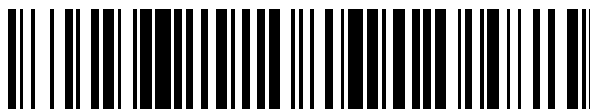


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 041**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2009 E 09745511 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2276824**

54 Título: **Aditivos para composiciones detergentes**

30 Prioridad:

15.05.2008 DE 102008023803

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.03.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**MORSCHHÄUSER, ROMAN;
LANG, FRANK-PETER;
LABORDA, STEVE;
BORCHERS, GEORG;
SEEBACH, MICHAEL y
GEBHARD, SVEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 452 041 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

Aditivos para composiciones detergentes

El invento se refiere a unos aditivos para agentes de lavado y limpieza en forma de unos poliésteres que están en una forma sólida, capaz de corrimiento, que contiene unas unidades estructurales constituidas a base (del éster dimetílico) del ácido tereftálico, de etilenglicol, de poli(etilenglicoles) y, opcionalmente, de éteres monoalquílicos de poli(alquilenglicoles) y de propilenglicol así como unos monómeros polifuncionales que actúan reticulando. Estos poliésteres tienen de manera preferida una temperatura de fusión situada por encima de 40 °C, un factor de fluidez ff_c de >8 y un peso molecular M_p situado en el intervalo de 4.000 hasta 16.000.

Se conocen desde hace mucho tiempo unos poliésteres, preparados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido tereftálico o el ácido isoftálico, y de unos monómeros tomados del conjunto de los dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, un poli(alquilenglicol) y su utilización como "Soil Release Polymer (con el acrónimo SRP = polímero para el desprendimiento de la suciedad)" y se describen en numerosos documentos de patentes.

En el documento de patente de los EE.UU. US 3.893.929 se describen unos agentes en forma de un baño acuoso de carácter ácido para el apresto de tejidos de poliésteres con un SRP en la producción de materiales textiles, habiendo sido producidos los SRP's empleados a partir de un ácido dicarboxílico y de uno o varios poliglicoles, de manera preferida un PEG con unos pesos moleculares situados en el intervalo de 1.500 hasta 2.000.

En el documento de patente alemana DE 3324258 se describen unos polímeros a base de unidades de poli(tereftalato de etileno) y de poli(tereftalato de oxi-etileno) con un peso molecular de 15.000 hasta 50.000, estando situado el peso molecular de la unidad de poli(etilenglicol) (PEG) en el intervalo de 2.500 hasta 5.000, y allí se alaba su efecto de desprendimiento de la suciedad. La desventaja de estos polímeros para el desprendimiento de la suciedad (SRP's) se encuentra en el hecho de que éstos se adsorben no solamente sobre la superficie de los materiales textiles, sino también sobre partículas de color y de suciedad, que a su vez permanecen adheridas sobre el material textil.

En el documento US 3.962.152 se divulgan unos agentes de lavado que contienen unos SRP's con unos pesos moleculares de 40.000 hasta 50.000 constituidos a base de tereftalato de etileno y un poli(etilenglicol). Estos SRP's de alto peso molecular son poco solubles en agua, de manera tal que es insatisfactorio el efecto de desprendimiento de la suciedad sobre el material textil.

El documento US 4.702.857 reivindica unos poliésteres constituidos a base de etilenglicol, de 1,2-propilenglicol o de mezclas de los mismos, de un poli(etilenglicol) con por lo menos 10 unidades de glicol, que junto a su extremo está cerrado con un grupo alquilo de cadena corta, en particular con un grupo metilo, de un ácido dicarboxílico o respectivamente de un éster de ácido dicarboxílico y opcionalmente de sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 02/18474 se describen unos oligoésteres no iónicos capaces de fluir, que son líquidos a la temperatura ambiente, que están constituidos a base de las unidades de monómeros de un ácido dicarboxílico, un diol y un óxido de alquileo, y su utilización para la limpieza de superficies duras. Para las formulaciones sólidas estos oligoésteres son inapropiados por causa de su pegajosidad.

En el documento de patente europea EP 253 567 se divulgan unos SRP's constituidos a base del ácido tereftálico y de unos poli(etilenglicoles), cuyos pesos moleculares están situados en el intervalo de 900 a 9.000, estando situados en el intervalo de 300 a 3.000 los pesos moleculares de las unidades de poli(etilenglicoles) empleadas.

Estos tipos de poliésteres son desde líquidos hasta sólidos a modo de ceras, pero son pegajosos o tienen tendencia a desarrollar una pegajosidad durante el almacenamiento y son difíciles de manipular para formulaciones sólidas, capaces de corrimiento.

Por lo tanto, una misión fue la de poner a disposición unos poliésteres con muy buenos efectos de desprendimiento de la suciedad, que al mismo tiempo sean sólidos, estables frente a la hidrólisis y no pegajosos. Éstos deben de ser compatibles con las sustancias aditivas y auxiliares que son habituales en agentes de lavado y limpieza y pueden ser incorporados con facilidad en formulaciones sólidas. Ellos deben de ser bien dispersables en agua a unas temperaturas situadas por debajo de 60 °C y desarrollar plenamente su efecto en agentes de lavado y limpieza. Además de esto, ellos deben de ser confeccionables sin un alto gasto de energía en forma de granulados estables en almacenamiento.

Se encontró, de un modo sorprendente, que el problema planteado por esta misión se resuelve mediante los aditivos en forma de poliésteres, que se van a describir en lo sucesivo.

Son objeto del invento unos aditivos para agentes de lavado y limpieza obtenidos mediante una policondensación de

- a) un ácido dicarboxílico aromático y/o sus ésteres de alquilo de C_1 - C_4 ,
- b) etilenglicol,
- c) 1,2-propilenglicol,
- d) un poli(etilenglicol) con una masa molecular media $[M_n]$ de 5.000 hasta 8.000 g/mol,
- e) unos alquil de (C_1 - C_4)-poli(alquilenglicol)-éteres con una masa molecular media del poli(alquilenglicol)éter de 200 hasta 5.000 y

- f) un compuesto polimérico polifuncional, siendo las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a): de 0,1 hasta 4 moles para el componente b); de 0 hasta 4 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,5 moles para el componente d); de 0 hasta 0,5 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,25 moles para el componente f), y que están caracterizados por un peso molecular con un máximo de pico M_p de 6.000 hasta 14.000 g/mol.

Estos aditivos constituyen unos poli- u oligoésteres. Ellos son sólidos a unas temperaturas situadas por encima de 40 °C, no aparece ninguna pegajosidad al efectuar su almacenamiento durante varias semanas y ellos muestran un excelente efecto de desprendimiento de la suciedad. Estos poliésteres no iónicos pueden ser transformados en unos granulados que tienen una distribución deseada de los tamaños de granos.

- 10 Son preferidos los aditivos como más arriba se han definido, en los cuales las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a): son de 1,0 hasta 2,5 moles para el componente b); de 0 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,4 moles para el componente d); de 0 hasta 0,25 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,2 moles para el componente f).

- 15 Son especialmente preferidos unos aditivos en los cuales las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a): son de 1,0 hasta 2,5 moles para el componente b); de 0 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,3 moles para el componente d); de 0 hasta 0,2 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,1 moles para el componente f).

Son más especialmente preferidos unos aditivos, que están caracterizados por el hecho de que el componente a) es el ácido tereftálico y/o el éster dimetilico del ácido tereftálico.

- 20 Son asimismo especialmente preferidos unos aditivos, que están caracterizados porque el poli(etilenglicol) d) tiene una masa molecular media $[M_n]$ de 5.000 hasta 7.000, en particular de 5.000 hasta 6.000, de manera extraordinariamente preferida de 6.000.

Se prefieren los aditivos como más arriba se han definido que tienen un factor de fluidez ffc de más que 8, en particular de 10 hasta 30.

- 25 De manera preferida, estos aditivos tienen adicionalmente un punto de fusión (definido como el máximo de pico de una calorimetría de barrido diferencial) de por encima de 50 °C, en particular de por encima de 55 °C.

Tales aditivos como más arriba se han definido tienen, de manera adicional al factor de fluidez y al punto de fusión que precedentemente se han definido, un peso molecular con el máximo de pico M_p (procedente de una cromatografía de permeación a través de un gel GPC) de 6.000 hasta 14.000 g/mol, medido frente a un patrón de poli(etilenglicol) estrechamente distribuido.

- 30 Son asimismo preferidos unos aditivos, como más arriba se han definido, que están caracterizados porque los pesos moleculares M_p están situados en el intervalo de 6.500 hasta 13.000 g/mol, de manera preferida de 7.000 hasta 12.000 g/mol.

- 35 Como componente e) son preferidos unos poli[etilenglicol-propilenglicol]-monometil-éteres con unas masas moleculares medias $[M_n]$ de 100 a 2.000 g/mol y unos poli(etilenglicol)-monometil-éteres de la fórmula general $\text{CH}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$ con $n \geq 1$ hasta 99, de manera preferida con $n =$ de 1 hasta 20.

Son muy especialmente preferidos como componente e) unos poli(alquilenglicoles)-monoalquil-éteres de la fórmula general: $\text{CH}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$ con $n =$ de 2 hasta 10.

- 40 Junto a los poliésteres lineales, que resultan a partir de las unidades estructurales a), b), c), d) y e), son posibles en el sentido del invento también unas estructuras reticuladas o ramificadas de poliésteres. Esto se expresa por la presencia de un compuesto polifuncional f) que actúa reticulando.

Unos ejemplos preferidos de éste son ácido cíclico, ácido málico, ácido tartárico y ácido gálico, siendo especialmente preferido el ácido 2,2-dihidroximetil-propiónico.

- 45 De manera más aún preferida se emplean unos alcoholes plurivalentes tales como pentaeritritol, glicerol, sorbitol y trimetilolpropano o unos ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos plurivalentes tales como el ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico)), el ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), y de manera especialmente preferida el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesítico).

La ventaja de estos poliésteres se encuentra en el hecho de que ellos al realizar su almacenamiento a 0 °C hasta 40 °C permanecen capaces de corrimiento a lo largo de varios meses y no muestran una pegajosidad de ningún tipo. Además de esto, ellos son bien dispersables en agua.

- 50

La síntesis de los poliésteres conformes al invento se efectúa de acuerdo con un procedimiento de por sí conocido, en el que los componentes más arriba mencionados, mediando la adición de un catalizador, en primer lugar se calientan a una presión normal a unas temperaturas de 160 hasta aproximadamente 220 °C mediando utilización de una atmósfera inerte. Luego, los pesos moleculares necesarios se constituyen en vacío a unas temperaturas de 160 hasta aproximadamente 240 °C mediante separación por destilación de las cantidades situadas por encima de las estequiométricas de los glicoles empleados. Para la reacción son apropiados los conocidos catalizadores de transesterificación y de condensación del estado de la técnica, tales como por ejemplo el tetraisopropilato de titanio, el óxido de dibutil-estaño, unos alcoholatos de metales alcalinos o alcalino-térreos o una mezcla de trióxido de antimonio y acetato de calcio. En lo que se refiere a otros detalles acerca de la realización del procedimiento se remitirá al documento EP 442 101.

Un procedimiento preferido para la preparación de los poliésteres conformes al invento está caracterizado porque la condensación de los componentes se efectúa según un procedimiento de un solo recipiente (sin aislamiento de los productos intermedios), siendo añadido el catalizador de transesterificación y condensación antes del calentamiento.

Los poliésteres conformes al invento tienen una consistencia sólida y se pueden elaborar de una manera sencilla a la forma de unos granulados que tienen unos definidos tamaños de partículas.

La granulación de los poliésteres conformes al invento puede efectuarse de una manera tal que los poliésteres formados como una masa fundida al realizar su síntesis, sean solidificados por enfriamiento. En principio se puede concebir el enfriamiento en una corriente gaseosa, tal como p.ej. en unas torres de refrigeración por atomización, unas torres de granulación o unos tramos de refrigeración con aire en una granulación a partir de cordones. De manera preferida, el enfriamiento se efectúa sobre unas superficies refrigeradas, tales como p.ej. en un rodillo para formar escamas o en una cinta de refrigeración. En este caso, la masa fundida es aplicada y solidificada a unas temperaturas de las superficies de refrigeración de 0 - 40 °C, de manera preferida de 10 - 30 °C.

Las escamas, los fragmentos de placas o los cuerpos moldeados que se han obtenido de esta manera, se pueden llevar a continuación hasta el deseado tamaño de granos mediante molienda y tamizado. Para el desmenuzamiento se adecuan una serie de equipos de molienda, tales como p.ej. molinos de separación o molinos de tamizado.

El tamaño de granos del granulado producido de esta manera está situado por lo general en el intervalo de 100 µm - 2.000 µm, de manera preferida en el de 200 µm - 1.800 µm, de manera especialmente preferida en el de 300 µm - 1.200 µm. El peso a granel (aparente) está situado en el intervalo de 400 hasta 700 kg/m³. La capacidad de corrimiento y de fluir de los granulados de poliésteres se puede describir mediante el denominado factor de fluidez ffc y la clasificación según Jenike. Típicamente, los granulados tienen una muy buena capacidad de corrimiento, también después de un almacenamiento y se obtienen unos factores de fluidez > 8.

Es objeto del invento, además de ello, la utilización de los poliésteres conformes al invento en unos agentes de lavado y limpieza, unos agentes para el cuidado de materiales textiles y unos agentes para el apresto de materiales textiles. Los poliésteres conformes al invento confieren a las fibras textiles unas propiedades repelentes de la suciedad significativamente mejoradas y apoyan de un modo esencial a la capacidad de desprendimiento de la suciedad de los demás componentes de un agente de lavado frente a manchas grasas y oleosas o frente a manchas de pigmentos.

Puede ser adicionalmente ventajosa la utilización de los poliésteres conformes al invento en agentes para el tratamiento posterior de la ropa lavada, por ejemplo en un agente suavizante.

Las formulaciones de agentes de lavado y limpieza, en las que se pueden emplear los poliésteres conformes al invento, están en forma de polvos, granulados, pastas o geles o son líquidas.

Ejemplos de ellas son agentes de lavado completo, agentes de lavado fino, agentes para el lavado de ropa de color, agentes para el lavado de lana, agentes para el lavado de cortinas, agentes de lavado modulares, tabletas para lavar, sales quitamanchas, agentes de almidonado y atiesado de la ropa lavada así como agentes auxiliares del planchado.

Los poliésteres conformes al invento se pueden incorporar también en agentes para la limpieza doméstica, por ejemplo agentes para la limpieza universal, detergentes para lavado de vajillas, agentes para la limpieza y el cuidado de suelos y de otras superficies duras, p.ej. constituidas a base de un material sintético, un material cerámico o un vidrio.

Unos ejemplos de agentes de limpieza técnicos son agentes para la limpieza y el cuidado de materiales sintéticos, por ejemplo para alojamientos y paneles de instrumentos de automóviles, así como agentes para la limpieza y el cuidado de superficies barnizadas, tales como por ejemplo carrocerías de automóviles.

Las formulaciones de agentes de lavado, cuidado y limpieza conformes al invento contienen por lo menos 0,1 % en peso, de manera preferida entre 0,1 y 10 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 3 % en peso de los poliésteres conformes al invento, referido a los agentes acabados.

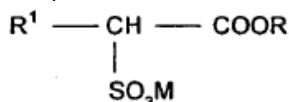
5 Las formulaciones, dependiendo de su uso previsto, han de ser adaptadas en cuanto a su composición al tipo de los materiales textiles que tengan que ser tratados o lavados.

10 Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento pueden contener sustancias constituyentes (ingredientes) habituales, tales como agentes tensioactivos, agentes emulsionantes, sustancias mejoradoras de detergencia o de esqueleto, catalizadores y activadores del blanqueo, agentes secuestrantes, agentes inhibidores del agrisamiento, agentes inhibidores de la transferencia de colores, agentes de fijación de los colores, enzimas, agentes aclaradores y blanqueadores ópticos así como unos componentes plastificantes, ablandadores y suavizantes. Además de esto, unas formulaciones o unas partes de una formulación en el sentido del invento se pueden teñir y/o perfumar de una manera deliberada mediante agentes colorantes y sustancias odoríferas.

15 La concentración total de agentes tensioactivos en la formulación acabada de agentes de lavado y limpieza puede ser de 1 hasta 99 % y de manera preferida de 5 hasta 80 % (todo ello en % en peso). Los agentes tensioactivos utilizados pueden ser aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos. Se pueden utilizar también unas mezclas de los mencionados agentes tensioactivos. Unas preferidas formulaciones de agentes de lavado y limpieza contienen unos agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y sus mezclas con otros agentes tensioactivos.

20 Como agentes tensioactivos aniónicos entran en consideración unos sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos y unas mezclas de éstos. Unos cationes apropiados son en este caso los de metales alcalinos tales como p.ej. los de sodio o potasio o los de metales alcalino-térreos tales como p.ej. los de calcio o magnesio así como los de amonio, o de compuestos de amonio sustituidos, incluyendo a unos cationes de mono-, di- o tri-etanol-amonio y unas mezclas de ellos. Tienen un interés especial los siguientes tipos de agentes tensioactivos aniónicos: Alquil-éster-sulfonatos, alquil-sulfatos, alquil-éter-sulfatos, alquil-benceno-sulfonatos, alcano-sulfonatos y jabones, tal como se describirán en lo sucesivo.

25 Son alquil-éster-sulfonatos entre otros, unos ésteres lineales de ácidos carboxílicos de C₈-C₂₀ (es decir, ácidos grasos), que son sulfonados por medio de SO₃ gaseoso, tal como se describe en "The Journal of the American Oil Chemists Society" [La Revista de la Sociedad Americana de Químicos en Aceites] 52 (1975), páginas 323-329. Unos adecuados materiales de partida son unas grasas naturales tales como p.ej. sebo, aceite de coco y aceite de palma, pero también pueden ser de naturaleza sintética. Unos alquil-éster-sulfonatos preferidos, en particular para
30 aplicaciones en agentes de lavado, son unos compuestos de la fórmula



35 en la que **R**¹ representa un radical de hidrocarburo de C₈-C₂₀, de manera preferida alquilo, y **R** representa un radical de hidrocarburo de C₁-C₆, de manera preferida alquilo. **M** representa un catión, que forma una sal soluble en agua con el alquil-éster-sulfonato. Unos cationes adecuados son los cationes de sodio, potasio, litio o amonio, tales como los de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina. De manera preferida, **R**¹ significa alquilo de C₁₀-C₁₆ y **R** significa metilo, etilo e isopropilo. Se prefieren en particular los metil-éster-sulfonatos, en los que **R**¹ significa alquilo de C₁₀-C₁₆.

40 Son alquil-sulfatos en el presente caso unas/os sales o ácidos solubles en agua de la fórmula ROSO₃M, en la que **R** significa un radical de hidrocarburo de C₁₀-C₂₄, de manera preferida un radical alquilo o hidroxialquilo, con un componente alquilo de C₁₀-C₂₀, de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de C₁₂-C₁₈. **M** es hidrógeno o un catión, p.ej. un catión de un metal alcalino (p.ej. de sodio, potasio, litio) o de amonio o amonio sustituido, p.ej. cationes de metil-, dimetil- y trimetil-amonio y cationes de amonio cuaternarios, tales como cationes de tetrametil-amonio y dimetil-piperidinio y cationes de amonio cuaternarios, que se derivan de unas alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina y mezclas de éstas. Las cadenas de alquilo con C₁₂-C₁₆ son preferidas para bajas temperaturas de lavado (p.ej. situadas por debajo de aproximadamente 50 °C) y las cadenas de alquilo con C₁₆-C₁₈ son preferidas para más altas temperaturas de lavado (p.ej. por encima de aproximadamente 50 °C).

50 Son alquil-éter-sulfatos unas/os sales o ácidos solubles en agua de la fórmula RO(A)_mSO₃M, en la que **R** representa un radical alquilo o hidroxialquilo de C₁₀-C₂₄ sin sustituir, de manera preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de C₁₂-C₂₀, de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de C₁₂-C₁₈. **A** es una unidad de etoxi o propoxi, **m** es un número mayor que 0, de manera preferida comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6, de manera especialmente preferida comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3, y **M** representa un átomo de hidrógeno o un catión tal como p.ej. un catión de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, amonio o de amonio sustituido. Unos ejemplos específicos de cationes de amonio sustituidos

son cationes de metil-, dimetil-, trimetil-amonio y de amonio cuaternarios, tales como cationes de tetrametil-amonio y de dimetil-piperidinio así como los que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina o mezclas de éstas. Como ejemplos se han de mencionar unos (alcohol graso de C_{12} hasta C_{18})-éter-sulfatos, siendo el contenido de OE (acrónimo de óxido de etileno) de 1, 2, 2,5, 3 o 4 moles por cada mol del (alcohol graso)-éter-sulfato, y en los que **M** es sodio o potasio.

En unos alcano-sulfonatos secundarios, el grupo alquilo puede ser o bien saturado o insaturado, ramificado o lineal, y eventualmente puede estar sustituido con un grupo hidroxilo. El grupo sulfo puede estar situado en una posición arbitraria de la cadena de C, no poseyendo grupos sulfonatos de ningún tipo los grupos metilo primarios al principio de la cadena y al final de la cadena. Los alcano-sulfonatos secundarios preferidos contienen unas cadenas de alquilo lineales con aproximadamente 9 hasta 25 átomos de carbono, de manera preferida con aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y de manera especialmente preferida con aproximadamente 13 hasta 17 átomos de carbono. El catión es por ejemplo uno de sodio, potasio, amonio, mono-, di- o trietanol-amonio, calcio o magnesio, y mezclas de éstos. Se prefiere el de sodio como catión.

Junto a los alcano-sulfonatos secundarios, se pueden emplear también unos alcano-sulfonatos primarios en los agentes de lavado y limpieza conformes al invento. Las cadenas de alquilo y los cationes preferidas/os corresponden a las o los de los alcanosulfonatos secundarios.

La preparación de ácidos alcano-sulfónicos primarios, a partir de los cuales se pueden obtener los correspondientes sulfonatos que son eficaces como agentes tensioactivos, se describe p.ej. en el documento de solicitud de patente europea EP 854 136 A1.

Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados son alquénil- o alquil-benceno-sulfonatos. El grupo alquénilo o alquilo puede ser ramificado o lineal y estar sustituido eventualmente con un grupo hidroxilo. Los alquil-benceno-sulfonatos preferidos contienen cadenas de alquilo lineales con aproximadamente 9 hasta 25 átomos de carbono, de manera preferida con aproximadamente 10 hasta aproximadamente 13 átomos de carbono, el catión es uno de sodio, potasio, amonio, mono-, di- o tri-etanol-amonio, calcio o magnesio, y mezclas de éstos. Para sistemas de agentes tensioactivos suaves se prefiere el de magnesio como catión, y por el contrario, para aplicaciones clásicas de lavado se prefiere el de sodio. Lo mismo es válido para los alquénil-benceno-sulfonatos.

El concepto de agentes tensioactivos aniónicos incluye también a los olefina-sulfonatos, que se obtienen mediante una sulfonación de α -olefinas de C_{12} - C_{24} , de manera preferida de C_{14} - C_{16} , con trióxido de azufre y una subsiguiente neutralización. Condicionado por el procedimiento de preparación, estos olefina-sulfonatos pueden contener unas cantidades más pequeñas de hidroxi-alcano-sulfonatos y alcano-disulfonatos. En el documento US 3.332.880 se describen ciertas mezclas especiales de α -olefina-sulfonatos.

Otros agentes tensioactivos aniónicos preferidos son unos carboxilatos, p.ej. unos jabones de ácidos grasos y agentes tensioactivos comparables. Los jabones pueden ser saturados o insaturados, y pueden contener diferentes sustituyentes, tales como grupos hidroxilo o de α -sulfonato. Se prefieren unos radicales de hidrocarburo lineales, saturados o insaturados, como porción hidrófoba con aproximadamente 6 hasta aproximadamente 30, de manera preferida con aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono.

Como agentes tensioactivos aniónicos entran en cuestión además unas sales de ácidos acil-amino-carboxílicos, los acil-sarcosinatos que se forman mediante una conversión química de cloruros de ácidos grasos con sarcosinato de sodio en el seno de un medio alcalino; unos productos de condensación de ácidos grasos y proteínas, que se obtienen mediante conversión química de cloruros de ácidos grasos con oligopéptidos; unas sales de ácidos alquil-sulfamido-carboxílicos; unas sales de ácidos alquil- y alquilaril-éter-carboxílicos; unos (olefina de C_8 - C_{24})-sulfonatos, unos ácidos policarboxílicos sulfonados, preparados mediante una sulfonación de los productos de pirólisis de citratos de metales alcalino-térreos, tal como se describen p.ej. en el documento de patente británica GB 1.082.179, unos alquil-glicerol-sulfatos, oleíl-glicerol-sulfatos, alquil-fenol-éter-sulfatos, parafina-sulfonatos primarios, alquil-fosfatos, alquil-éter-fosfatos, unos isetonatos, tales como acil-isetonatos, unas/os N-acil-tauridas, alquil-succinatos, sulfosuccinatos, monoésteres de los sulfosuccinatos (de manera especial monoésteres de C_{12} - C_{18} saturados e insaturados) y di-ésteres de los sulfosuccinatos (de manera especial di-ésteres de C_{12} - C_{18} saturados e insaturados), unos acil-sarcosinatos, unos sulfatos de alquil-polisacáridos tales como sulfatos de alquil-polglicósidos, unos alquil-sulfatos primarios ramificados y unos alquil-polietoxi-carboxilatos tales como los que tienen la fórmula $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^+M$, en la que **R** es alquilo de C_8 - C_{22} , **k** es un número de 0 hasta 10 y **M** es un catión, unos ácidos resínicos o ácidos resínicos hidrogenados, tales como una colofonia o colofonia hidrogenada, o resinas de aceite de tall y ácidos resínicos de aceite de tall.

Como agentes tensioactivos no iónicos entran en cuestión, por ejemplo, los siguientes compuestos: condensados de alquil-fenoles con poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de butileno).

Estos compuestos comprenden los productos de condensación de unos alquil-fenoles que contienen un grupo alquilo de C_6 - C_{20} , que puede ser o bien lineal o ramificado, con unos óxidos de alquenos. Se prefieren unos compuestos con aproximadamente 5 hasta 25 moles de un óxido de alqueno por cada mol de un alquil-fenol. Unos agentes tensioactivos de este tipo, obtenibles comercialmente, son p.ej. Igepal® CO-630, Triton® X-45, X-114, X-100

y X-102, y las marcas Arkopal®-N de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Estos agentes tensioactivos son designadas como compuestos alcoxilados de alquil-fenoles, p.ej. compuestos etoxilados de alquil-fenoles.

Como agentes tensioactivos no iónicos entran en cuestión por ejemplo los siguientes compuestos:

- 5 Condensados con poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de butileno) de alquil-fenoles.

Estos compuestos comprenden los productos de condensación de alquil-fenoles con un grupo alquilo de C₆-C₂₀, que puede ser o bien lineal o ramificado, con óxidos de alquenos. Se prefieren unos compuestos con aproximadamente 5 hasta 25 moles de un óxido de alqueno por cada mol de un alquil-fenol. Unos agentes tensioactivos obtenibles comercialmente de este tipo son p.ej. Igepal® CO-630, Triton® X-45, X-114, X-100 y X-102, y las marcas Arkopal®-N de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Estos agentes tensioactivos se designan como compuestos

alcoxilados de alquil-fenoles, p.ej. compuestos etoxilados de alquil-fenoles.

Productos de condensación de alcoholes alifáticos con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25 moles de óxido de etileno.

La cadena de alquilo de los alcoholes alifáticos puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y contiene por lo general desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los productos de condensación de alcoholes de C₁₀ hasta C₂₀ con aproximadamente 2 hasta aproximadamente 18 moles de óxido de etileno por cada mol de un alcohol. La cadena de alquilo puede ser saturada o también insaturada. Los compuestos etoxilados de alcoholes pueden presentar una distribución de homólogos de óxido de etileno estrecha ("Narrow Range Ethoxylates") [= compuestos etoxilados de intervalo estrecho] o amplia ("Broad Range Ethoxylates") [compuestos etoxilados de intervalo amplio]. Unos ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos, obtenibles comercialmente de este tipo son Tergitol® 15-S-9 (producto de condensación de un alcohol de C₁₁-C₁₅ secundario lineal con 9 moles de óxido de etileno), Tergitol® 24-L-NMW (producto de condensación de un alcohol de C₁₂-C₁₄ primario lineal con 6 moles de óxido de etileno, en el caso de una estrecha distribución de pesos moleculares). Entran asimismo dentro de esta clase de productos las marcas Genapol® de la entidad Clariant

Productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba, formados por condensación de óxido de propileno con propilenglicol.

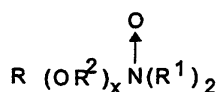
La parte hidrófoba de estos compuestos tiene de manera preferida un peso molecular comprendido entre aproximadamente 1.500 y aproximadamente 1.800. La reacción por adición de óxido de etileno con esta parte hidrófoba conduce a un mejoramiento de la solubilidad en agua. El producto es líquido hasta llegar a un contenido de poli(oxietileno) de aproximadamente 50 % del peso total del producto de condensación, lo que corresponde a una condensación con hasta aproximadamente 40 moles de óxido de etileno. Unos ejemplos obtenibles comercialmente de esta clase de productos son las marcas Pluronic® de la BASF y las marcas Genapol® PF de la entidad Clariant

Productos de condensación de óxido de etileno con un producto de reacción de óxido de propileno y etilen-diamina.

La unidad hidrófoba de estos compuestos se compone del producto de reacción de etilen-diamina con óxido de propileno en exceso y tiene por lo general un peso molecular de aproximadamente 2.500 hasta 3.000. Con esta unidad hidrófoba se hace reaccionar por adición óxido de etileno hasta llegar a un contenido de desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 80 % en peso de un poli(oxietileno) y a un peso molecular de desde aproximadamente 5.000 hasta 11.000. Ejemplos obtenibles comercialmente de esta clase de compuestos son las marcas Tetronic® de la entidad BASF y las marcas Genapol® PN de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Agentes tensioactivos no iónicos semipolares.

Esta categoría de compuestos no iónicos comprende óxidos de aminas solubles en agua, óxidos de fosfinas solubles en agua y sulfóxidos solubles en agua, en cada caso con un radical alquilo de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Unos agentes tensioactivos no iónicos semipolares son también unos óxidos de aminas de la fórmula



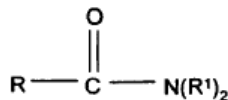
R es en este caso un grupo alquilo, hidroxialquilo o alquil-fenol con una longitud de cadena de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, R² es un grupo alquilenlo o hidroxialquilenlo con aproximadamente 2 hasta 3 átomos de carbono o unas mezclas de ellos, cada radical R¹ es un grupo alquilo o hidroxialquilo con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3 átomos de carbono o un grupo de poli(óxido de

etileno) con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3 unidades de óxido de etileno y **x** significa un número de desde 0 hasta aproximadamente 10. Los grupos **R**¹ pueden estar unidos entre ellos a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, y por consiguiente pueden formar un anillo. Los óxidos de aminas de este tipo son especialmente óxidos de alquil de C₁₀-C₁₈-dimetil-aminas y óxidos de (alcoxi de C₈-C₁₂)-etil-dihidroxietil-aminas.

5

Amidas de ácidos grasos

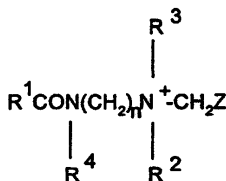
Las amidas de ácidos grasos poseen la fórmula



10 en la que **R** es un grupo alquilo con aproximadamente 7 hasta aproximadamente 21, de manera preferida con aproximadamente 9 hasta aproximadamente 17 átomos de carbono, y cada radical **R**¹ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄ o (C₂H₄O)_xH, variando **x** desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3. Son preferidas unas amidas, monoetanol-amidas, dietanol-amidas e isopropanol-amidas de C₈-C₂₀.

15 Otros agentes tensioactivos no iónicos apropiados son alquil- y alquenil-oligoglicósidos, así como ésteres poliglicólicos de ácidos grasos o ésteres poliglicólicos de aminas grasas en cada caso con 8 hasta 20, de manera preferida con 12 hasta 18 átomos de C en el radical alquilo graso, triglicamidas alcoxiladas, éteres mixtos o formilos mixtos, alquil-oligoglicósidos, alquenil-oligoglicósidos, N-alquil-glucamidas de ácidos grasos, óxidos de fosfinas, dialquil-sulfóxidos y compuestos hidrolizados de proteínas.

20 Ejemplos típicos de agentes tensioactivos anfóteros o iónicos híbridos son unas/unos alquil-betaínas, alquil-amido-betaínas, amino-propionatos, amino-glicinatos, o unos compuestos de imidazolinio anfóteros de la fórmula



25 en la que **R**¹ significa alquilo o alqueno de C₈-C₂₂, **R**² significa hidrógeno o CH₂CO₂M, **R**³ significa CH₂CH₂OH o CH₂CH₂OCH₂CH₂CO₂M, **R**⁴ significa hidrógeno, CH₂CH₂OH ó CH₂CH₂COOM, **Z** significa CO₂M ó CH₂CO₂M, **n** significa 2 ó 3, de manera preferida 2, **M** significa hidrógeno o un catión tal como el de un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio o alcanol-amonio.

30 Unos agentes tensioactivos anfóteros preferidos de esta fórmula son monocarboxilatos y dicarboxilatos. Ejemplos de ellos son un coco-anfo-carboxi-propionato, un ácido cocoamido-carboxi-propiónico, un coco-anfo-carboxi-glicinato (o también designado como coco-anfo-diacetato) y un coco-anfo-acetato.

35 Otros preferidos agentes tensioactivos anfóteros son unas alquil-dimetil-betaínas y alquil-dipoliétoxi-betaínas con un radical alquilo que tiene de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, de manera preferida con 8 hasta 18 átomos de carbono, y de manera especialmente preferida con aproximadamente 12 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Estos compuestos son comercializados p.ej. por la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH bajo el nombre comercial Genagen® LAB.

40 Unos apropiados agentes tensioactivos catiónicos son unas sales de amonio cuaternarias sustituidas o sin sustituir, lineales o ramificadas, del tipo R¹N(CH₃)₃⁺X⁻, R¹R²N(CH₃)₂⁺X⁻, R¹R²R³N(CH₃)⁺X⁻ ó R¹R²R³R⁴N⁺X⁻. Los radicales **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ pueden ser, independientemente unos de otros, alquilo sin sustituir con una longitud de cadena comprendida entre 8 y 24 átomos de C, en particular entre 10 y 18 átomos de C, hidroxialquilo con aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de C, fenilo, alqueno de C₂ hasta C₁₈, aralquilo de desde C₇ hasta C₂₄, (C₂H₄O)_xH, significando **x** desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, radicales alquilo que contienen uno o varios grupos de ésteres, o unas sales de amonio cuaternarias cíclicas. **X** es un apropiado anión.

45 En unas formas de realización preferidas, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento contienen un alquil-benceno-sulfonato lineal. Los preferidos alquil-benceno-sulfonatos contienen unas cadenas de alquilo lineales con aproximadamente 9 hasta 25 átomos de carbono, de manera preferida con aproximadamente 10 hasta aproximadamente 13 átomos de carbono, el catión es uno de sodio, potasio, amonio, mono-, di- o tri-etanol-amonio, calcio o magnesio, y mezclas de ellos. Para sistemas de agentes tensioactivos suaves, se prefiere como catión el de magnesio y para aplicaciones de lavado clásicas, por el contrario, se prefiere el de sodio.

50 En unas formas de realización asimismo preferidas, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento contienen unos alcano-sulfonatos secundarios con unas cadenas de alquilo lineales que tienen desde aproximadamente 9 hasta 25 átomos de carbono, de manera preferida desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y de manera especialmente preferida desde aproximadamente 13 hasta 17 átomos de carbono. El catión

55

es, por ejemplo, uno de sodio, potasio, amonio, mono-, di- o tri-etanol-amonio, calcio o magnesio, y mezclas de ellos. Se prefiere como catión el de sodio.

En unas formas de realización asimismo preferidas, los agentes de lavado y limpieza conformes al invento contienen unos alquil-éter-sulfatos de la fórmula $RO(A)_m SO_3M$, en la que **R** representa un radical alquilo o hidroalquilo de C_{10} - C_{24} sin sustituir, de manera preferida un radical alquilo o hidroalquilo de C_{12} - C_{20} , de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroalquilo de C_{12} - C_{18} . **A** es una unidad de etoxi o propoxi, **m** es un número mayor que 0, que está comprendido de manera preferida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6, de manera especialmente preferida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3, y **M** es un átomo de hidrógeno o un catión, tal como p.ej. un catión de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, amonio o amonio sustituido. Unos ejemplos específicos de cationes de amonio sustituidos son unos cationes de metil-, dimetil-, trimetil-amonio y de amonio cuaternarios, tales como los cationes de tetrametil-amonio y de dimetil-piperidinio, así como los que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina o unas mezclas de ellas. Como ejemplos se han de mencionar unos (alcohol graso de C_{12} hasta C_{18})-éter-sulfatos, siendo el contenido de OE (óxido de etileno) de 1, 2, 2,5, 3 ó 4 moles por cada mol del (alcohol graso)-éter-sulfato, y en los que **M** es sodio o potasio.

Como agentes emulsionantes entran en consideración unos productos de reacción por adición de 0 hasta 30 moles de un óxido de alquileo, en particular óxido de etileno, propileno y/o butileno, con unos alcoholes grasos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de desde 8 hasta 22 átomos de C, con unos ácidos grasos que tienen de desde 12 hasta 22 átomos de C, con unos alquil-fenoles que tienen de desde 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo y con unos ésteres de sorbitán; unos mono- y di-ésteres de ácidos grasos de C_{12} - C_{18} de unos productos de reacción por adición de 0 hasta 30 moles de óxido de etileno con glicerol; unos mono- y di-ésteres de glicerol y mono- y di-ésteres de sorbitán de unos ácidos grasos saturados e insaturados con 6 hasta 22 átomos de carbono y eventualmente sus productos de reacción por adición con óxido de etileno; unos productos de reacción por adición de 5 hasta 60 moles, de manera preferida de 15 hasta 60 moles, de óxido de etileno con aceite de ricino y/o un aceite de ricino endurecido; unos ésteres de polioles y en particular ésteres de poligliceroles, tales como p.ej. un polirricinoleato de poliglicerol y un poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol.

Se prefieren unos ésteres de ácidos grasos líquidos, que pueden estar tanto etoxilados (PEG-10 poligliceril-2 lauratos) así como también no etoxilados (poligliceril-2 sesqui-isoestearatos).

Otras mezclas preferidas conformes al invento contienen unos ésteres de sorbitol, preparados mediante una reacción de sorbitol con ésteres metílicos de ácidos grasos o triglicéridos de ácidos grasos. El radical de ácido graso en los ésteres metílicos de ácidos grasos y en los triglicéridos de ácidos grasos contiene, por lo general, de 8 hasta 22 átomos de C y puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. Unos ejemplos de ellos son ácido palmítico, ácido esteárico, ácido láurico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido isoesteárico o ácido oleico. Como triglicéridos de ácidos grasos entran en cuestión todos/as los/as aceites, grasas y ceras naturales de procedencia animal o vegetal, por ejemplo aceite de oliva, aceite de colza, aceite de pepita de palma, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soja, eventualmente también en una forma refinada o hidrogenada. Puesto que estas/os grasas, aceites y ceras naturales constituyen normalmente unas mezclas de ácidos grasos con una diversa longitud de las cadenas, esto es válido también para los radicales de ácidos grasos en los ésteres de sorbitol empleados conforme al invento. Los ésteres de sorbitol empleados conforme al invento pueden estar también alcoxilados, de manera preferida etoxilados. Por lo demás, se pueden emplear unos agentes emulsionantes aniónicos, tales como ésteres de ácidos mono-, di- o tri-fosfóricos etoxilados y no etoxilados, pero también agentes emulsionantes catiónicos, tales como mono-, di- y tri-alquil-quates y sus derivados poliméricos.

Asimismo, son adecuadas unas mezclas de compuestos a base de varias de estas clases de sustancias.

Otros ingredientes de agentes de lavado y limpieza, que pueden estar contenidos en el presente invento, comprenden unas sustancias mejoradoras de detergencia (sustancias de esqueleto) inorgánicas y/u orgánicas, con el fin de disminuir el grado de dureza del agua.

Estas sustancias mejoradoras de detergencia pueden estar contenidas con unas proporciones ponderales de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 80 % en las composiciones de agentes de lavado y limpieza. Las sustancias mejoradoras de detergencia inorgánicas comprenden, por ejemplo, unas sales de metales alcalinos, amonio y alcanol-amonio de polifosfatos, tales por ejemplo tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos de tipo vítreo, fosfonatos, silicatos, carbonatos inclusive bicarbonatos y sesquicarbonatos, sulfatos y aluminosilicatos.

Unos ejemplos de sustancias mejoradoras de detergencia del tipo de silicatos son los silicatos de metales alcalinos, en particular los que tienen una relación de $SiO_2 : Na_2O$ comprendida entre 1,6:1 y 3,2:1, así como unos silicatos estratificados, por ejemplo unos silicatos de sodio estratificados, tal como se describen en el documento US-4.664.839, obtenibles de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH bajo la marca SKS®. La SKS-6® es una sustancia mejoradora de detergencia del tipo de un silicato estratificado, especialmente preferida.

Las sustancias mejoradoras de detergencia del tipo de aluminosilicatos son especialmente preferidas para el presente invento. Se trata en este caso en particular de unas zeolitas con la fórmula $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en la que z e y significan unos números enteros de por lo menos 6, la relación de z a y está situada entre 1,0 y aproximadamente 0,5, y x significa un número entero de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 264.

Unos apropiados agentes intercambiadores de iones constituidos sobre la base de aluminosilicatos son obtenibles en el comercio. Estos aluminosilicatos pueden tener una estructura cristalina o amorfa, y pueden presentarse en la naturaleza o haber sido preparados también por vía sintética. Unos procedimientos para la preparación de agentes intercambiadores de iones constituidos sobre la base de aluminosilicatos se describen en los documentos US-3.985.669 y US-4.605.509. Unos preferidos agentes intercambiadores de iones constituidos sobre la base de aluminosilicatos cristalinos sintéticos son obtenibles bajo las denominaciones de zeolita A, zeolita P(B) (inclusive la divulgada en el documento EP-A-0 384 070) y zeolita X. Se prefieren unos aluminosilicatos con un diámetro de partículas comprendido entre 0,1 y 10 μm .

Unas apropiadas sustancias mejoradoras de detergencia orgánicas comprenden unos compuestos policarboxílicos, tales como por ejemplo éter-policarboxilatos y oxi-disuccinatos, tales como los que se describen por ejemplo en los documentos US-3.128.287 y US-3.635.830. Asimismo se ha de remitir a las sustancias mejoradoras de detergencia "TMS/TDS" procedentes del documento US 4.663.071.

Otras apropiadas sustancias mejoradoras de detergencia comprenden los éter-hidroxi-policarboxilatos, unos copolímeros de anhídrido de ácido maleico con etileno o vinil-metil-éter, el ácido 1,3,5-trihidroxi-benceno-2,4,6-trisulfónico y el ácido carboxi-metiloхи-succínico, las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de unos poli(ácidos acéticos), tales como p.ej. el ácido etilen-diamina-tetraacético y el ácido nitrilo-triacético, así como unos poli(ácidos carboxílicos), tales como el ácido melítico, el ácido succínico, el ácido oxi-disuccínico, un poli(ácido maleico), el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y el ácido carboxi-metiloхи-succínico, así como sus sales solubles.

Unas sustancias mejoradoras de detergencia constituidas sobre la base de citratos, p.ej. el ácido cítrico y sus sales solubles, en particular la sal de sodio, son unas preferidas sustancias mejoradoras de detergencia del tipo de poli(ácidos carboxílicos), que se pueden utilizar también en formulaciones granuladas, en particular en común con unas zeolitas y/o unos silicatos estratificados.

Otras apropiadas sustancias mejoradoras de detergencia son los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos y los compuestos afines, que se divulgan en el documento US-4.566.984.

Cuando se pueden utilizar unas sustancias mejoradoras de detergencia constituidas sobre la base de fósforo, y en particular cuando se deben formular piezas de jabón para el lavado a mano, entonces se pueden utilizar diferentes fosfatos de metales alcalinos tales como por ejemplo tripolifosfato de sodio, pirofosfato de sodio y ortofosfato de sodio. Asimismo se pueden utilizar unas sustancias mejoradoras de detergencia del tipo de fosfonatos, tales como un etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos, tal como se divulgan por ejemplo en los documentos US-3.159.581, US-3.213.030, US-3.422.021, US-3.400.148 y US-3.422.137.

Los agentes de lavado y limpieza del presente invento pueden contener eventualmente uno o varios agentes blanqueadores convencionales, así como unos agentes activadores o estabilizadores, en particular unos peroxiácidos, que no reaccionan con los poliésteres conformes al invento.

El peroxiácido puede ser o bien un peroxiácido libre, o una combinación de una persal inorgánica, por ejemplo perborato de sodio o percarbonato de sodio, y de un compuesto precursor de un peroxiácido orgánico, que es transformado en un peroxiácido, cuando se disuelve en agua la combinación de la persal y del compuesto precursor de peroxiácido. Los compuestos precursores de peroxiácidos orgánicos se designan en el estado de la técnica frecuentemente como agentes activadores del blanqueo.

Ejemplos de unos peroxiácidos, que son preferidos para la utilización en este invento, comprenden el ácido peroxi-dodecanodioico (DPDA), la nonil-amida del ácido peroxi-succínico (NAPSA), la nonil-amida del ácido peroxi-adípico (NAPAA) y el ácido decil-diperoxi-succínico (DDPSA). El peroxiácido está contenido preferiblemente en un granulado soluble, de un modo correspondiente al método del documento US-4.374.035. Un preferido granulado para el blanqueo contiene, expresado en tantos por ciento en peso, desde 1 % hasta 50 % de un compuesto soluble exotérmicamente, tal como por ejemplo ácido bórico; desde 1 % hasta 25 % de una sustancia activa que tiene actividad superficial (tensioactiva) compatible con el peroxiácido, tal como por ejemplo la C13LAS; desde 0,1 % hasta 10 % de uno o varios agentes estabilizadores de quelatos, tales como por ejemplo el pirofosfato de sodio; y desde 10 % hasta 70 % de una sal soluble en agua, tal como por ejemplo el sulfato de sodio.

El agente de blanqueo que contiene un peroxiácido se utiliza en unas proporciones, que dan una proporción de oxígeno disponible comprendida entre aproximadamente 0,1 % y aproximadamente 10 %, de manera preferida entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 5 %, en particular de desde aproximadamente 1 % hasta 4 %. Los datos porcentuales se refieren al peso total de la composición de agente de limpieza.

Unas cantidades apropiadas del agente de blanqueo que contiene un peroxiácido, referidas a una dosis unitaria de las composiciones de agentes de lavado conformes al invento, tal como se utilizan para un típico baño de

tratamiento de lavado, que comprende aproximadamente 65 litros de agua a una temperatura de 15 hasta 60 °C, producen entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 150 ppm (partes por millón) de oxígeno disponible, de manera preferida entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 20 ppm de oxígeno disponible. El baño de tratamiento de lavado debería tener un valor del pH comprendido entre 7 y 11, de manera preferida entre 7,5 y 10,5, a fin de conseguir un suficiente resultado del blanqueo. Se remite a la columna 6, líneas 1 hasta 10, del documento US-4.374.035.

Alternativamente a esto, la composición de agente de blanqueo puede contener un apropiado compuesto orgánico precursor de peroxiácidos, que produce uno de los peroxiácidos más arriba mencionados, cuando él reacciona con peróxido de hidrógeno en una solución alcalina acuosa. La fuente del peróxido de hidrógeno puede ser cualquier peróxido inorgánico, que en una solución acuosa ponga en libertad el peróxido de hidrógeno, tal como por ejemplo un perborato de sodio (monohidrato y tetrahidrato) y un percarbonato de sodio.

Como agentes activadores del blanqueo están a disposición la N,N,N',N'-tetraacetil-etilen-diamina (TAED), el pentaacetato de glucosa (GPA), el tetraacetato de xilosa (TAX), el 4-benzoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS), el trimetil-hexanoíloxi-benceno-sulfonato de sodio (STHOBBS), el tetraacetil-glicol-urilo (TAGU), el ácido tetraacetil-ciánico (TACA), la di-N-acetil-dimetil-glioxima (ADMG) y la 1-fenil-3-acetil-hidantoína (PAH), el éster fenil-sulfonato de la nonanoílo-caprolactama (APES), el éster fenil-sulfonato de nonanoílo (NOPS), un nitrilotriacetato (NTA) y unos amonio-nitrilos.

Las composiciones de agentes de lavado y limpieza conformes al invento pueden contener una o varias enzimas convencionales. Tales enzimas son p.ej. lipasas, amilasas, proteasas, celulasas, pulinasas, cutinasas, peroxidadas. Como proteasas están a disposición BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect®, OxP y/o Duraxym®, como amilasas están a disposición Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, como lipasas están a disposición Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®.

Una enzima preferida es una celulasa. La celulasa empleada en este caso puede haberse obtenido a partir de bacterias u hongos y debe de tener un intervalo óptimo de valores del pH comprendidos entre 5 y 9,5. Unas celulasas preferidas se describen en el documento WO-91/17.243.

Unas enzimas asimismo preferidas son unas lipasas, que como enzimas disociadoras de grasas hacen posible un mejor desprendimiento de los aceites y las grasas naturales desde tejidos sucios y de esta manera apoyan en su efecto a los poliésteres conformes al invento, pudiéndose conseguir en general unos efectos aditivos, así como también sinérgicos.

Las enzimas pueden estar adsorbidas junto a sustancias de soporte y/o estar embebidas en sustancias de envoltura.

Referido al peso de las composiciones de agentes de lavado y limpieza, que contienen los poliésteres conformes al invento, la proporción de las enzimas es por lo menos de 0,001 % en peso, de manera preferida está comprendida entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 5 % en peso, en particular es de desde aproximadamente 0,001 % en peso hasta aproximadamente 1 % en peso y en especial es de desde aproximadamente 0,01 % en peso hasta aproximadamente 1 % en peso.

Como agentes secuestrantes están a disposición un tripolifosfato de sodio (STPP), el ácido etilen-diamina-tetraacético (EDTA), sus sales, el ácido nitrilo-triacético (NTA), un poliacrilato, un fosfonato, el ácido oxálico, una sal del ácido oxálico, el ácido cítrico, una zeolita, unos fosfatos condensados, unos carbonatos y unos policarbonatos.

Como agentes inhibidores del agrisamiento entran en consideración una carboximetil-celulosa, una metil-celulosa, una hidroxialquil-celulosa, una metil-hidroxietil-celulosa, una metil-hidroxipropil-celulosa, una metil-carboximetil-celulosa, una metil-hidroxipropil-celulosa, una metil-carboximetil-celulosa y una poli(vinil-pirrolidona).

También entran en consideración unos agentes inhibidores de la transferencia de colores, por ejemplo, unos poli-(N-óxidos de aminas), tales como un poli-(N-óxido de 4-vinil-piridina), p.ej. el Chromabond S-400, de la entidad ISP; una poli(vinil-pirrolidona), p.ej. la Sokalan® HP 50/ de la entidad BASF y unos copolímeros de N-vinil-pirrolidona con N-vinil-imidazol y eventualmente otros monómeros.

El invento incluye unos agentes de lavado y limpieza que contienen unos agentes fijadores de los colores como sustancias activas, por ejemplo unos agentes fijadores de los colores, que se obtienen mediante la reacción de dietilen-triamina, diciandiamida y ácido amidosulfúrico, de unas aminas con epiclórhidrina, por ejemplo de dimetilamino-propilamina con epiclórhidrina o de dimetilamina con epiclórhidrina o de diciandiamida, formaldehído y cloruro de amonio, o de diciandiamida, etilen-diamina y formaldehído o de una cianamida con unas aminas y formaldehído o de unas poliaminas con unas cianamidas y el ácido amidosulfúrico o de unas cianamidas con unos aldehídos y unas sales de amonio, pero también poli(N-óxidos de aminas), tales como por ejemplo un poli(N-óxido de 4-vinil-piridina), p.ej. el Chromabond S-400, de la entidad ISP; una poli(vinil-pirrolidona), p.ej. la Sokalan® HP 50/ de la entidad BASF y unos polímeros de N-vinil-pirrolidona con N-vinil-imidazol y eventualmente con otros monómeros.

Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento pueden contener unos agentes formadores de complejos, por ejemplo unos amino-carboxilatos, tales como el tetraacetato de etilen-diamina, el triacetato de N-hidroxietil-etilen-

diamina, un nitrilo-triacetato, el tetrapropionato de etilen-diamina, el hexaacetato de trietilen-tetraamina, el pentaacetato de dietilen-triamina, el tetraacetato de ciclohexano-diamina, unos fosfonatos, por ejemplo un aza-cicloheptano-difosfonato, su sal de Na, unos pirofosfatos, el ácido etidróico (ácido 1-hidroxi-etiliden-1,1-difosfónico, ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico, ácido aceto-fosfónico) y sus sales, unos amino-fosfonatos, tales como el tetrakis(metilen-fosfonato) de etilen-diamina, el pentakis(metilen-fosfonato) de dietilen-triamina, el ácido amino-trimetilen-fosfónico, unas ciclodextrinas, así como unos compuestos formadores de complejos aromáticos sustituidos de manera polifuncional, tales como el dihidroxi-disulfo-benceno o disuccinatos de etilen-diamina.

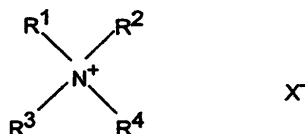
Como agentes aclaradores o blanqueadores ópticos se pueden emplear unos hidrocarburos cíclicos, tales como diestiril-bencenos, diestiril-bifenilos, difenil-estilbenos, triazinil-amino-estilbenos, estilbenil-2H-triazoles, por ejemplo, estilbenil-2H-naftol-[1,2-d]triazoles y bis(1,2,3-triazol-2-il)estilbenos, unos benzoxazoles, por ejemplo estilbenil-benzoxazol y bis(benzoxazol), unos furanos, benzofuranos y bencimidazoles, por ejemplo, bis(benzo[b]furan-2-il)bifenilo y bencimidazoles catiónicos, 1,3-difenil-2-pirazolina, cumarina, naftalimidas, derivados de 1,3,5,2-ilo de éstos, metin-cianina y 5,5'-óxido de dibenzotiofeno.

Se prefieren unos agentes aclaradores o blanqueadores ópticos aniónicos, en particular unos compuestos sulfonados.

Por lo demás, entran en consideración triazinil-amino-estilbenos, diestiril-bifenilos y unas mezclas de éstos, 2-(4-estiril-fenil)-2H-nafto[1,2-d]triazol, 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-il)estilbeno, amino-cumarina, 4-metil-7-etilamino-cumarina, 1,2-bis(bencimidazol-2-il)-etileno, 1,3-difenil-pirazolina, 2,5-bis(benzooxazol-2-il)-tiofeno, 2-estiril-nafto[1,2-d]oxazol, 2-(4-estiril-3-sulfo-fenil)-2H-nafto[1,2-d]triazol y 2-(estilben-4-il)-2H-nafto[1,2-d]triazol.

Los agentes de lavado conformes al invento pueden contener agentes aclaradores o blanqueadores ópticos en unas proporciones de desde 0,001 % en peso hasta 2 % en peso, de manera preferida de desde 0,002 % en peso hasta 0,8 % en peso, de manera especialmente preferida de desde 0,003 % en peso hasta 0,4 % en peso.

Como componentes ablandadores o suavizantes se emplean unas sales de amonio cuaternarias del tipo de

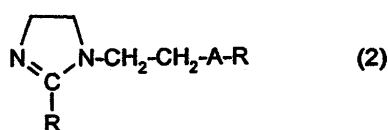
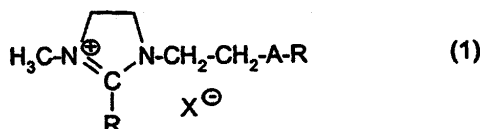


en las que

R^1 es = n-, o respectivamente iso-alquilo de C_8 - C_{24} , preferiblemente n-alquilo de C_{10} - C_{18}
 R^2 es = alquilo de C_1 - C_4 , preferiblemente metilo
 R^3 es = R^1 ó R^2
 R^4 es = R^2 o hidroxietilo o hidroxipropilo o sus oligómeros
 X^- es = bromuro, cloruro, yoduro, metosulfato, acetato, propionato o lactato.

Ejemplos de ellos son cloruro de diestearil-dimetil-amonio, cloruro de di-(alquil de sebo)-dimetil-amonio, cloruro de di-(alquil de sebo)-metil-hidroxipropil-amonio, cloruro de cetil-trimetil-amonio o también los correspondientes derivados de bencilo, tales como, por ejemplo, cloruro de dodecil-dimetil-bencil-amonio. Se pueden utilizar asimismo unas sales de amonio cuaternarias cíclicas, tales como por ejemplo unos derivados de alquil-morfolinas.

Además de esto, junto a los compuestos de amonio cuaternarios se pueden emplear unos compuestos de imidazolinio (1) y unos derivados de imidazolina (2)



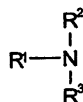
en los que

R es = n- o respectivamente iso-alquilo de C_8 - C_{24} , preferiblemente n-alquilo de C_{10} - C_{18}
 X es = bromuro, cloruro, yoduro o metosulfato,
 A es = -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-.

Una clase especialmente preferida de compuestos la constituyen los denominados éster-quates. Se trata en este caso de unos productos de reacción de alcanol-aminas y ácidos grasos, que a continuación son cuaternizados con unos usuales agentes de alquilación o hidroxialquilación.

5

Como alcanol-aminas se prefieren unos compuestos de acuerdo con la fórmula



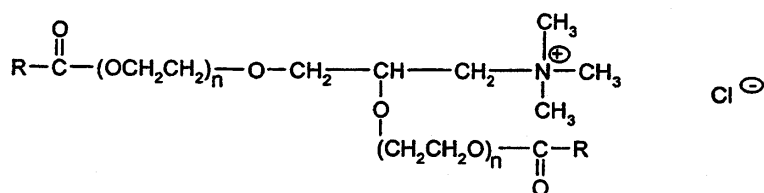
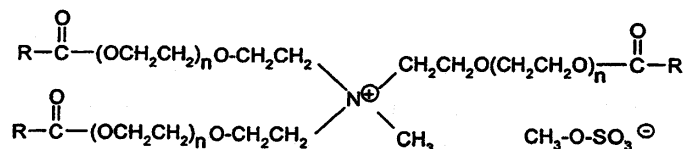
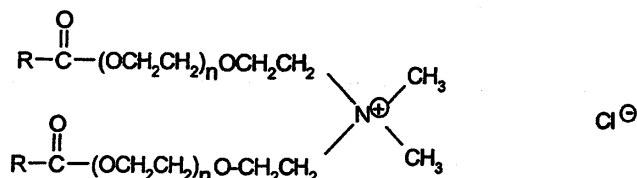
con

- 10 R^1 = hidroxialquilo de C₁-C₃, preferiblemente hidroxietilo, y
 R^2, R^3 = R^1 o alquilo de C₁-C₃, preferiblemente metilo.
 Se prefieren especialmente la trietanol-amina y la metil-dietanol-amina.

Otros productos de partida especialmente preferidos para éster-quates son unos derivados de amino-glicerol, tales como p.ej. el dimetilamino-propanodiol.

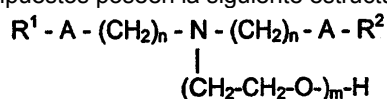
- 15 Unos agentes de alquilación o hidroxialquilación son unos halogenuros de alquilo, de manera preferida el cloruro de metilo, el sulfato de dimetilo, óxido de etileno y óxido de propileno.

Unos ejemplos de éster-quates son unos compuestos de las fórmulas:



- 20 estando derivado el R-C-O de unos ácidos grasos de C₈-C₂₄, que pueden ser saturados o insaturados. Unos ejemplos de éstos son ácido caproico, ácido caprílico, ácidos grasos de sebo hidrogenados o no hidrogenados o bien sólo parcialmente hidrogenados, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido behénico, ácido palmito-esteárico, ácido mirístico y ácido elaídico. n está situado en el intervalo de 0 hasta 10, de manera preferida de 0 hasta 3 y de manera especialmente preferida de 0 hasta 1.

- 25 Otras preferidas materias primas para agentes suavizantes para el lavado de ropa, con las que se pueden combinar los poliésteres conformes al invento, son unas amido-aminas constituidas sobre la base de, por ejemplo, unas dialquil-triaminas y unos ácidos grasos de cadena larga, así como sus compuestos oxietilados o respectivamente sus variantes cuaternizadas. Estos compuestos poseen la siguiente estructura:



- 30 en la que
 R^1 y R^2 independientemente uno de otro, significan n- o respectivamente iso-alquilo de C₈-C₂₄, de manera preferida n-alquilo de C₁₀-C₁₈,

A significa -CO-NH- ó -NH-CO-,
n significa 1 - 3, preferiblemente 2,
m significa 1 - 5, preferiblemente 2-4.

5 Por cuaternización del grupo amino terciario se puede introducir adicionalmente un radical R^3 , que puede ser un alquilo de C_1-C_4 , de manera preferida metilo, y un ion de signo contrario X , que puede ser un cloruro, bromuro, yoduro o metilsulfato.

10 Los compuestos oxietilados de amido-aminas o respectivamente sus productos consecuentes cuaternizados se ofrecen bajo los nombres comerciales Varisoft® 510, Varisoft® 512, Rewopal® V 3340 y Rewoquat® W 222 LM.

Las preferidas concentraciones de uso de los poliésteres empleados conforme al invento en las formulaciones de agentes suavizantes, corresponden a las que se han mencionado para unas formulaciones de agentes de lavado.

15 Los agentes de lavado y limpieza conformes al invento contienen de manera preferida sustancias colorantes y sustancias odorantes o respectivamente de perfume.

20 Otro objeto del invento son unos agentes sólidos de limpieza de vajillas, que contienen los poliésteres más arriba definidos. En este caso se trata de unos agentes destinados a la limpieza de artículos de vidrio, porcelana, cubiertos, artículos de metales y materiales sintéticos en una máquina. Los poliésteres correspondientes al presente invento dan lugar a un muy buen comportamiento de salida del agua de lavado o respectivamente de aclarado junto a las superficies de los artículos mencionados. De esta manera se acorta el periodo de tiempo de desecación en la máquina lavadora y se consigue un material lavado sin residuos y exento de manchas. Además de ello, estos poliésteres son muy bien solubles en agua y permiten por consiguiente una reducción de la cantidad de agua para el lavado.

25 El contenido de los poliésteres empleados conforme al invento en unas formulaciones sólidas de agentes de lavado de vajillas para la máquina puede fluctuar dentro de amplios límites y es por lo general de 0,1 hasta 10 % en peso, de manera preferida de 0,5 hasta 5 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 hasta 3 % en peso, referido a la respectiva formulación.

30 Los agentes sólidos de limpieza de vajillas para la máquina pueden ofrecerse en forma de polvos o granulados o en forma de tabletas.

35 La producción de los agentes sólidos de lavado de vajillas conformes al invento no ofrece ningún tipo de dificultades y se puede efectuar de una manera conocida. Los agentes conformes al invento en forma de polvos o granulados se pueden producir mediante una sencilla mezcla de los poliésteres en forma de polvos o granulados con las otras sustancias constituyentes en la formulación de agente de lavado de vajillas en las correspondientes cantidades empleadas.

40 Los agentes sólidos para la limpieza de vajillas se pueden ofrecer también como cuerpos moldeados extrudidos. En este caso, una mezcla sólida y en lo esencial capaz de corrimiento, constituida a base de las sustancias constituyentes o de una parte de las sustancias constituyentes en la formulación para la limpieza de vajillas se prensa en forma de un cordón bajo presión y el cordón, después de la salida desde el molde perforado, se puede cortar mediante un dispositivo cortante a la dimensión previamente determinable del granulado.

Una forma de realización preferida conforme al invento la constituyen los agentes para la limpieza de vajillas en forma de tabletas, que pueden ser monofásicas o multifásicas, de un solo color o de múltiples colores y en particular se pueden componer de una capa o de varias, en particular dos, capas.

50 Se procede de manera preferida de tal modo que todos los componentes – eventualmente cada vez una capa – se mezclan en un mezclador y la mezcla se comprime mediante unas habituales prensas para tabletas, por ejemplo unas prensas excéntricas o unas prensas de rotor circular giratorio. En particular en el caso de tabletas de múltiples capas puede ser ventajoso que por lo menos una capa sea prensada previamente. De manera preferida, una tableta producida de esta manera tiene un peso de 10 g hasta 50 g, en particular de 15 g hasta 40 g. La forma espacial de las tabletas es arbitraria y puede ser circular, ovalada o poligonal, siendo posibles también unas formas intermedias.

55 Las esquinas y las aristas están de manera ventajosa redondeadas. Unas tabletas circulares tienen de manera preferida un diámetro de 30 mm hasta 40 mm. En particular, el tamaño de unas tabletas estructuradas en forma angulosa o paralelepípedica, que predominantemente se incorporan a través del dispositivo dosificador, por ejemplo de la máquina lavadora de vajillas, es dependiente de la geometría y del volumen de este dispositivo dosificador. Unas formas de realización preferidas dadas a modo de ejemplo, tienen una superficie de base de (20 hasta 30 mm) x (34 hasta 40 mm), en particular de 26 x 36 mm o de 24 x 38 mm.

60 Los agentes para la limpieza de vajillas en forma de tabletas pueden contener unos agentes disgregantes de tabletas. Entran en consideración unas sustancias tales como almidones, celulosas y derivados de celulosas, alginatos, dextranos, unas poli(vinil-pirrolidonas) reticuladas transversalmente así como unos sistemas constituidos a

base de ácidos débiles y unos agentes que contienen carbonatos, por ejemplo el ácido cítrico y el ácido tartárico en combinación con un hidrógeno-carbonato o carbonato, pero también unos silicatos estratificados finamente divididos y capaces de hincharse del tipo de las bentonitas y esmectitas. También se pueden emplear unas sustancias que contribuyen a la formación de gases, tales como el ácido cítrico, un bisulfato, un bicarbonato y un carbonato y un percarbonato, como posibles agentes auxiliares de la desintegración.

Los agentes disgregantes de tabletas se mezclan en una forma muy finamente dividida o bien antes del prensado con las demás sustancias constituyentes en las tabletas, que pueden presentarse en una forma finamente dividida o granular, pero también en una forma desde líquida hasta pastosa, o bien las demás sustancias constituyentes en las tabletas se revisten o respectivamente se empolvan con un agente disgregante de tabletas.

Los agentes sólidos para la limpieza de vajillas contienen los componentes usuales, escogidos en lo esencial a partir de agentes tensioactivos, de manera preferida agentes tensioactivos no iónicos, enzimas, aminoácidos y sus sales, mejoradores de detergencia, mejoradores de detergencia concomitantes, agentes de blanqueo, ácidos orgánicos, agentes hidrótrofos, sustancias colorantes y odorantes, otras sustancias auxiliares y aditivas específicas, tales como por ejemplo agentes antioxidantes, zeolitas, sales, agentes activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, óxidos metálicos fotoactivos, nanopartículas fotoactivas, agentes fotoactivadores, aditivos estabilizadores de enzimas, fungicidas, bactericidas, agentes inhibidores de los revestimientos, adiciones antiestáticas, agentes reguladores de la espuma, agentes inhibidores de la transferencia de los colores, agentes captadores de olores, polímeros, pigmentos, agentes para el control del pH, agentes para la absorción de rayos UV (ultravioletas), agentes aclaradores y blanqueadores ópticos, agentes dispersivos, de formación de complejos, de conservación y de corrosión del vidrio.

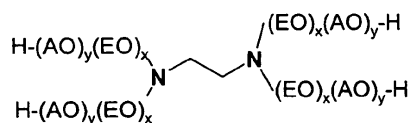
En los agentes de limpieza de vajillas para una máquina se prefieren unos compuestos pobres en espuma. Éstos son sobre todo unos agentes tensioactivos no iónicos, de manera preferida unos alcoholes alcoxilados, de manera ventajosa etoxilados, en particular primarios, que tienen de manera preferida desde 8 hasta 22 átomos de C y en promedio desde 1 hasta 25 unidades de óxido de etileno (OE) por cada mol de un alcohol, en los cuales el radical de alcohol puede ser lineal o de manera preferida estar ramificado con metilo en posición 2 o respectivamente puede contener radicales lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como ellos se presentan de manera usual en radicales de oxoalcoholes. En particular, sin embargo, son preferidos unos compuestos etoxilados de alcoholes con unos radicales lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 10 hasta 20 átomos de C, p.ej. procedentes de un alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u oleílico, y en promedio con 2 hasta 18 OE por cada mol del alcohol. El grado de etoxilación constituye un valor medio estadístico, que puede ser, para un producto especial, un número entero o fraccionario. Los compuestos etoxilados de alcoholes pueden tener una distribución de homólogos del óxido de etileno estrechada o amplia (narrow range ethoxylates o broad range ethoxylates = compuestos etoxilados de intervalo estrecho o compuestos etoxilados de intervalo ancho). Dentro de estas clases de productos entran las marcas Genapol® TM de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Otra clase más de agentes tensioactivos no iónicos empleados de manera preferente, que se emplean o bien como un único agente tensioactivo no iónico o en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos, la constituyen unos ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, de manera preferida etoxilados o bien etoxilados y propoxilados, de manera preferida con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular unos ésteres metílicos de ácidos grasos.

Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden emplear de una manera ventajosa, son unos alquil-poliglicósidos (APG), por ejemplo los de la fórmula general $RO(G)_z$, en la que **R** significa un radical alifático lineal o ramificado, en particular ramificado con metilo en posición 2, saturado o insaturado, con 8 hasta 22, de manera preferida con 12 hasta 18 átomos de C, y **G** representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, de manera preferida una glicosa. El grado de glicosilación **z** está situado en tal caso entre 1 y 4, de manera preferida entre 1 y 2. De manera preferida se emplean unos alquil-poliglicósidos lineales, por lo tanto unos alquil-poliglicósidos que se componen de un radical de glicosa y de una cadena de n-alquilo.

También pueden ser apropiados unos agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de aminas, por ejemplo un óxido de N-alquilo de coco-N,N-dimetil-amina y un óxido de N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietil-amina y unas alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos agentes tensioactivos no iónicos es de manera preferida de no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de ésta.

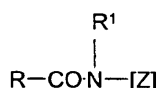
Son apropiados además los agentes tensioactivos no iónicos de la fórmula general



que tienen unidades alternantes de óxido de etileno y de óxidos de alquileo, de manera preferida unidades de óxido de propileno y las unidades de OE y OA (acrónimos de óxido de etileno y óxido de alquileo) pueden estar distribuidas estadísticamente o dispuestas a modo de bloques. Entre éstos se prefieren a su vez unos agentes tensioactivos con unos bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos unos a otros en cada caso de uno hasta diez grupos de OE o respectivamente OA, antes de que siga un bloque a base de los en cada caso otros grupos, y los índices *x* e *y* representan independientemente unos de otros unos números enteros de 1 hasta 10.

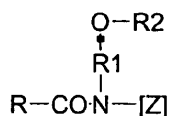
Los agentes tensioactivos no iónicos que se pueden emplear con preferencia especial son obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial Genapol® ED de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Otros apropiados agentes tensioactivos son polihidroxi-amidas de ácidos grasos de la fórmula general



en la que **R**CO representa un radical acilo alifático con 6 hasta 22 átomos de carbono, **R**¹ representa hidrógeno, o un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y **[Z]** representa un radical polihidroxi-alquilo lineal o ramificado con 3 hasta 10 átomos de carbono y con 3 hasta 10 grupos hidroxilo. En el caso de las polihidroxi-amidas de ácidos grasos se trata de unas sustancias conocidas, que usualmente se pueden obtener mediante una aminación en condiciones reductoras de un azúcar reductor con amoníaco, con una alquilamina o con una alcanolamina, y una subsiguiente acilación con un ácido graso, con un éster alquílico de ácido graso o con un cloruro de ácido graso.

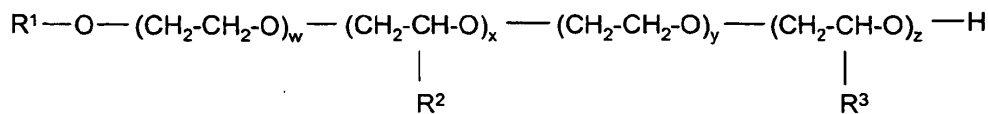
Al conjunto de las polihidroxi-amidas de ácidos grasos pertenecen también unos compuestos de la siguiente fórmula



en la que **R** representa un radical alquilo o alquileo lineal o ramificado con 7 hasta 12 átomos de carbono, **R**¹ representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un radical arilo con 2 hasta 8 átomos de carbono y **R**² representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo o un radical oxi-alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, siendo preferidos los radicales alquilo de C₁₋₄ o fenilo y **[Z]** representa un radical polihidroxi-alquilo lineal cuya cadena de alquilo está sustituida con por lo menos dos grupos hidroxilo, o unos derivados alcoxilados, de manera preferida etoxilados o propoxilados de este radical. **[Z]** se obtiene de manera preferida mediante una aminación en condiciones reductoras de un azúcar reductor, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden ser transformados luego mediante una reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos, en presencia de un alcóxido como catalizador, en las deseadas polihidroxi-amidas de ácidos grasos.

Como agentes tensioactivos no iónicos especialmente preferidos se han manifestado unos agentes tensioactivos no iónicos que forman espumas débilmente espumantes, que contienen unidades alternantes de óxido de etileno y de óxidos de alquileo, de manera preferida unidades de óxido de propileno y las unidades de OE y OA pueden estar distribuidas estadísticamente o dispuestas a modo de bloques. Entre éstos se prefieren a su vez los agentes tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando en cada caso unidos unos a otros de uno hasta diez grupos OE o respectivamente OA, antes de que siga un bloque a base de los en cada caso otros grupos.

Aquí se prefieren unos agentes de lavado y aclarado que contienen como uno o varios agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s), unos agentes tensioactivos de la fórmula general



en la que R^1 representa un radical alquilo o alquenilo de C_{6-30} de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado una vez o respectivamente múltiples veces; cada grupo R^2 o respectivamente R^3 es, independientemente de los otros, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y los índices w , x , y y z , independientemente unos de otros, representan unos números enteros de 1 hasta 10. Los preferidos agentes tensioactivos no iónicos de la fórmula (IV) se pueden producir mediante unos métodos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R^1-OH y de óxido de etileno o respectivamente un óxido de alquilenos. El radical R^1 en la fórmula (IV) puede variar dependiendo de la procedencia del alcohol. Si se usan unas fuentes naturales, el radical R^1 tiene un número par de átomos de carbono y por regla general está sin ramificar, siendo preferidos los radicales lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 12 hasta 22 átomos de carbono, p.ej. procedentes de los alcoholes laurílico, de coco, de grasa de palma, de pepita de palma, de estearílico, isoestearílico, oleílico, caprílico, cáprico, 2-etil-hexílico, isotridecílico, miristílico, cetílico, elaidílico, petroselinico, araquílico, gadoleílico, behenílico, erucílico y brasídico. Unos alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplo unos alcoholes de Guerbet o unos radicales ramificados con metilo en posición 2 o respectivamente lineales y ramificados con metilo en una mezcla, tal como ellos se presentan usualmente en los radicales de oxoalcoholes. De manera preferida, en tal caso el radical R^1 en la fórmula (IV) representa un radical alquilo con 6 hasta 30, de manera preferida con 8 hasta 18 átomos de carbono. Como unidad de óxido de alquilenos, que está contenida de manera alternante con respecto a la unidad de óxido de etileno en los agentes tensioactivos no iónicos preferidos, entra en consideración, junto al óxido de propileno, en particular el óxido de butileno. Sin embargo, también son apropiados otros óxidos de alquilenos, en los que R^2 y R^3 , independientemente unos de otros, se seleccionan entre $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. De manera preferida R^2 y R^3 representan un radical metilo. Unos agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden emplear con preferencia especial, son obtenibles por ejemplo bajo los nombres Genapol® EP 2564 y Genapol® EP 2584 de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Como agentes tensioactivos adicionales preferidos se emplean unos agentes tensioactivos no iónicos que forman débilmente espumas. Con preferencia especial está contenido un agente tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión situado por encima de la temperatura ambiente. Como consecuencia de esto, unos agentes preferidos están caracterizados por que ellos contienen uno o varios agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión situado por encima de 20°C , de manera preferida comprendido entre 25 y 50°C y en particular entre 25 y 45°C . Adicionalmente a los agentes tensioactivos no iónicos, que tienen unos puntos de fusión o reblandecimiento situados en el intervalo de temperaturas más arriba mencionado, son apropiados unos agentes tensioactivos no iónicos, que a la temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se emplean unos agentes tensioactivos no iónicos altamente viscosos a la temperatura ambiente, entonces se prefiere que éstos tengan una viscosidad situada por encima de 20 Pas, de manera preferida de 35 Pas y en particular por encima de 40 Pas. También son preferidos unos agentes tensioactivos no iónicos, que a la temperatura ambiente poseen una consistencia cerosa.

Unos preferidos agentes tensioactivos no iónicos que son sólidos a la temperatura ambiente, proceden de los conjuntos de los agentes tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y de mezclas de estos agentes tensioactivos con unos agentes tensioactivos constituidos estructuralmente de una manera más complicada, tales como unos agentes tensioactivos de poli(oxipropileno)/poli(oxietileno)/poli(oxipropileno) (OP/OE/OP). Tales agentes tensioactivos no iónicos de (OP/OE/OP) se distinguen además de ello por un buen control de la formación de espuma.

En una forma preferida de realización, el agente tensioactivo no iónico con un punto de fusión situado por encima de la temperatura ambiente es un agente tensioactivo no iónico etoxilado, que ha resultado a partir de la reacción de un alcohol monohidroxílico o un alquilfenol con 6 hasta 20 átomos de C con por lo menos 12 moles, de manera preferida 15 moles y en particular por lo menos 20 moles de óxido de etileno por cada mol de un alcohol o respectivamente un alquilfenol.

Un agente tensioactivo no iónico, que es sólido a la temperatura ambiente, especialmente preferido, se obtiene a partir de un alcohol graso de C_{16-20} de cadena lineal, preferiblemente a partir de un alcohol de C_{18} y de por lo menos 12 moles, de manera preferida 15 moles y en particular por lo menos 20 moles de óxido de etileno.

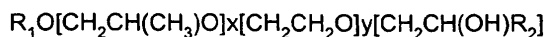
Por consiguiente son especialmente preferidos uno o varios agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) etoxilado(s), que se había(n) obtenido a partir de unos monohidroxi-alcanoles de C_{6-20} o unos alquil-fenoles de C_{6-20} o unos alcoholes grasos C_{6-20} y de más que 12 moles, de manera preferida más que 15 moles y en particular más que 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol.

El agente tensioactivo no iónico posee de manera preferida adicionalmente unas unidades de óxido de propileno en la molécula. De manera preferida tales unidades de OP constituyen hasta 25 % en peso, en particular hasta 15 % en peso de la masa molecular total del agente tensioactivo no iónico. Unos agentes tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son unos monohidroxi-alcanoles o alquil-fenoles etoxilados que adicionalmente tienen unas unidades de copolímeros de bloques de poli(oxietileno) y de poli(oxipropileno). La parte de alcohol o respectivamente de alquilfenol de tales moléculas de agentes tensioactivos no iónicos constituye en tal caso más de 30 % en peso, de manera preferida más de 50 % en peso y en particular más de 70 % en peso de la masa molecular total de tales agentes tensioactivos no iónicos. Unos agentes preferidos están caracterizados por el hecho de que ellos contienen unos agentes tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de propileno en la molécula constituyen hasta 25 % en peso, de manera preferida hasta 20 % en peso y en particular hasta 15 % en peso de la masa molecular total del agente tensioactivo no iónico.

Otros agentes tensioactivos no iónicos, que se han de emplear de una manera especialmente preferida, con unos puntos de fusión situados por encima de la temperatura ambiente, contienen desde 40 hasta 70 % de una mezcla de polímeros de bloques de poli(oxipropileno)/poli(oxietileno)/poli(oxipropileno) que contienen 75 % en peso de un copolímero de bloques invertido de poli(oxietileno) y poli(oxipropileno) con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25 % en peso de un copolímero de bloques de poli(oxietileno) y poli(oxipropileno), que está iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

Los agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden emplear con especial preferencia son obtenibles por ejemplo bajo el nombre de Genapol® PF 10 o Genapol® PF 20 de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Es preferido también un agente tensioactivo no iónico de la fórmula



en la que **R₁** representa un radical de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 4 hasta 18 átomos de carbono o unas mezclas de tales radicales, **R₂** representa un radical de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 hasta 26 átomos de carbono o unas mezclas de tales radicales y **x** representa unos valores comprendidos entre 0,5 y 1,5 y **y** representa un valor de por lo menos 15.

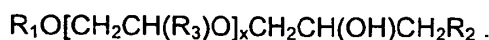
Otros agentes tensioactivos no iónicos que se pueden emplear de manera preferente, son los agentes tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados), cerrados por grupos extremos, de la fórmula



en la que **R₁** y **R₂** representan unos radicales de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, **R₃** representa H o un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo o terc.-butilo, **x** representa unos valores comprendidos entre 1 y 30, **k** y **j** representan unos valores comprendidos entre 1 y 12, de manera preferida entre 1 y 5. Cuando el valor de **x** es ≥ 2 , cada uno de los **R₃** en la fórmula situada más arriba puede ser diferente. **R₁** y **R₂** son de manera preferida unos radicales de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 6 hasta 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos unos radicales con 8 hasta 18 átomos de C. Para el radical **R₃** son especialmente preferidos H, metilo o etilo. Unos valores de **x** especialmente preferidos están situados en el intervalo de 1 hasta 20, en particular de 6 hasta 15.

Tal como ya se ha descrito, cada uno de los **R₃** en la fórmula general (VI) puede ser diferente, en el caso de que **x** sea ≥ 2 . De esta manera, la unidad de óxido de alquileo en el paréntesis anguloso (corchete) se puede hacer variar. Si **x** representa por ejemplo 3, el radical **R₃** puede formar unas unidades de óxido de etileno (**R₃** = H) o de óxido de propileno (**R₃** = CH₃), que pueden estar adosadas unas a otras en cualquier orden de sucesión, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor de 3 para **x** ha sido escogido en este caso a modo de ejemplo y puede ser absolutamente mayor, aumentando la amplitud de variación con unos valores crecientes de **x** e incluyendo por ejemplo un mayor número de grupos (OE), combinados con un pequeño número de grupos (OP), o a la inversa.

En particular, son preferidos los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, de la fórmula general



En esta fórmula **R₁**, **R₂** y **R₃** son como se han definido en el caso de la precedente fórmula general. Los **x** representan unos números desde 1 hasta 30, de manera preferida desde 1 hasta 20 y en particular desde 4 hasta 16. Son especialmente preferidos los agentes tensioactivos en los que los radicales **R₁** y **R₂** tienen desde 8 hasta 18 átomos de C, **R₃** representa H y **x** adopta unos valores desde 6 hasta 15. Unos agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden emplear con especial preferencia, son obtenibles por ejemplo bajo el nombre de Genapol® BE 2410, Genapol® BE 2810 o Genapol® BE 2805 de la entidad Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

De manera preferida, dentro del marco del presente invento se pueden emplear como agentes tensioactivos no iónicos unos agentes tensioactivos cerrados en los grupos extremos así como unos agentes tensioactivos no iónicos que tienen grupos butiloxi. Al primero de los conjuntos pertenecen en este caso en particular unos representantes de la fórmula general



en la que **R**₁ representa un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 hasta 30 átomos de C, **R**₂ representa un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 hasta 30 átomos de C, que opcionalmente está sustituido con 1, 2, 3, 4 o 5 grupos hidroxilo así como que opcionalmente está sustituido con otros grupos de éteres, **R**₃ representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc.-butilo y **x** puede adoptar unos valores comprendidos entre 1 y 40. **R**₂ puede opcionalmente estar alcoxilado, siendo escogido el grupo alcoxi de manera preferida a partir de grupos etoxi, propoxi, butiloxi y de sus mezclas.

Se prefieren en este caso unos agentes tensioactivos de la fórmula general (VIII), en los que **R**₁ representa un radical alquilo de C₉₋₁₁ o C₁₁₋₁₅, **R**₃ es = H y **X** adopta un valor de 8 hasta 15, mientras que **R**₂ representa de manera preferida un radical alquilo saturado, de cadena lineal o ramificado. Unos agentes tensioactivos especialmente preferidos se pueden describir también por las fórmulas C₉₋₁₁(OE)₈C(CH₃)₂CH₂CH₃, C₁₁₋₁₅(OE)₁₅(OP)₆-C₁₂₋₁₄ y C₉₋₁₁(OE)₈(CH₂)₄CH₃.

Son apropiados además unos agentes tensioactivos alcoxilados de manera mixta, siendo preferidos los que tienen grupos metiloxi. Tales agentes tensioactivos se pueden describir por la fórmula general



en la que **R**₁ representa un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 hasta 30, de manera preferida con 6 hasta 20 átomos de C, **a** representa unos valores comprendidos entre 2 y 30, **b** representa unos valores comprendidos entre 0 y 30 y **c** representa unos valores comprendidos entre 1 y 30, de manera preferida entre 1 y 20. Alternativamente, los grupos OE y OP en esta fórmula general pueden también estar permutados.

Unos representantes especialmente preferidos de este conjunto de agentes tensioactivos se pueden describir por las fórmulas C₉₋₁₁(OP)₃(OE)₁₃(OB)₁₅, C₉₋₁₁(OP)₃(OE)₁₃(OB)₆, C₉₋₁₁(OP)₃(OE)₁₃(OB)₃, C₉₋₁₁(OE)₁₃(OB)₆, C₉₋₁₁(OE)₁₃(OB)₃, C₉₋₁₁(OP)(OE)₁₃(OB)₃, C₉₋₁₁(OE)₈(OB)₃, C₉₋₁₁(OE)₈(OB)₂, C₁₂₋₁₅(OE)₇(OB)₂, C₉₋₁₁(OE)₈(OB)₂, y C₉₋₁₁(OE)₈(OB). Un agente tensioactivo especialmente preferido de la fórmula C₁₃₋₁₅(OE)₉₋₁₀(OB)₁₋₂ es obtenible comercialmente bajo el nombre Plurafac[®] LF 221. Se puede emplear con preferencia también un agente tensioactivo de la fórmula C₁₂₋₁₃(OE)₁₀(OB)₂. Para la represión de la formación de espuma en el proceso de lavado se pueden emplear unos agentes inhibidores de la espuma. Como agentes inhibidores de la espuma son adecuados por ejemplo unos jabones de procedencia natural o sintética, que tienen una alta proporción de ácidos grasos de C₁₈-C₂₄. Unos apropiados agentes inhibidores de la espuma, que son de un tipo no tensioactivo, son por ejemplo unos organopolisiloxanos y sus mezclas con un ácido silícico microfino, eventualmente silanizado, así como unas parafinas, unas ceras, unas ceras monocristalinas y sus mezclas con un ácido silícico silanizado o con bis-alquilen-diamidas de ácidos grasos. Con ventajas se utilizan también unas mezclas constituidas a base de diferentes agentes inhibidores de la espuma, por ejemplo las formadas a base de siliconas, parafinas o ceras. De manera preferida, los agentes inhibidores de la espuma, en particular los agentes inhibidores de la espuma que contienen siliconas y/o parafinas, están unidos a una sustancia de soporte granular soluble o respectivamente dispersable en agua. En particular son preferidas en tal caso unas mezclas de parafinas y de la bis-estearil-etilendiamida.

En el marco del presente invento son preferidos unos agentes para la limpieza de vajillas, que contienen el o los agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) en unas proporciones de desde 0,5 hasta 10 % en peso, de manera preferida de desde 1 hasta 5 % en peso, y de manera especialmente preferida de desde 1,5 hasta 4 % en peso, en cada caso referidas al agente acabado.

En unión con los mencionados agentes tensioactivos no iónicos, se pueden emplear también unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, poseyendo éstos solamente una importancia secundaria a causa de su comportamiento de formación de espuma al lavar vajillas a máquina y empleándose en la mayor parte de los casos solamente en unas proporciones situadas por debajo de 10 % en peso, la mayor parte de las veces incluso por debajo de 5 % en peso, por ejemplo de desde 0 hasta 2,5 %, en peso, en cada caso referidas al agente.

Para el mejor desprendimiento de restos de comidas que contienen proteínas o almidones, se pueden emplear de manera preferida unas enzimas tales como unas proteasas, amilasas, lipasas o celulasas, por ejemplo unas proteasas tales como BLAP TM 140 de la entidad Henkel, Optimase TM -M-440, Optimase TM -M-330, Opticlean TM -M-375, Opticlean TM -M-250 de la entidad Solvay Enzymes, Maxacal TM CX 450 000, Maxapem TM de la

- entidad Ibis, Savinase TM 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T de la entidad Novo, o Experase TM T de la entidad Ibis; unas amilasas tales como Termamyl TM 60 T, de la entidad Novo, Amylase-LT TM de la entidad Solvay Enzymes o Maxamyl TM P 5000, CXT 5000 o CXT 2900 de la entidad Ibis; unas lipasas tales como Lipolase TM 30 T de la entidad Novo; unas celulasas tales como Celluzym TM 0,7 T de la entidad Novo Nordisk. Las enzimas pueden estar contenidas en los agentes conformes al invento en una proporción de desde 0,1 hasta 5 % en peso, de manera preferida de desde 1 hasta 3 % en peso, referida a la totalidad del agente de lavado de vajillas.
- Como aminoácidos entran en cuestión unos aminoácidos sintéticos o que se presentan en la naturaleza, que son obtenibles p.ej. por hidrólisis a partir de proteínas vegetales o animales tales como colágeno, queratina, caseína, elastina, la proteína de soja, gluten de trigo o una proteína de almendras.
- Son preferidos unos alfa-aminoácidos, p.ej. serina, treonina, ornitina, arginina, lisina, asparagina, glutamina, fenilalanina o tirosina, pero en particular glicina, alanina, valina, leucina e isoleucina. Se prefieren especialmente la glicina o sus sales de metales alcalinos o de amonio, p.ej. el glicinato de sodio.
- Junto a los aminoácidos, se pueden emplear en los agentes de lavado de vajillas conformes al invento también sus sales de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio, en particular las sales de sodio.
- Mediante una variación de la relación de los aminoácidos a sus sales se puede ajustar asimismo sin problemas, igual a como con el sistema de un hidrógenocarbonato y un carbonato, un determinado valor del pH deseado. En lo que se refiere a la inhibición de recubrimientos con cal, sin embargo, el sistema de un aminoácido y una sal del aminoácido es manifiestamente superior al sistema de un hidrógenocarbonato y un carbonato.
- Los aminoácidos o respectivamente las sales de aminoácidos están contenidos/as en los agentes conformes al invento en unas proporciones de desde 0,5 hasta 60 % en peso, de manera preferida de desde 10 hasta 50 % en peso. En tal caso, se pueden utilizar también unas mezclas de diferentes aminoácidos o respectivamente sales de aminoácidos. Facultativamente pueden estar contenidos unos carbonatos y/o hidrógenocarbonatos, en particular carbonatos y/o hidrógenocarbonatos de metales alcalinos, en unas proporciones de hasta 15 % en peso, referidas a todo el agente de lavado de vajillas. De manera preferida, los agentes de lavado de vajillas conformes al invento están sin embargo exentos de carbonatos y/o hidrógenocarbonatos. También se prescinde de manera preferida del empleo de metasilicatos con un alto contenido de metales alcalinos, p.ej. el metasilicato de sodio; unos disilicatos, por el contrario, pueden estar contenidos en forma de sus sales de metales alcalinos facultativamente en unas proporciones de desde 0,1 hasta 20 % en peso, referidas a todo el agente de lavado de vajillas.
- Como componentes mejoradores de detergencia, a los que les corresponde la función propiamente dicha de formar complejos con agentes formadores de dureza del agua y mantener a la cal precipitada en una forma dispersada en el baño de tratamiento de lavado, para impedir de esta manera unos revestimientos con cal entran en cuestión p.ej. ácidos organofosfónicos o respectivamente sus sales, silicatos estratificados cristalinos, zeolitas, ácidos carboxílicos orgánicos di- y plurifuncionales o respectivamente sus sales, almidones oxidados y poli(ácidos carboxílicos) o respectivamente policarboxilatos. Se prescinde de manera preferida por motivos ecológicos de los fosfatos que anteriormente se utilizaban, p.ej. el trifosfato de pentasodio, que en principio también pueden estar contenidos.
- Unos preferidos componentes mejoradores de detergencia son unos ácidos carboxílicos orgánicos di- o plurifuncionales o respectivamente sus sales, en particular el ácido cítrico o respectivamente sus sales y/o unos poli(ácidos carboxílicos) o respectivamente policarboxilatos sintéticos, que están contenidos en una proporción total de desde 1 hasta 60 % en peso, de manera preferida de desde 10 hasta 40 % en peso, referida a todo el agente de lavado de vajillas.
- Como poli(ácidos carboxílicos) o respectivamente policarboxilatos sintéticos se han de entender los polímeros sintéticos o respectivamente sus sales de los productos de polimerización de ácidos carboxílicos insaturados o respectivamente de sus sales, a los/las que pertenecen p.ej. un poli(ácido acrílico), un poli(ácido metacrílico), unos poli(ácidos maleicos) o unos copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico o respectivamente el anhídrido de ácido maleico.
- Unos apropiados poliacrilatos son p.ej. Alcosperse TM 102, 104, 106, 404, 406 de la entidad Alco, Acrysole TM A N1, MW 45 N, LMW 10 N de la entidad Norsohaas, Degapas TM de la entidad Degussa; unos apropiados copolímeros constituidos a base de un poli(ácido acrílico) y de ácido maleico son p.ej. Sokalan TM cP 5, CP 7 de la entidad BASF, Acrysol TM QR 1014 de la entidad Norsohaas y Alcosperse TM 175 de la entidad Alco.
- Los agentes para el lavado de vajillas pueden contener por lo demás unos agentes de blanqueo constituidos sobre la base de oxígeno, en particular unos perboratos y/o percarbonatos en una proporción de desde 0,5 hasta 20 % en peso, de manera preferida de hasta 10 % en peso, referida a todo el agente de lavado de vajillas.

Tienen una importancia especial el perborato de sodio tetrahidrato ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), el perborato de sodio monohidrato ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) y el peroxicarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$). Otros agentes de blanqueo útiles son p.ej. una sales perácidas de ácidos orgánicos tales como perbenzoatos o sales de ácido diperdodecanodioico. Además, están contenidos facultativamente unos agentes activadores del blanqueo. Unos apropiados agentes activadores del blanqueo son en particular unos compuestos N-acílicos y O-acílicos, de manera preferida unas diaminas tetraaciladas tales como la tetraacetil-etilendiamina (TAED). Los agentes conformes al invento contienen tales agentes activadores del blanqueo en una proporción de desde 0,1 hasta 10 % en peso, de manera preferida de desde 1 hasta 5 % en peso. Los agentes conformes al invento pueden contener facultativamente también unos agentes que desprenden cloro activo, tales como p.ej. el ácido tricloroisocianúrico; de manera preferida ellos, sin embargo, están exentos de agentes que desprenden cloro activo.

Como ácidos se prefieren en particular unos ácidos orgánicos, de manera preferida unos ácidos monocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos de manera corta. Unos ejemplos de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos son ácidos alquílicos y alquenílicos de C_1 hasta C_6 tales como ácido glutárico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido adípico y ácido acético. Unos ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos son ácido hidroxi-acético y ácido cítrico.

Los poliésteres conformes invento pueden pasar a emplearse en unas formulaciones de aclarado separadas.

Una forma de realización especialmente preferida la constituyen unas formulaciones sólidas de agentes limpiadores de vajilla con un agente aclarador integrado, que junto a los poliésteres conformes al invento, contiene desde 0 hasta 50 % en peso de fosfatos, de manera preferida de trifosfato de pentasodio, desde 0 hasta 5 % en peso de unos fosfonatos, desde 0 hasta 50 % en peso de citrato de sodio, desde 0 hasta 10 % en peso de unos policarboxilatos de sodio, desde 0 hasta 40 % en peso de carbonato de sodio, desde 0 hasta 25 % en peso de un hidrógenocarbonato de sodio, desde 0 hasta 30 % en peso de disilicato de sodio, desde 5 hasta 15 % en peso de un agente de blanqueo, de manera preferida perborato de sodio, desde 1 hasta 5 % en peso de un agente activador del blanqueo, de manera preferida TAED, desde 1 hasta 5 % en peso de unas enzimas, de manera preferida unas proteasas y amilasas, desde 1 hasta 10 % en peso de unos agentes tensioactivos no iónicos, de manera preferida de unos compuestos alcoxilados de alcoholes grasos y un poli(etilenglicol), desde 0 hasta 2 % en peso de unas parafinas y desde 0 hasta 1 % en peso de unas sustancias protectoras de la plata, sustancias odorantes y colorantes.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar con mayor detalle el objeto del invento, sin restringirlo a ellos.

Ejemplos:

1) Prescripción general de síntesis para la preparación de los poliésteres no iónicos 1 hasta 8.

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 2 l, provisto de un agitador de KPG (vidrio de precisión calibrado), un termómetro, interno una columna de Vigreux un puente de destilación y un colector previo de destilación de Anschütz-Thiele, se dispusieron previamente en primer lugar los eductos (productos de partida) tereftalato de dimetilo (DMT), 1,2-etanodiol (EG) y/o 1,2-propanodiol (PG) y acetato de sodio anhidro (NaOAc) (acerca de los datos cuantitativos véase la Tabla 1).

La mezcla se calentó gradualmente sobre un baño de aceite a aproximadamente 125 °C hasta que se haya fundido totalmente. A partir de aproximadamente 130 °C se inició la transesterificación, separándose por destilación el metanol. Aproximadamente a los 15 minutos después del comienzo de la cristalización, se añadió el tetraisopropilato de titanio (IPT) a una temperatura de 160 °C. Después de aproximadamente 2 horas en total, se interrumpió la transesterificación a 200 °C y se hizo bajar el baño de aceite.

A continuación, se añadieron a la masa fundida los correspondientes poli(etilenglicoles) (PEG), metil-poliglicoles (MPEG) y eventualmente compuestos polifuncionales (PFV) (acerca de los datos cuantitativos véase la Tabla 1) y se siguió calentando hasta aproximadamente 215 °C. Seguidamente, se aplicó un vacío, que se hizo descender en el transcurso de 30 minutos hasta llegar a 10 mbar. A continuación, se condensó posteriormente durante aproximadamente una hora más a 215 °C/10 mbar, disminuyendo apreciablemente la cantidad del material destilado resultante. Finalmente, se hace bajar el baño de aceite, el equipo se separa del vacío y se ventila con nitrógeno. La masa fundida todavía caliente se descargó.

Tabla 1: Eductos y cantidades empleadas de eductos para la preparación de los poliésteres 1 hasta 8

Educto	Poliéster 1	Poliéster 2	Poliéster 3	Poliéster 4	Poliéster 5	Poliéster 6	Poliéster 7	Poliéster 8
DMT/mol	0,7	0,5	0,15	0,25	0,16	0,25	0,16	0,16
EG/mol	1,35	0,28	0,3	0,46	0,3	0,48	0,3	0,3
PG/mol	-	0,68	-	-	-	-	-	-
Tipo de PEG	6000	6000	6000	4000	6000 / 200	3000	6000	6000
PEG/mol	0,16	0,13	0,04	0,065	0,04 / 0,004	0,07	0,04	0,04
Tipo de MPEG	-	750 / 2000	750 / 2000	750 / 2000	-	-	-	-
MPEG/mol	-	0,05 / 0,02	0,015 / 0,007	0,024 / 0,011	-	-	-	-
IPT	0,0007	0,0005	0,0001	0,0002	0,00016	0,0002	0,0002	0,00015
NaOAc	0,004	0,006	0,0009	0,0015	0,0009	0,0015	0,0009	0,0002
Tipo de PFV	-	-	-	-	-	-	A	B
PFV/mol	-	-	-	-	-	-	0,01	0,0015

El poliéster 4 y el poliéster 6 no entran dentro del conjunto reivindicado

- 5 A ácido 2,2-bis(hidroximetil)-propiónico
 B pentaeritritol
 DMT tereftalato de dimetilo
 EG 1,2-etanodiol
 PG 1,2-propanodiol
 PEG poli(etilenglicoles) (200, 1500, 3000, 4000, 6000)
 10 IPT tetraisopropilato de titanio
 NaOAc acetato de sodio
 PVF compuestos polifuncionales
 MPEG metil-poliglicoles.

II.) Investigaciones técnicas de uso de los poliésteres no iónicos 1 hasta 8

- 15 II.a) Determinación del factor de fluidez ff_c a partir de unas mediciones en un aparato cizallador anular.

Para la evaluación de las propiedades de fluidez de los poliésteres para el desprendimiento de la suciedad producidos, es adecuada de manera óptima la magnitud adimensional factor de fluidez ff_c , que es definida como la relación de la tensión de solidificación σ_1 a la resistencia mecánica del material a granel σ_c .

$$ff_c = \sigma_1 / \sigma_c.$$

- 20 El material a granel que se había de ensayar se solidificó primeramente mediante la tensión de solidificación σ_1 . A continuación se sometió a la muestra a una tensión de compresión creciente. La tensión que conduce a la rotura (es decir a la fluidez) de la muestra de material a granel es la resistencia mecánica del material a granel σ_c . Cuanto más grande es el factor de fluidez ff_c tanto mejores propiedades de fluidez tiene el material a granel. Se usó la siguiente clasificación según Jenike.

- 25 $ff_c < 1$ no fluyente
 $1 < ff_c < 2$ desde muy coherente hasta no fluyente
 $2 < ff_c < 4$ coherente
 $4 < ff_c < 10$ ligeramente fluyente
 $10 < ff_c$ libremente fluyente

- 30 Las indicadas capacidades de fluir fueron determinadas mediante un aparato de cizalladura anular del tipo RST-01.pc de la entidad Dr. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik. La medición y la evaluación se efectuaron automáticamente (de un modo controlado por ordenador)

II.b) Investigación del efecto de desprendimiento de la suciedad:

- Los poliésteres para el desprendimiento de la suciedad conformes al invento se ensayaron con el “ensayo de aceite de motor sucio” (“Dirty Motor Oil Test”) en cuanto a su efecto de desprendimiento de la suciedad. Para esto, los polímeros se añadieron al agente de lavado de ensayo IEC-A en una concentración de 1 % (de sustancia activa) y a continuación se formuló una lejía de lavado con una concentración del agente de lavado de 6 g/l. Con la lejía de lavado se lavaron previamente los dos tejidos de ensayo normalizados de poliéster/algodón WFK 20A y de poliéster WFK 30A. Los tejidos fueron a continuación secados y ensuciados con un aceite usado de motor. Después de una acción del aceite usado de motor durante una hora a la temperatura ambiente, los trozos ensayados de tejidos ensuciados se lavaron posteriormente en las mismas condiciones de lavado con el agente de lavado de ensayo IEC-A, que contenía los polímeros conformes al invento. Después de la desecación, se midió la remisión de los tejidos de ensayo. Como comparación, se lavaron unos tejidos de ensayo ensuciados en las mismas condiciones de ensayo, pero sin la adición de los polímeros para el desprendimiento de la suciedad al agente de lavado de ensayo y se determinó la remisión de éstos.
- Las diferencias de los valores de remisión procedentes de los que habían sido lavados con un polímero para el desprendimiento de la suciedad y de los que habían sido lavados sin ningún polímero para el desprendimiento de la suciedad, reproducen el efecto de desprendimiento de la suciedad que se había conseguido. Como marco de referencia (en inglés Benchmark) se investigó el efecto de desprendimiento de la suciedad de dos polímeros para el desprendimiento de la suciedad, granulados, que están disponibles comercialmente.

Las condiciones de lavado detalladas se reproducen en la Tabla 2

Tabla 2: Condiciones de lavado

Maquina de lavado:	Linitest
Dureza del agua	15°dH
Relación del baño de tratamiento	1 : 40
Temperatura de lavado	40°C
Período de tiempo de lavado	30 min
Concentración del agente de lavado	6 g/l

La composición del agente de lavado de ensayo IEC-A utilizado la muestra la Tabla 3

Tabla 3: Polvo de lavado IEC-A (exento de fosfato, como agente de blanqueo)

Alquil-benceno sulfonato, sal de Na	8,8 %
Compuesto etoxilado de un alcohol de C ₁₂₋₁₈ con 7 OE	4,7 %
Jabón	3,2 %
Agente inhibidor de la espuma DC2-4248S, de Dow Corning	3,9 %
Zeolita 4 ^a	28,3 %
Carbonato de sodio	11,6 %
Policarboxilato (Sokalan® CP5)	2,4 %
Silicato de sodio	3,0 %
Carboximetil-celulosa	1,2 %
Fosfonato (Dequest® 2066)	2,8 %
Agente aclarador o blanqueador óptico	0,2 %
Silicato de sodio	6,5 %
Proteasa Savinase® 8.0, de Novo Nordisk	0,4 %
TAED	5,0 %
Percarbonato de sodio	18,0 %

II.c) Resultados de las investigaciones técnicas de uso.

Tabla 4: Efectos de desprendimiento de la suciedad, pesos moleculares, puntos de fusión así como propiedades de fluidez de los poliésteres para el desprendimiento de la suciedad 1 hasta 8, en comparación con los productos Repel-O-Tex® SRP 6 y Sokalan® SR 100 habituales en el mercado

	DMO 1	DMO 1	GPC M _p	p.f.	ff _c
Poliéster 1	5,1	4,3	9.970	57	18
Poliéster 2	4,5	5,0	8.930	58	16
Poliéster 3	4,9	1,2	7.070	55	16
Poliéster 4	5,1	2,5	7.750	52	14
Poliéster 5	5,1	4,8	11.360	57	17
Poliéster 6	4,1	5,2	8.540	49	10
Poliéster 7	2,3	2,0	7.420	58	17
Poliéster 8	7,3	6,0	8.340	57	16
Repel-O-Tex SRP 6	7,9	3,8	-	48	4
Sokalan SR 100	3,1	0,7	-	-	4

DMO 1: Efecto de desprendimiento de la suciedad frente a un aceite de motor sucio en el tejido de ensayo WFK 20A

DMO 2: Efecto de desprendimiento de la suciedad frente a un aceite de motor sucio en el tejido de ensayo WFK 30A

GPC: cromatografía de permeación en gel

p.f.: punto de fusión [°C] (definido como el máximo de pico procedente de la calorimetría de barrido diferencial)

ff_c: factor de fluidez, determinado a partir de mediciones en el aparato de cizalladura anular.

Repertorio de los productos comerciales utilizados.

Repel®-O-Tex SRP 6 (de la entidad Rhodia) Poliéster para el desprendimiento de la suciedad no iónico en forma de granulado con aproximadamente 99 % de WS

Sokalan® SR 100 (de la entidad BASF) Poliéster para el desprendimiento de la suciedad no iónico en forma de granulado con aproximadamente 100% de WS

Medición de los puntos de fusión:

El intervalo de fusión de las sustancias se determinó mediante una calorimetría de barrido diferencial en un aparato Mettler Toledo DSC 821e. Se midió en un intervalo de temperaturas comprendido entre 10 °C y 80 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °K por minuto en un crisol de aluminio. Los puntos de fusión indicados corresponden al máximo de pico de la curva de reblandecimiento dibujada.

Determinación de los pesos moleculares:

La distribución de los pesos moleculares se determinó mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC). En este caso se midió frente a un patrón de poliestireno-sulfonato estrechamente distribuido y se trabajó con una mezcla de acetonitrilo y agua en la relación ponderal de 45:55 como la mezcla de disolventes. Para la separación se utilizó una columna Suprema 30. Se inyectaron 100 µl de una solución que tenía la concentración de 1.000 g/l y se eluyeron con un caudal de flujo de 0,8 ml/min. Los pesos moleculares indicados se determinaron como el máximo de pico M_p de la curva de distribución medida.

REIVINDICACIONES

1. Aditivos para agentes de lavado y limpieza, obtenidos mediante una policondensación de
 - a) un ácido dicarboxílico aromático y/o sus ésteres de alquilo de C_1 - C_4 ,
 - b) etilenglicol,
 - 5 c) 1,2-propilenglicol,
 - d) un poli(etilenglicol) con una masa molecular media $[M_n]$ de 5.000 hasta 8.000 g/mol,
 - e) un alquil de (C_1 - C_4)-poli(alquilenglicol)-éter con una masa molecular media del poli(alquilenglicol)-éter de 200 hasta 5.000 y
 - 10 f) un compuesto polifuncional, siendo las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a); de 0,1 hasta 4 moles para el componente b); de 0 hasta 4 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,5 moles para el componente d); de 0 hasta 0,5 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,25 moles para el componente f), y que están caracterizados por un peso molecular con el máximo de pico M_p de 6.000 hasta 14.000 g/mol.
- 15 2. Aditivos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a); son de 1,0 hasta 2,5 moles para el componente b); de 0 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,4 moles para el componente d); de 0 hasta 0,25 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,2 moles para el componente f).
- 20 3. Aditivos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que las relaciones molares de los componentes b), c), d), e) y f), en cada caso referidas a 1 mol del componente a); son de 1,0 hasta 2,5 moles para el componente b); de 0 moles para el componente c); de 0,1 hasta 0,3 moles para el componente d); de 0 hasta 0,2 moles para el componente e) y de 0 hasta 0,1 moles para el componente f).
4. Aditivos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que el componente a) es el ácido tereftálico y/o el éster dimetílico de ácido tereftálico.
- 25 5. Aditivos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que el poli(etilenglicol) d) tiene una masa molecular media $[M_n]$ de 5.000 hasta 6.000, en particular de 6.000.
6. Aditivos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizados por que ellos tienen un factor de fluidez η_{sp}/c de más que 8, de manera preferida de 10 hasta 30.
- 30 7. Aditivos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizados por que ellos tienen un punto de fusión situado por encima de 40 °C, de manera preferida por encima de 50 °C, en particular por encima de 55 °C.
8. Agentes de lavado y limpieza que contienen un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1.