en peso de sales inorgánicas, en especial de carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino.

En otra forma preferida de ejecución, el producto, al que se incorpora el derivado de celulosa a emplear según la invención, es líquido y contiene del 10 % en peso al 25 % en peso, en especial del 12 % en peso al 22,5 % en peso de un tensioactivo no iónico, del 2 % en peso al 10 % en peso, en especial del 2,5 % en peso al 8 % en peso de un tensioactivo aniónico sintético, del 3 % en peso al 15 % en peso, en especial del 4,5 % en peso al 12,5 % en peso de jabón, del 0,5 % en peso al 5 % en peso, en especial del 1 % en peso al 4 % en peso de una sustancia soporte (builder) orgánica, en especial un policarboxilato, por ejemplo citrato, hasta el 1,5 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 1 % en peso de un secuestrante de metales pesados, por ejemplo un fosfonato, y además de la enzima eventualmente presente, un estabilizador enzimático, un colorante y/o una fragancia, contiene agua y/o un disolvente miscible con agua.

Es también posible la utilización de una combinación de los derivados de celulosa capaces de despegar la suciedad y activos en el algodón con un polímero, formado por un ácido dicarboxílico y un diol eventualmente polímero, capaz de despegar la suciedad y activo en el poliéster, para intensificar la capacidad limpiadora de los detergentes provistos de blanqueantes durante el proceso de lavado de materiales textiles. También en el contexto de los productos de la invención y del procedimiento de la invención son posibles las combinaciones de dichos derivados de celulosa capaces de despegar la suciedad y activos en el algodón con un polímero capaz de despegar la suciedad y activo en el poliéster.

50 Pertencen a los polímeros capaces de despegar la suciedad, ya conocidos por ser activos en el poliéster y que pueden utilizarse adicionalmente con los derivados de celulosa esenciales de esta invención, los copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico, ácido ftálico o ácido tereftálico, con dioles, por ejemplo con etilenglicol o propilenglicol, o con polidíoles, por ejemplo con polietilenglicol o polipropilenglicol. Pertencen a los poliésteres, capaces de despegar la suciedad y que se utilizan con preferencia, aquellos que pueden obtenerse formalmente por esterificación de dos unidades monómeras, el primer monómero es un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero es un diol HO-(CHR¹¹-)_aOH, que puede presentarse también en forma de diol polímero H-(O-(CHR¹¹-)_a)_bOH. Ph significa un resto o-, m- o p-fenileno, que puede llevar de 1 a 4 sustituyentes elegidos entre restos alquilo de 1 a 22 átomos de C, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo y sus mezclas, R¹¹ significa hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 22 átomos de C y sus mezclas, "a" es un número de 2 a 6 y b es un número de 1 a 300. En los poliésteres así obtenidos están presentes no solo unidades de diol monómero -O-(CHR¹¹-)_aO-, sino también unidades de diol polímero -(O-(CHR¹¹-)_a)_bO-. La proporción molar entre las unidades de diol monómero y las unidades de diol polímero se sitúa con preferencia entre 100:1 y 1:100, en especial entre 10:1 y 1:10. En las unidades de diol polímero, el grado de polimerización b se sitúa con preferencia entre 4 y 200, en especial entre 12 y 140. El peso molecular, o el peso molecular promedio o el máximo de la distribución de pesos moleculares de los poliésteres

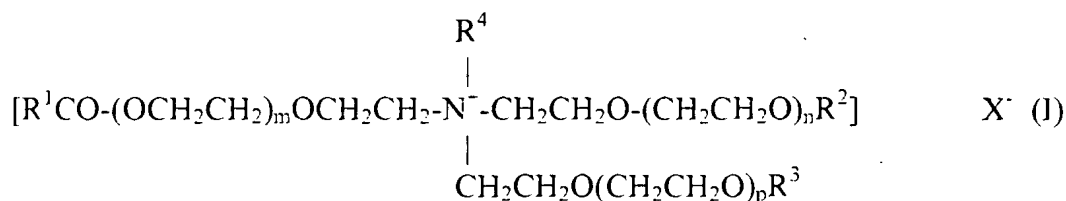
preferidos capaces de despegar la suciedad se sitúa entre 250 y 100 000, en especial entre 500 y 50 000. El ácido basado en el resto Ph se elige con preferencia entre el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, del ácido sulfoisoftálico y del ácido sulfotereftálico y sus mezclas. En el supuesto de que los grupos ácido no formen parte del enlace éster del polímero, entonces estarán con preferencia en forma de sal, en especial de sal alcalina o amónica. Entre ellas son especialmente preferidas las sales sódicas y potásicas. Si se desea, en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH pueden estar presentes en el poliéster capaz de despegar la suciedad pequeñas porciones, en especial no superiores al 10 % molar referido a la cantidad del Ph del significado anterior, de otros ácidos, que tengan por lo menos dos grupos carboxilo. Pertenecen a ellos por ejemplo los ácidos alquilen- y alquilenodicarboxílicos, como son el ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico. Pertenecen a los dioles HO-(CHR¹¹)_aOH preferidos aquellos, en los que R¹¹ significa hidrógeno y "a" es un número de 2 a 6 y aquellos, en los que "a" tiene el valor 2 y R¹¹ se elige entre hidrógeno y los restos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de C, en especial de 1 a 3. Entre los dioles mencionados en último lugar son especialmente preferidos los de la fórmula HOCH₂-CHR¹¹-OH, en la que R¹¹ tiene el significado definido antes. Son ejemplos de componentes diol el 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 dioles polímeros es especialmente preferido el polietilenglicol de un peso molecular medio comprendido entre 1000 y 6000.

Si se desea, los poliésteres de la composición descrita previamente pueden estar cerrados con grupos terminales, tomándose en consideración como grupos terminales los grupos alquilo de 1 a 22 átomos de C y los ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales unidos mediante un enlace éster pueden basarse en ácidos alquil-, alquencil- y arilmonocarboxílicos de 5 a 32 átomos de C, en especial de 5 a 18 átomos de C. Pertenecen a ellos el ácido valerianoico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecenoico, ácido láurico, ácido lauroleínico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristolénico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselinico, ácido petroselaidínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido aráquico, ácido gadolénico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, ácido brasídico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido melísico, ácido benzoico, que puede llevar de 1 a 5 sustituyentes que totalizan hasta 25 átomos de C, en especial de 1 a 12 átomos de C, por ejemplo el ácido tert-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden basarse también en ácido hidroximonocarboxílicos de 5 a 22 átomos de C, a los que pertenecen por ejemplo el ácido hidroxivalerianoico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, sus productos de hidrogenación, el ácido hidroxiesteárico así como el ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden a su vez estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo o de su grupo carboxilo y, de este modo, estar presentes varias veces en un grupo terminal. El número de unidades ácido hidroximonocarboxílico por grupo final, es decir, el grado de oligomerización, se situará entre 1 y 50, en especial entre 1 y 10. En una forma preferida de ejecución de la invención se emplean polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno), en los que las unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares de 750 a 5000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de poli(óxido de etileno) se sitúa entre 50:50 y 90:10, en combinación con los derivados de celulosa.

Los polímeros capaces de despegar la suciedad son con preferencia solubles en agua, entendiéndose por el término "soluble en agua" una solubilidad por lo menos de 0,01 g, con preferencia por lo menos de 0,1 g de polímero por litro de agua a temperatura ambiente y un pH de 8. Pero, los polímeros empleados con preferencia tienen en estas condiciones una solubilidad por lo menos de 1 g por litro, en especial por lo menos de 10 g por litro.

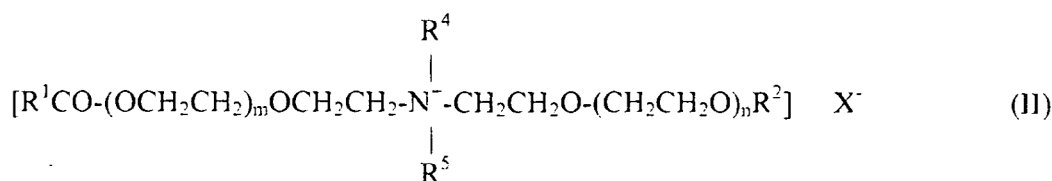
Los productos preferidos de tratamiento final de la colada, que contienen un derivado de celulosa a emplear según la invención, contendrán como sustancia activa suavizante un compuesto llamado "esterquat", es decir, un éster cuaternario de ácido carboxílico y aminoalcohol. Se trata de compuestos ya conocidos, que pueden obtenerse por métodos específicos de la química orgánica sintética. En este contexto se remite a la solicitud de patente internacional WO 91/01295, según el cual se esterifica parcialmente la trietanolamina con ácidos grasos en presencia de ácido hipofosforoso, se hace burbujear aire a su través y a continuación se cuaterniza con sulfato de dimetilo o con óxido de etileno. Por la patente alemana DE 43 08 794 se conoce además un procedimiento para la obtención de esterquats sólidos, en el que se realiza la cuaternización de los ésteres de trietanolamina en presencia de dispersadores apropiado, con preferencia alcoholes grasos. Se encontrarán informaciones generales sobre este tema por ejemplo en R. Puchta y col., en Tens. Surf. Det. 30, 186, 1993; M. Brock, en Tens. Surf. Det. 30, 394, 1993; R. Lagerman y col., en J. Am. Oil Chem. Soc. 71, 97, 1994 y en I. Shapiro, en Cosm. Toil. 109, 77, 1994.

Los esterquats preferidos en los productos son sales ésteres de trietanolamina de ácidos grasos cuaternizadas, que se ajustan a la fórmula (I),



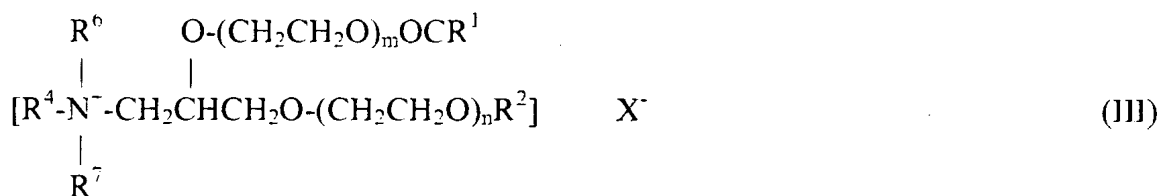
5 en la que R^1CO significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 con independencia entre sí significan hidrógeno o R^1CO , R^4 significa un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$, m , n y p en suma significan el número 0 o números de 1 a 12, q significa un número de 1 a 12 y X significa un anión que equilibra la carga, por ejemplo un halogenuro, un alquilsulfato o un alquifosfato. Son ejemplos típicos de esterquats, que pueden utilizarse en el sentido de la invención, los productos basados en el ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido aráquico, ácido behénico y ácido erúxico, así como sus mezclas industriales (técnicas), que se forman por ejemplo durante la disociación a presión de grasas y aceites naturales. Se emplean con preferencia los ácidos grasos de coco $\text{C}_{12/18}$ técnicos, en especial los ácidos grasos de palma o de sebo $\text{C}_{16/18}$ parcialmente hidrogenados y los ácidos grasos $\text{C}_{16/18}$ ricos en ácido elaidínico. Para la obtención de los ésteres cuaternizados pueden utilizarse los ácidos grasos y la trietanolamina por lo general en una proporción molar de 1,1:1 a 3:1. En lo referente a las propiedades técnicas de aplicación de los esterquats ha demostrado ser especialmente ventajosa una proporción de uso de 1,2:1 a 2,2:1, con preferencia de 1,5:1 a 1,9:1. Los esterquats empleados con preferencia son mezclas técnicas de mono-, di- y triésteres, que tienen un grado de esterificación medio de 1,5 a 1,9 y se derivan de los ácidos grasos de sebo o de palma $\text{C}_{16/18}$ industriales (índice de yodo de 0 a 40). Las sales ésteres de trietanolamina de ácidos grasos cuaternizadas de la fórmula (I), en la que en la que R^1CO significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de carbono, R^2 significa R^1CO y R^3 significa hidrógeno, R^4 significa un resto metilo, m , n y p significan el número 0 y X significa metilsulfato, han demostrado ser especialmente ventajosas.

Además de las sales ésteres de trietanolamina de ácidos carboxílicos cuaternizadas se toman también en consideración como esterquats las sales ésteres de ácidos dicarboxílicos de las dietanolalquilaminas de la fórmula (II),



25 en la que R^1CO significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de carbono, R^2 significa hidrógeno o R^1CO , R^4 y R^5 con independencia entre sí significan restos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma significan el número 0 o números de 1 a 12 y X significa un anión que equilibra la carga, por ejemplo un halogenuro, un alquilsulfato o un alquifosfato.

Finalmente, otro grupo de esterquats apropiados es el formado por las sales ésteres cuaternizadas de ácidos carboxílicos con las 1,2-dihidroxipropildialquilaminas de la fórmula (III),



35 en la que R^1CO significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de carbono, R^2 significa hidrógeno o R^1CO , R^4 , R^6 y R^7 con independencia entre sí significan restos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma significan el número 0 o números de 1 a 12 y X significa un anión que equilibra la carga, por ejemplo un halogenuro, un alquilsulfato o un alquifosfato.

45 En lo relativo a la elección de los ácidos grasos preferidos y del grado de esterificación óptimo rigen los datos mencionados a título ilustrativo para la fórmula (I), que se aplican en el mismo sentido a los esterquats de las fórmulas (II) y (III). Normalmente los esterquats son productos comerciales que se suministran en forma de soluciones alcohólicas.

licas del 50 al 90 por ciento en peso, que pueden diluirse con agua sin problema, siendo los disolventes alcohólicos habituales el etanol, el propanol y el isopropanol.

5 Los esterquats se emplean con preferencia en cantidades del 5 % en peso al 25 % en peso, en especial del 8 % en peso al 20 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al producto empleado para el tratamiento de la colada. Si se desea, los productos para el tratamiento de la colada empleados según la invención pueden contener además los ingredientes detergentes mencionados previamente, en el supuesto de que no interaccionen de modo imprevisiblemente negativo con el esterquat. Tal producto será con preferencia un producto líquido acuoso.

10 Ejemplos

Ejemplo 1

Por simple mezclado de los ingredientes se fabrica un detergente líquido (V1) que contiene:

15	ABS	10 % en peso
	FAEOS	5 % en peso
	C _{12/14} 7 EO	10 % en peso
	ácidos grasos C _{12/18}	5 % en peso
20	glicerina	5 % en peso
	citrato Na	3 % en peso
	proteasa/amilasa/celulasa	1 % en peso
	Tinopal® DMS-X ^{a)}	0,2 % en peso
25	agua, hasta completar el	100 % en peso

a) blanqueante óptico, fabricante: Ciba

30 y detergentes, que por lo demás tienen la misma composición y reduciendo la cantidad de agua se fabrican con un 1 % en peso de metil-carboxipropilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,90 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,01 (W1), con un 1 % en peso de metil-carboxietilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,90 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,09 (W2) o con un 1 % en peso de metil-carboxietilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,56 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,03 (W2). Los éteres de celulosa empleados se obtienen por reacción de la celulosa con clorometano y después con el ácido cloroalcanoico correspondiente. Sus pesos moleculares se sitúan en torno a 78000 D. Los tejidos de algodón se tratan del modo siguiente:

lavadora: Miele W 918 Novotronic®
 capacidad lavado primario: programa normal de lavado
 temperatura del agua: 40°C
 40 volumen del baño: 15 l
 dureza del agua: 16°dH
 colada cargada: 3,5 kg de ropa limpia
 determinación: 3 veces

45 Los tejidos sin suciedad se lavan tres veces con el detergente a probar en cada caso en las condiciones recién indicadas y se secan después de cada lavado. Después del lavado previo triple se ensucian los tejidos manualmente con las siguientes suciedades estándar:

50 0,10 g de barra de labios
 0,10 g de betún negro para calzado

Los tejidos sucios se miden con un aparato Minolta® CR 200 y después se dejan en reposo a t.amb. durante 7 días. Después se grapan los tejidos sucios sobre toallas y se lavan en las condiciones indicadas previamente.

55 Se secan los tejidos y se miden de nuevo con un aparato Minolta CR 200. Se obtienen los siguientes resultados de lavado (valores dde):

Tabla 1

	barra de labios	betún negro para calzado
V1	65,1	51,0
W1	77,6	57,6

W2	77,4	57,2
W3	72,9	54,2

Se observa que los detergentes, que llevan el derivado de celulosa a emplear según la invención (W1, W2 y W3), tienen una capacidad de lavado mucho mejor que el producto que no lo lleva (V1).

5 Ejemplo 2

Del modo descrito en el ejemplo 1 se realizan pruebas de lavado, en las que se emplea ahora un detergente dividido en partículas V2, que contiene:

10	ABS	11 % en peso
	C _{13/15} 7 EO	3 % en peso
	carbonato sódico	20 % en peso
	hidrogenocarbonato sódico	5 % en peso
15	sulfato sódico	25 % en peso
	silicato sódico	5 % en peso
	percarbonato sódico	13 % en peso
	TAED	5 % en peso
	poliacrilato Na	4,5 % en peso
20	enzima ^{a)}	3,5 % en peso
	agua, hasta completar el	100 % en peso

a) combinación granulada de proteasa, amilasa y celulasa,

25 y detergentes, que por lo demás tienen la misma composición y reduciendo la cantidad de sulfato sódico se fabrican con un 1 % en peso de metil-carboxipropilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,90 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,01 (W4), con un 1 % en peso de metil-carboxietilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,90 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,09 (W5) o con un 1 % en peso de metil-carboxietilcelulosa con un grado medio de metilación de 1,56 y con un grado medio de carboxialquilación de 0,03 (W6). Se obtienen los siguientes resultados de lavado (valores dde):

Tabla 2

	barra de labios	betún negro para calzado
V2	59,4	46,9
W4	74,2	54,4
W5	75,0	52,3
W6	75,4	52,7

35 También aquí se observa que los detergentes, que llevan el derivado de celulosa a emplear según la invención (W4, W5 y W6), tienen una capacidad de lavado mucho mejor que el producto que no lo lleva (V2).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad, obtenido por alquilación y carboxialquilación de la celulosa, para intensificar la potencia limpiadora de los detergentes durante el lavado de materiales textiles, formados por algodón o que contienen algodón, dicho derivado de celulosa contiene en promedio de 0,4 a 2,7 grupos alquilo y de 0,001 a 0,3 grupos carboxialquilo por cada unidad de monómero anhidroglicosa.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales textiles ya se han lavado previamente y/o se han tratado en presencia del derivado de celulosa, antes de mancharse con la suciedad.
- 15 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de celulosa se emplea en combinación con un polímero capaz de despegar la suciedad, activo en poliéster, formado por un ácido dicarboxílico y un diol eventualmente polimérico.
- 20 4. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el derivado de celulosa está alquilado con grupos de C₁ a C₁₀, en especial con grupos de C₁ a C₄ y lleva además grupos carboxialquilo de C₁ a C₁₀, en especial grupos carboxialquilo de C₁ a C₄.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el derivado de celulosa contiene en promedio de 0,5 a 2,5 grupos alquilo, en especial 1 ó 2 y de 0,002 a 0,2 grupos carboxialquilo, en especial de 0,005 a 0,1 por cada unidad de monómero anhidroglicosa.
- 30 6. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el peso molecular medio del derivado de celulosa se sitúa entre 10000 D y 150000 D, en especial entre 40000 D y 120000 D y con preferencia especial entre 70000 D y 110000 D.
- 35 7. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque en el detergentes contiene del 5 % en peso al 70 % en peso de blanqueante de base peroxigenada y eventualmente un activador de blanqueo, en especial en cantidades comprendidas entre el 2 % en peso y el 10 % en peso.
- 40 8. Procedimiento de lavado de materiales textiles, formados por algodón o que contienen algodón, en el que se emplea un detergente y un derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad, que se obtiene por alquilación y carboxialquilación de la celulosa, dicho derivado de celulosa contiene en promedio de 0,4 a 2,7 grupos alquilo y de 0,001 a 0,3 grupos carboxialquilo por cada unidad de monómero anhidroglicosa.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el material textil después del proceso de lavado propiamente dicho, que se realiza con un detergente provisto en especial de blanqueante, se pone en contacto con un producto de tratamiento final, que contiene el derivado de celulosa.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se emplea un producto de tratamiento final de la colada, que contiene el derivado de celulosa capaz de despegar la suciedad y un esterquat.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el producto contiene el esterquat en cantidades del 5 % en peso al 25 % en peso, en especial del 8 % en peso al 20 % en peso.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 8 a 11, caracterizado porque el producto contiene el derivado de celulosa en cantidades del 0,1 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 1 % en peso.