

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 743**

51 Int. Cl.:

C11D 1/825 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C11D 1/722 (2006.01)

C11D 1/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2008 E 08803307 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2185675**

54 Título: **Alcoxilatos de alquilo esterificados como agentes humectantes sólidos de baja formación de espuma**

30 Prioridad:

29.08.2007 EP 07115192

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

28.04.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BITTNER, CHRISTIAN;
TROPSCH, JÜRGEN;
KAHL, ROLF-DIETER;
STÖSSER, MICHAEL y
KUMMETER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 534 743 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

Alcoxilatos de alquilo esterificados como agentes humectantes sólidos de baja formación de espuma

La presente invención se refiere a formulaciones de agente de lavado o de agente de limpieza que contienen mezclas de tensioactivos de baja formación de espuma, así como al uso de las mezclas de tensioactivos.

5 Los tensioactivos son sustancias que pueden reducir la tensión de superficie límite. Normalmente los tensioactivos disponen de una estructura característica y presentan al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo funcional hidrófobo. Cuando las dos partes de la molécula se encuentran en equilibrio una con respecto a otra, se acumula la sustancia en una superficie límite y se alinea, es decir los grupos hidrófilos se dirigen por ejemplo hacia una fase acuosa y los grupos hidrófobos hacia otras fases sólidas, líquidas o gaseosas. Otra particularidad de los
10 tensioactivos es la formación de agregados superiores, las denominadas micelas. En éstas se disponen las moléculas de tensioactivo de manera que los grupos polares forman por ejemplo una cubierta esférica. Esto hace que se vuelvan solubles sustancias tales como partículas de suciedad en una solución acuosa con formación de micelas.

15 Por tanto, los tensioactivos son adecuados en particular para la limpieza de superficies y como aditivo en agentes de lavado.

Los tensioactivos que presentan un componente hidrófobo y un componente hidrófilo están ampliamente extendidos. Su tendencia a la formación de espuma los hace sin embargo para muchas aplicaciones no aptos o aptos sólo de manera condicionada. Por tanto se propusieron en particular tensioactivos no iónicos que presentan un segundo bloque hidrófobo, de modo que se limita el volumen de espuma.

20 El documento DE-A 12 43 312 describe por ejemplo el uso de alcoxilatos de alquilo que están esterificados con un ácido carboxílico alifático de cadena corta o aromático, como tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma.

Compuestos similares se dan a conocer en el documento DE-A 25 44 707. También en este caso se forma el componente ácido mediante un ácido alifático de cadena corta, concretamente ácido acético.

25 El documento EP-A 035 702 da a conocer aditivos antiespumantes que comprenden tensioactivos no iónicos. Estos tensioactivos deben comprender de 3 a 10 unidades de óxido de etileno.

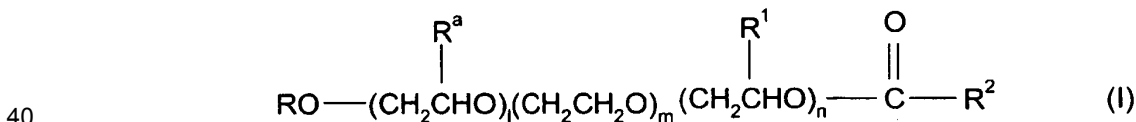
El documento WO-A 94/03251 da a conocer agentes antiespumantes cerrados con grupos terminales, en los que como componente alcohol se usa un poliglicoléter de alcohol graso que contiene igualmente de manera preferente hasta 10 unidades de óxido de etileno o propileno.

30 Además se describen en el documento WO-A 2006/097435 mezclas de tensioactivos de baja formación de espuma que presentan buenas propiedades con respecto a la atenuación de formación de espuma. Éstas tienen hasta 35 unidades de etilenglicol y se encuentran en forma de un éster. Es desventajoso en estas mezclas de tensioactivos sin embargo que éstas presentan un punto de fusión en el intervalo de aproximadamente 30-33 °C, de modo que éstas son poco adecuadas para formulaciones sólidas de agente de lavado y de limpieza.

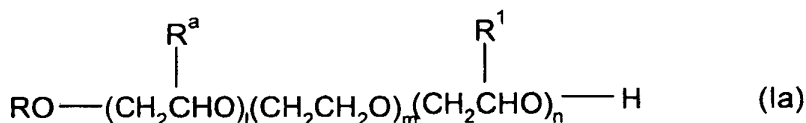
35 Por tanto existe una necesidad de formulaciones de agente de lavado o de agente de limpieza alternativas que contengan mezclas de tensioactivos de baja formación de espuma.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención se encuentra en proporcionar tales formulaciones.

El objetivo se consigue mediante una formulación de agente de lavado o de agente de limpieza que a temperatura ambiente se encuentra en forma sólida, que contiene una mezcla de tensioactivos de baja formación de espuma que contiene ésteres de fórmula general (I)



y sus alcoholes de fórmula general (Ia)



en las que

R es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 8 a 22 átomos de carbono;

R^a, R¹ son independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono;

R² un resto alquilo ramificado o no ramificado con 5 a 17 átomos de carbono;

l, n son independientemente entre sí un número de 1 a 5 y

5 m es un número de 38 a 70 y

en la que la proporción de las cantidades molares de los ésteres (I) con respecto a los alcoholes (Ia) asciende a al menos 17:3 y l+n+m es un número de 46 a 75; así como adyuvantes.

10 Se encontró concretamente que las formulaciones de acuerdo con la invención que contienen mezclas de tensioactivo, debido a su número más alto de unidades de etilenglicol en comparación con las mezclas del documento WO-A 2006/097435, presentan un punto de fusión más alto, pudiéndose conseguir sin embargo sorprendentemente acciones de atenuación de formación de espuma comparables sólo cuando la proporción de la cantidad molar de los ésteres (I) con respecto a los alcoholes (Ia) asciende al menos a 17:3, lo que corresponde a un grado de esterificación de al menos el 85 %.

15 Según esto, las mezclas de tensioactivos en efecto presentan valores de HLB muy altos, encontrándose sin embargo una atenuación de la formación de espuma en comparación excelente preferentemente en un intervalo de temperatura de 0-120 °C.

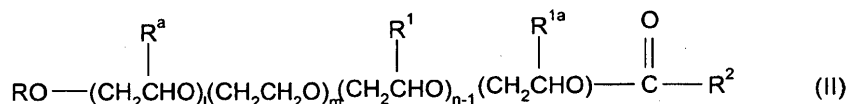
El valor de HLB resulta a este respecto como cociente de la cantidad de óxido de etileno con respecto a la cantidad total x 20. Generalmente, el valor de HLB está definido mediante la fórmula

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_L}{M_G} \right),$$

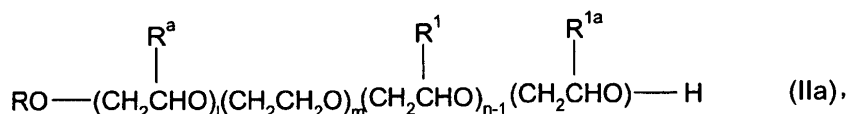
20 en la que M_L indica el peso molecular de las proporciones lipófilas y M_G indica el peso total. Ciertas especificaciones más detalladas para esto se encuentran en H.-D. Dörfer, Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme, Springer Verlag 2002, capítulo 9.3 "Physikalische Eigenschaften und Wirkungen der Tenside".

Las mezclas de tensioactivos de baja formación de espuma presentan normalmente un valor de HLB superior a 17,7 y preferentemente inferior a 18,5.

25 Las mezclas de tensioactivos en formulaciones de acuerdo con la presente invención pueden contener ésteres de fórmula general (II):



así como sus alcoholes de fórmula general (IIa)



30 en las que R^{1a} es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y R, R^a, R¹, R², l, m y n tienen el significado anterior.

La expresión "resto alquilo" significa en el contexto de la presente invención un resto de hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado saturado con el número de átomos de carbono indicado respectivamente.

35 La proporción de las cantidades molares de los ésteres (I) con respecto a los alcoholes (Ia) o (II):(IIa) asciende al menos a 17:3, lo que corresponde a un grado de esterificación de al menos el 85 %.

Preferentemente, la proporción asciende a 7:1 (que corresponde a un grado de esterificación del 87,5 %) más preferentemente al menos a 9:1 (que corresponde al 90 %), más preferentemente al menos a 37:3 (al menos el 92,5 %), más preferentemente al menos a 19:1 (al menos el 95 %) y más preferentemente al menos a 39:1 (al menos el 97,5 %).

40 La proporción puede determinarse por medio de RMN-¹H y/o por medio de la cantidad del agua separada durante la esterificación. El experto conoce otros procedimientos.

La mezcla de tensioactivos de baja formación de espuma en formulaciones de la presente invención no presenta exclusivamente ésteres de fórmula general (I) o (II), lo que corresponde a un grado de esterificación del 100 % (esterificación completa).

5 Normalmente, la proporción de la cantidad molar de los ésteres (I) con respecto a los alcoholes (Ia) o (II):(IIa) asciende como máximo a 999:1 (un grado de esterificación de como máximo el 99,9 %), más preferentemente como máximo a 199:1 (como máximo el 99,5 %) y mucho más preferentemente como máximo a 99:1 (como máximo el 99 %).

10 Preferentemente, el resto R es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 12 a 22 átomos de carbono. Siempre que el resto alquilo esté ramificado asciende el grado de ramificación preferentemente a 1-3. Por el término "grado de ramificación" ha de entenderse en el contexto de la presente invención el número reducido en 1 de grupos metileno.

Además preferentemente, R^a , R^1 son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo. Si se presentan R^a , R^1 de manera más repetida, entonces puede seleccionarse cada uno independientemente de otro R^a o R^1 . Así pueden presentarse R^a , R^1 distribuidos a modo de bloque o estadísticamente.

15 Preferentemente, R^a , R^1 están distribuidos a modo de bloque, en particular respectivamente en el extremo de la cadena de etilenglicol.

R^{1a} es preferentemente metilo o etilo.

R^2 es preferentemente un resto alquilo ramificado o no ramificado con 5 a 13 átomos de carbono.

Preferentemente es $n = 1$, $l = 5$ y m preferentemente un número de 39 a 54, más preferentemente de 39 a 49.

20 En otra forma de realización son R^a , $R^1 = H$, de modo que la mezcla de tensioactivos presenta exclusivamente unidades de etilenglicol no sustituidas.

Además se prefiere que la suma de $l + n + m$ sea un número de 50 a 70.

25 Además preferentemente, el peso molecular promedio (promediado en peso) se encuentra en un intervalo de 1800 g/mol a 4000 g/mol. De manera especialmente preferente, el peso molecular promedio se encuentra en un intervalo de 2000 g/mol a 3500 g/mol.

30 Preferentemente, más del 50 % de los compuestos de la mezcla de tensioactivos son compuestos de fórmula (I) y (Ia) o de fórmula (II) y (IIa). Más preferentemente, la proporción de este compuesto en la mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención asciende a más del 60 %, más preferentemente a más del 70 %, mucho más preferentemente a más del 75 %, más preferentemente a más del 80 %, mucho más preferentemente a más del 85 % y en particular más del 90 %.

Preferentemente, la mezcla de tensioactivos presenta un inicio del intervalo de punto de fusión que se encuentra por encima de 35 °C, más preferentemente por encima de 40 °C y en particular por encima de 45 °C.

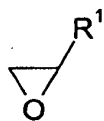
La preparación de mezclas de tensioactivos puede contener las etapas:

a) hacer reaccionar un alcohol de fórmula ROH con un epóxido de fórmula y



y a continuación con óxido de etileno;

b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un epóxido de fórmula



y opcionalmente con un epóxido de fórmula



c) hacer reaccionar el producto formado de la etapa b) con un ácido carboxílico R^2 -COOH o un éster metílico R^2 -COOCH₃, presentando R^1 , R^{1a} y R^2 el significado tal como en la reivindicación 1 o 2.

Siempre que en la etapa a) sea $R^a = H$, se realiza la reacción únicamente con óxido de etileno.

5 Preferentemente, las etapas a) y b) se realizan mediante reacción catalizada con base libre de agua. Según esto se usa como base preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El intervalo de temperatura asciende preferentemente a de 50 °C a 200 °C.

10 La reacción en la etapa c) se realiza preferentemente de manera catalizada con ácido o base; como ácido se usa preferentemente ácido sulfúrico o ácido paratoluenosulfónico. El intervalo de temperatura puede ascender en la etapa c) a de 80 °C a 200 °C. Preferentemente se realiza la reacción en la etapa c) con separación continua del agua de reacción o metanol. Esto se realiza por ejemplo a presión normal y/o mediante destilación estabilizadora con nitrógeno o con presión reducida o mediante el uso de un agente arrastrador tal como por ejemplo tolueno o xileno en el caso del agua.

La presente invención se refiere también al uso de la mezcla de tensioactivos descrita en el presente documento en formulaciones de lavado y de limpieza, que a temperatura ambiente se encuentran en forma sólida.

15 De manera especialmente preferente se usan las mezclas de tensioactivo en las denominadas pastillas "2 en 1" o "3 en 1". Más detalladamente con respecto a estas formulaciones se encuentra en Hermann G. Hauthal, G. Wagner (ed), Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003, capítulo 4.2, páginas 161-184.

20 Los agentes de lavado en el sentido de esta invención sirven por regla general para el lavado de materiales más o menos flexibles, preferentemente aquéllos que contienen materiales de fibras naturales, sintéticos o semisintéticos o están compuestos de éstos y que presentan como consecuencia de esto por regla general al menos parcialmente un carácter textil. Los materiales que contienen fibras o están compuestos de fibras pueden encontrarse principalmente en cualquier forma existente en el uso o la preparación y el procesamiento. Por ejemplo pueden encontrarse fibras de manera desordenada en forma de copo o unidad, de manera ordenada en forma de hebras, hilos, hilos torcidos, 25 o en forma de estructuras planas tales como materiales textiles no tejidos, materiales de paño no abatonado o fieltro, tejidos, géneros de punto por trama en todos los tipos de fijación concebibles.

Puede tratarse de fibras tubulares o de fibras en cualquier estadio de procesamiento y pueden ser fibras naturales de albúmina o de celulosa tales como lana, seda, algodón, sisal, cáñamo, fibras de coco o fibras de síntesis tales como por ejemplo fibras de poliéster, poliamida o poliacrilonitrilo.

30 Los agentes de lavado de acuerdo con la invención pueden usarse también con especial ventaja en el contexto del procesamiento de materiales de fibra, por ejemplo para el desengrasado de lana bruta o para el desaprestado de materiales de fibra de todo tipo.

35 El agente de limpieza de acuerdo con la invención es adecuado especialmente bien para la limpieza de materiales con superficie cerrada, en particular dura, es decir de superficies que no tienen o tienen únicamente pocos poros y pequeños y como consecuencia de esto no presentan o presentan únicamente una capacidad de absorción baja. Los materiales con superficie cerrada son predominantemente duros, sin embargo pueden ser también blandos, en el sentido de que presentan una cierta capacidad de deformación reversible o irreversible.

40 Los ejemplos de materiales con superficies duras, para cuya limpieza se usan los agentes de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente, son metal, vidrio, esmalte vidriado, cerámica. Los objetos típicos de estos materiales son por ejemplo fregaderos metálicos, cubiertos, vajilla de vidrio y porcelana, bañeras, lavabos, azulejos, pavimento y resinas sintéticas curadas, tales como por ejemplo superficies de resina de melamina decorativas en muebles de cocina o superficies metálicas lacadas tales como por ejemplo frigoríficos y carrocerías de automóvil. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención son también coadyuvantes muy valiosos en la fabricación de circuitos impresos, tratándose de eliminar trazas de grasa y otras impurezas de soportes revestidos con cobre o 45 plata antes de la corrosión y/o antes del montaje de elementos y/o retirar básicamente la grasa de soldadura u otros restos de fundentes tras el montaje de elementos.

50 También en la fabricación de microchips pueden prestar servicio de manera valiosa los agentes de limpieza de acuerdo con la invención. Los materiales con superficies cerradas, en particular duras en el sentido de esta invención pueden presentar también superficies escarpadas, tal como pueden encontrarse por ejemplo en materiales de cerámica metálica.

Los ejemplos de materiales más blandos que pueden limpiarse con el agente de limpieza de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo maderas selladas o lacadas, por ejemplo parqué o revestimientos de paredes, marcos de ventanas, puertas, revestimientos de plástico tales como revestimientos para suelos de PVC o caucho duro, o espumas duras o blandas con superficies en gran parte cerradas.

55

En particular pueden usarse los agentes de limpieza de acuerdo con la invención por ejemplo como lavavajillas a mano, lavavajillas a máquina, desengrasantes de metal, limpiacristales, fregasuelos, limpiadores multiuso, limpiadores a alta presión, limpiadores neutros, limpiadores alcalinos, limpiadores ácidos, desengrasantes pulverizadores, limpiadores de lechería, limpiadores para cocinas de restaurantes, limpiadores de aparatos en la industria, en particular la industria química, como limpiador en la estación de lavado de coches sin embargo también como limpiador doméstico multiuso.

Lógicamente se adaptan las composiciones de los agentes de lavado y de limpieza a los distintos fines, tal como es esto familiar para el experto por el estado de la técnica. Para ello pueden añadirse a los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención todos los coadyuvantes y aditivos correspondientes al fin, conocidos por el estado de la técnica mencionados anteriormente.

En muchos casos es conveniente combinar las mezclas de tensioactivos usadas de fórmula (I) con otros tensioactivos no iónicos, tales como por ejemplo alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilamina, alcoxilatos de alquilamida, alquilpoliglucósidos, o con tensioactivos iónicos, preferentemente aniónicos, tales como por ejemplo étersulfatos de alcohol de cadena más larga o de cadena larga, alquilbencenosulfonatos, α -olefinasulfonatos, sulfosuccinatos, o con tensioactivos anfóteros, tales como por ejemplo óxidos de alquilamino, o betaínas.

A continuación se mencionan ejemplos de tensioactivos adecuados para la combinación de distinta naturaleza:

como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alcoholes C_8 a C_{22} alcoxlados tales como alcoxilatos de alcohol graso o alcoxilatos de oxoalcohol. La alcoxilación puede realizarse con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Como tensioactivos pueden usarse según esto todos los alcoholes alcoxlados que contienen añadido preferentemente al menos dos moléculas de un óxido de alquileo mencionado anteriormente. También según esto se tienen en consideración polímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno o productos de adición que contienen los óxidos de alquileo mencionados en distribución estadística. Por mol de alcohol se usan de 2 a 50, preferentemente de 3 a 20 mol de al menos un óxido de alquileo. Preferentemente se usa como óxido de alquileo óxido de etileno. Los alcoholes tienen preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono. Dependiendo del tipo de catalizador de alcoxilación pueden obtenerse alcoxilatos con distribución ancha o estrecha de homólogos de óxido de alquileo.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados son alcoxilatos de alquilfenol tales como etoxilatos de alquilfenol con cadenas de alquilo C_6 a C_{14} y de 5 a 30 mol de unidades de óxido de alquileo.

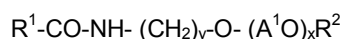
Otra clase de tensioactivos no iónicos son alquilpoliglucósidos con 6 a 22, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo. Estos compuestos contienen en la mayoría de los casos de 1 a 20, preferentemente de 1,1 a 5 unidades de glucósido.

Otra clase de tensioactivos no iónicos son *N*-alquilglucamidas de estructuras generales



en las que B^1 es un alquilo C_6 a C_{22} , B^2 es hidrógeno o alquilo C_1 a C_4 y D es un resto de polihidroxialquilo con 5 a 12 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Preferentemente, B^1 representa alquilo C_{10} a C_{18} , B^2 representa CH_3 y D representa un resto C_5 o C_6 . Por ejemplo se obtienen compuestos de este tipo mediante la acilación de azúcares aminadas de manera reductora con cloruros de ácido de ácidos carboxílicos C_{10} a C_{18} .

Otros tensioactivos no iónicos que se tienen en consideración son los alcoxilatos de amidas de ácidos grasos cerrados con grupos terminales, conocidos por el documento WO-A 95/11225, de fórmula general



en la que

R^1 designa un resto alquilo o alqueno C_5 a C_{21} ,

R^2 significa un grupo alquilo C_1 a C_4 ,

A^1 representa alquileo C_2 a C_4 ,

y designa el número 2 o 3 y

x tiene un valor de 1 a 6.

Los ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de *n*-butiltriglicolamina de fórmula $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$ con dodecanoato de metilo o los productos de reacción de etiltetraglicolamina de fórmula $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_4-C_2H_5$ con una mezcla habitual en el comercio de ésteres metílicos de ácidos grasos C_8 a C_{18} saturados.

- Además son adecuados como tensioactivos no iónicos aún copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno (marcas Pluronic® y Tetronic® de BASF), derivados de polihidroxiácido graso o polialcoxiácido graso, tales como amidas de polihidroxiácido graso, amidas de *N*-alcoxi- o *N*-ariloxipolihidroxiácido graso, etoxilatos de amidas de ácido graso, en particular cerrados con grupos terminales, así como alcoxilatos de alcanolamidas de ácido graso.
- Los tensioactivos no iónicos ("nietensioactivos") adicionales se encuentran en los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,01 % al 30 % en peso, en particular del 0,1 % al 25 % en peso, sobre todo del 0,5 % al 20 % en peso.
- Pueden usarse tensioactivos no iónicos individuales o una combinación de distintos nietensioactivos. Pueden usarse tensioactivos no iónicos de sólo una clase, en particular sólo alcoholes C₈ a C₂₂ alcoxilados, sin embargo pueden usarse también mezclas de tensioactivos de distintas clases.
- Los tensioactivos aniónicos adecuados son por ejemplo sulfatos de alcohol graso de alcoholes grasos con 8 a 22, preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono, por ejemplo sulfatos de alcohol C₉-C₁₁, sulfatos de alcohol C₁₂-C₁₄, sulfatos de alcohol C₁₂-C₁₈, sulfato de laurilo, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfato de estearilo y sulfato de alcohol graso de sebo.
- Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados sulfatados (étersulfatos de alquilo) o sus sales solubles. Los compuestos de este tipo se preparan por ejemplo debido a que se alcoxilan en primer lugar un alcohol C₈ a C₂₂, preferentemente un alcohol C₁₀-C₁₈, por ejemplo un alcohol graso, y el producto de alcoxilación se sulfata a continuación. Para la alcoxilación se usa preferentemente óxido de etileno, usándose por mol de alcohol de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 mol de óxido de etileno. La alcoxilación de los alcoholes puede realizarse sin embargo también con óxido de propileno sólo y eventualmente óxido de butileno. Son adecuados además aquellos alcoholes C₈-C₂₂ alcoxilados que contienen óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de etileno y óxido de butileno u óxido de etileno y óxido de propileno y óxido de butileno. Los alcoholes C₈-C₂₂ alcoxilados pueden contener las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno en forma de bloques o en distribución estadística. Dependiendo del tipo de catalizador de alcoxilación pueden obtenerse étersulfatos de alquilo con distribución ancha o estrecha de homólogos de óxido de alquileo.
- Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alcanosulfonatos tales como alcanosulfonatos C₈-C₂₄, preferentemente C₁₀-C₁₈ así como jabones tales como por ejemplo las sales de Na y K de ácidos carboxílicos C₈-C₂₄.
- Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alquil(C₈-C₂₀)bencenosulfonatos lineales ("LAS"), preferentemente alquil(C₉-C₁₃)bencenosulfonatos y alquil(C₉-C₁₃)toluenosulfonatos lineales.
- Además son adecuados como tensioactivos aniónicos aún olefinasulfonatos y -disulfonatos C₈-C₂₄, que pueden representar también mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos o -disulfonatos, alquiléstersulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonados, alquilglicerinasulfonatos, ácido graso-glicerinéstersulfonatos, poliglicolétersulfatos de alquilfenol, parafinasulfonatos con aproximadamente 20 a aproximadamente 50 átomos de C (basados en parafina que se obtiene de fuentes naturales o mezclas de parafina), fosfatos de alquilo, isetionatos de acilo, tauratos de acilo, metiltauratos de acilo, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o sus semiésteres o semiamidas, ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, sarcosinatos de acilo, alquilpoliglucósidos sulfatados, carboxilatos de alquilpoliglicol así como sarcosinatos de hidroxialquilo.
- Los tensioactivos aniónicos se añaden al agente de lavado y de limpieza preferentemente en forma de sales. Los cationes adecuados en estas sales son iones de metal alcalino tales como sodio, potasio y litio y sales de amonio tales como por ejemplo sales de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio. Los tensioactivos aniónicos se encuentran en los agentes de lavado de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad de hasta el 30 % en peso, por ejemplo del 0,1 % al 30 % en peso, sobre todo del 1 % al 25 % en peso, en particular del 3 % al 20 % en peso. Si se usan conjuntamente alquil(C₉-C₂₀)bencenosulfonatos lineales (LAS), se usan éstos habitualmente en una cantidad de hasta el 15 % en peso, en particular de hasta el 10 % en peso.
- En los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se encuentran los tensioactivos aniónicos en una cantidad de hasta el 30 % en peso, sobre todo de hasta el 25 % en peso, en particular de hasta el 15 % en peso. Si se usan conjuntamente alquil(C₉-C₂₀)bencenosulfonatos lineales (LAS), se usan éstos habitualmente en una cantidad de hasta el 10 % en peso, en particular de hasta el 8 % en peso.
- Pueden usarse tensioactivos aniónicos individuales o una combinación de distintos tensioactivos aniónicos. Pueden usarse tensioactivos aniónicos de sólo una clase, por ejemplo sólo sulfatos de alcohol graso o sólo alquilbencenosulfonatos, sin embargo pueden usarse también mezclas de tensioactivos de distintas clases, por ejemplo una mezcla de sulfatos de alcohol graso y alquilbencenosulfonatos.
- Además pueden combinarse las mezclas de tensioactivos de fórmula (I) que van a usarse con tensioactivos catiónicos, habitualmente en una cantidad de hasta el 25 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 15 % en peso, por ejemplo haluros de dialquil(C₈-C₁₆)-dimetilamonio, haluros de dialcoxidimetilamonio o sales de imidazolinio con resto alquilo de cadena larga; y/o con tensioactivos anfóteros, habitualmente en una cantidad de hasta el 15 % en

peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, por ejemplo derivados de aminas secundarias o terciarias tales como por ejemplo alquil(C₆-C₁₈)betaínas o alquil(C₆-C₁₅)sulfobetainas u óxidos de amina tales como óxidos de alquildimetilamina.

- 5 Las mezclas de tensioactivos de fórmula (I) que van a usarse en formulaciones de acuerdo con la invención se combinan adyuvantes (agentes secuestrantes) tales como por ejemplo polifosfatos, policarboxilatos, fosfonatos, agentes formadores de complejos, por ejemplo ácido metilglicindiacético y sus sales, ácido nitrilotriacético y sus sales, ácido etilendiamintetraacético y sus sales así como eventualmente con co-adyuvantes.

Las sustancias adyuvantes individuales muy adecuadas para la combinación con las mezclas de tensioactivos de fórmula (I) que van a usarse se enumeran a continuación:

- 10 los adyuvantes inorgánicos adecuados son sobre todo aluminosilicatos cristalinos o amorfos con propiedades de intercambio de iones tales como en particular zeolitas. Son adecuados distintos tipos de zeolitas, en particular zeolita A, X, B, P, MAP y HS en su forma de Na o en formas en las que se ha intercambiado Na parcialmente por otros cationes tales como Li, K, Ca, Mg o amonio. Las zeolitas adecuadas se describen por ejemplo en el documento US-A-4604224.

- 15 Los silicatos cristalinos adecuados como adyuvante son por ejemplo disilicatos o silicatos estratificados, por ejemplo δ -Na₂Si₂O₅ o β -Na₂Si₂O₅ (SKS 6 o SKS 7). Los silicatos pueden usarse en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, preferentemente como silicatos de Na, de Li y de Mg. Pueden usarse igualmente silicatos amorfos tales como por ejemplo metasilicato de sodio, que presenta una estructura polimérica o disilicato amorfo (Britesil® H 20 fabricante: Akzo).

- 20 Las sustancias adyuvantes inorgánicas adecuadas a base de carbonato son carbonatos e hidrogenocarbonatos. Éstos pueden usarse en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio. Preferentemente se usan carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, Li y Mg, en particular carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio. Los fosfatos habituales, usados como adyuvantes inorgánicos son ortofosfatos y/o polifosfatos alcalinos, tales como por ejemplo trifosfato de pentasodio. Los componentes adyuvantes mencionados pueden usarse de
25 manera individual o en mezclas entre sí.

Además pueden añadirse co-adyuvantes en muchos casos de manera conveniente a los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención. Los ejemplos de sustancias adecuadas se enumeran a continuación:

- 30 En una forma de realización preferente, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención contienen adicionalmente a los adyuvantes inorgánicos del 0,05 % al 20 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso de coadyuvantes orgánicos en forma de ácidos carboxílicos oligoméricos o poliméricos de bajo peso molecular, en particular ácidos policarboxílicos, o ácidos fosfónicos o sus sales, en particular sales de Na o K.

Los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular o ácidos fosfónicos adecuados como coadyuvantes orgánicos son por ejemplo:

- 35 ácidos fosfónicos tales como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido etilendiamin-tetra(metilenfosfónico), ácido hexametildiamintetra(metilenfosfónico) y ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico); ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos C₄-C₂₀, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetra-carboxílico y ácidos alquil- y alqueniilsuccínicos con restos alquilo o alqueniilo C₂-C₁₆; ácidos hidroxicarboxílicos C₄-C₂₀ tales como por ejemplo ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácido
40 sacarosamono-, -di- y -tricarboxílico; ácidos aminopolicarboxílico tales como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido β -alaninadiacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido serinadiacético, ácido isoserinadiacético, triacetatos de alquiletilendiamina, ácido N,N-bis(carboximetil)glutámico, ácido etilendiamin-disuccínico y ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético, ácido metil- y etilglicindiacético.

Los ácidos carboxílicos oligoméricos o poliméricos adecuados como coadyuvantes orgánicos son por ejemplo:

- 45 ácidos oligomaleicos, tal como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 451508 y EP-A 396303; co- y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados, pudiendo como comónómeros monómeros etilénicamente insaturados del grupo (i) indicado a continuación en cantidades de hasta el 95 % en peso, del grupo (ii) en cantidades de hasta el 60 % en peso y del grupo (iii) en cantidades de hasta el 20 % en peso de manera polimerizada.
- 50 Como ácidos dicarboxílicos C₄ a C₈ insaturados son adecuados según esto por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Se prefiere ácido maleico.

El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético. Preferentemente se usan del grupo (i) ácido acrílico y ácido metacrílico.

El grupo (ii) comprende olefinas C_2-C_{22} monoetilénicamente insaturadas, vinilalquiléteres con grupos alquilo C_1-C_8 , estireno, vinilésteres de ácidos carboxílicos C_1-C_8 , (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferentemente se usan del grupo (ii) olefinas C_2-C_6 , vinilalquiléteres con grupos alquilo C_1-C_4 , acetato de vinilo y propionato de vinilo.

- 5 En caso de que los polímeros del grupo (ii) contengan ésteres vinílicos de manera polimerizada, pueden encontrarse éstos también parcial o completamente hidrolizados para unidades estructurales de alcohol vinílico. Los co- y terpolímeros adecuados se conocen por ejemplo por el documento US-A 3887806 así como el documento DE-A 4313909.

El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes C_1-C_8 , (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas de aminas C_1-C_8 , *N*-vinilformamida y *N*-vinilimidazol.

- 10 Como coadyuvantes orgánicos son adecuados también homopolímeros de los ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético, en particular del ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de ácidos dicarboxílicos, tales como por ejemplo copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso de 10:90 a 95:5, de manera especialmente preferente aquéllos en la proporción en peso de 30:70 a 90:10 con masas molares de 1000 a 150000;
- 15 terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico C_1-C_3 en la proporción en peso de 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster vinílico) a 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la proporción en peso de ácido acrílico con respecto al éster vinílico en el intervalo de 30:70 a 70:30; copolímeros de ácido maleico con olefinas C_2-C_8 en la proporción molar de 40:60 a 80:20, prefiriéndose especialmente copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobuteno en la proporción molar de 50:50.
- 20 Los polímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados en hidratos de carbono de bajo peso molecular o hidratos de carbona hidrogenados, véanse los documentos US-A 5227446, DE-A 4415623 y DE-A 4313909, son igualmente adecuados como coadyuvantes orgánicos.

- 25 Los ácidos carboxílicos insaturados adecuados son según esto por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico, que se injertan en cantidades del 40 % al 95 % en peso, con respecto al componente que va a injertarse.

Para la modificación pueden estar presentes adicionalmente hasta el 30 % en peso, con respecto al componente que va a injertarse, otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros modificadores adecuados son los monómeros mencionados anteriormente de los grupos (ii) y (iii).

- 30 Como base de injerto son adecuados polisacáridos degradados tales como por ejemplo almidones, inulinas o celulosa degradados enzimáticamente o con ácido, hidrolizados de proteína y polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados de manera hidrogenante) tales como por ejemplo manitol, sorbitol, aminosorbitol y *N*-alquilglucamina así como también polialquilenglicoles con masas molares con hasta $M_w = 5000$ tal como por ejemplo polietilenglicoles, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno u óxido de etileno/óxido de butileno u
- 35 óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y alcoholes C_1 a C_{22} mono- o polihidroxilados alcoxilados (véase el documento US-A-5756456).

Los ácidos poligioxílicos adecuados como coadyuvantes orgánicos se han descrito por ejemplo en los documentos EP-B-001004, USA-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos terminales de los ácidos poligioxílicos pueden presentar distintas estructuras.

- 40 Los ácidos poliamidocarboxílicos adecuados como coadyuvantes orgánicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados se conocen por ejemplo por los documentos EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 y EP-A-581452.

- 45 Como coadyuvantes orgánicos se usan en particular también poli(ácidos aspárticos) o co-condensados del ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos C_4-C_{25} y/o mono- o diaminas C_4-C_{25} . De manera especialmente preferente se usan poli(ácidos aspárticos) preparados en ácidos que contienen fósforo, modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos C_6-C_{22} o con mono- o diaminas C_6-C_{22} .

- 50 Como coadyuvantes orgánicos son adecuados además ácido iminodisuccínico, ácido oxidisuccínico, aminopolicarboxilatos, alquilpoliaminocarboxilatos, aminopolialquilfosfonatos, poliglutamatos, ácido cítrico modificado de manera hidrófoba, tal como por ejemplo ácido agaricínico, ácido poli- α -hidroxiacrilico, triacetato de *N*-aciletildiamina tal como triacetato de lauroiletildiamina y alquilamidas del ácido etilendiamintetraacético tal como amida de sebo de EDTA.

Además pueden usarse también almidones oxidados como coadyuvantes orgánicos.

En otra forma de realización preferente, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención contienen adicionalmente, en particular adicionalmente a los adyuvantes inorgánicos, los tensioactivos aniónicos y/o los

tensioactivos no iónicos, del 0,5 % al 20 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso, de derivados de ácido glicín-*N,N*-diacético, tal como se han descrito en el documento WO 97/19159.

5 Con frecuencia es también conveniente añadir a los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención sistemas blanqueadores, que están constituidos por agentes blanqueadores, tales como por ejemplo perborato, percarbonato y eventuales activadores de blanqueo, tales como por ejemplo tetraacetiletilendiamina, + estabilizadores de blanqueo.

10 En estos casos, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención contienen adicionalmente del 0,5 % al 30 % en peso, en particular del 5 % al 27 % en peso, sobre todo del 10 % al 23 % en peso de agente blanqueador en forma de ácidos percarboxílicos, por ejemplo ácido diperoxododecandicarboxílico, ácido ftalimidopercaprónico o ácido monoperoxoftálico o tereftálico, productos de adición de peróxido de hidrógeno a sales inorgánicas, por ejemplo perborato de sodio monohidratado, perborato de sodio tetrahidrato, carbonato de sodio perhidratado o fosfato de sodio perhidratado, productos de adición de peróxido de hidrógeno en compuestos orgánicos, por ejemplo urea perhidratada, o de peroxosales inorgánicas, por ejemplo persulfatos de metal alcalino, o peroxodisulfatos, eventualmente en combinación con del 0 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 15 %
15 en peso, en particular del 0,5 % al 8 % en peso, de activadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo son adecuados:

- azúcares poliacilados, por ejemplo pentaacetilglucosa;
- ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o p-benzoiloxibencenosulfonato de sodio;
- 20 - aminas *N,N*-diaciladas y *N,N,N',N'*-tetraaciladas, por ejemplo *N,N,N',N'*-tetraacetilmetilendiamina y -etilendiamina (TAED), *N,N*-diacetilaniлина, *N,N*-diacetil-p-toluidina o hidantoínas 1,3-diaciladas tales como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína;
- *N*-alquil-*N*-sulfonilcarbonamidas, por ejemplo *N*-metil-*N*-mesilacetamida o *N*-metil-*N*-mesilbenzamida;
- hidrazidas cíclicas *N*-aciladas, triazoles o urazoles acilados, por ejemplo hidrazida de ácido monoacetilmaleico;
- 25 - hidroxilaminas *O,N,N*-trisustituidas, por ejemplo *O*-benzoil-*N,N*-succinilhidroxilamina, *O*-acetil-*N,N*-succinilhidroxilamina o *O,N,N*-triacetilhidroxilamina;
- *N,N'*-diacilsulfurilamidas, por ejemplo *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diacetilsulfurilamida o *N,N'*-dietil-*N,N'*-dipropionilsulfurilamida;
- lactamas aciladas tales como por ejemplo acetilcaprolactama, octanoilcaprolactama, benzoilcaprolactama o carbonilbiscaprolactama;
- 30 - derivados de antranilo tales como por ejemplo 2-metil-antranilo o 2-fenil-antranilo;
- triacilcianuratos, por ejemplo triacetilcianurato o tribenzoilcianurato;
- ésteres de oxima y ésteres de bisoxima tales como por ejemplo *O*-acetilacetoxima o carbonato de bisisopropilimino;
- 35 - anhídridos de ácidos carboxílicos, por ejemplo anhídrido acético, anhídrido benzoico, anhídrido m-clorobenzoico o anhídrido ftálico;
- ésteres de enol tales como por ejemplo acetato de isopropenilo;
- 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolininas, por ejemplo la 1,3-diacetil-4,5-diacetoxiimidazolina;
- tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo; 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo la 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina;
- 40 - nitrilos sustituidos con amonio tales como por ejemplo metilsulfato de *N*-metilmorfolinioacetónitrilo;
- productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetil-propilendiurea, por ejemplo tetraacetilpropilendiurea;
- α -aciloxipoliacilmalonamidas, por ejemplo α -acetoxi-*N,N'*-diacetilmalonamida;
- diacil-dioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina;
- 45 - benzo-(4H)1,3-oxazin-4-ona con restos alquilo, por ejemplo metilo, o restos aromáticos, por ejemplo fenilo, en la posición 2.

El sistema blanqueador descrito, constituido por agentes blanqueadores y activadores de blanqueo, puede contener eventualmente aún catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo adecuados son por ejemplo iminas y sulfoniminas cuaternarias que se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 5 360 569 y EP-A 453 003. Los catalizadores de blanqueo especialmente activos son complejos de manganeso que se han descrito por ejemplo en el documento WO-A 94/21777. Tales compuestos se incorporan, en el caso de su uso, en los agentes de lavado y de limpieza como máximo en cantidades de hasta el 1,5 % en peso, en particular de hasta el 0,5 % en peso, en el caso de complejos de manganeso muy activos se incorporan en cantidades de hasta el 0,1 % en peso.

55 Además del sistema blanqueador descrito, constituido por los agentes blanqueadores, activadores de blanqueo y eventualmente catalizadores de blanqueo, es posible también el uso de sistemas con liberación enzimática de peróxido o de sistemas blanqueadores fotoactivados para los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención.

60 Es conveniente para una serie de casos de aplicación cuando los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención contengan enzimas. Las enzimas usadas preferentemente en agentes de lavado y de limpieza son proteasas, amilasas, lipasas y celulasas. De las enzimas se añaden preferentemente cantidades del 0,1 % al 1,5 %

en peso, en particular preferentemente del 0,2 % al 1,0 % en peso de la enzima confeccionada. Las proteasas adecuadas son por ejemplo Savinase y Esperase (fabricante: Novo Nordisk). Una lipasa adecuada es por ejemplo la Lipolase (fabricante: Novo Nordisk). Una celulasa adecuada es por ejemplo la Celluzym (fabricante: Novo Nordisk). También es posible el uso de peroxididasas para la activación del sistema blanqueador. Pueden usarse enzimas individuales o una combinación de distintas enzimas. Eventualmente el agente de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención puede contener aún estabilizadores de enzimas, por ejemplo propionato de calcio, formiato de sodio o ácidos bóricos o sus sales, y/o agentes que impidan la oxidación.

En principio, el experto conoce las partes constituyentes de los agentes de lavado y de limpieza. Las listas anteriores y posteriores de las partes constituyentes adecuadas proporcionan únicamente una parte a modo de ejemplo de las partes constituyentes adecuadas conocidas.

Los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener además de los componentes principales mencionados hasta ahora también los siguientes aditivos adicionales habituales en las cantidades habituales para ello:

agentes dispersantes conocidos, tales como por ejemplo condensados del ácido naftalenosulfónico o policarboxilatos, compuestos reguladores del pH tales como por ejemplo agentes alcalinos o agentes que proporcionan alcalinidad (NaOH, KOH, metasilicato de pentasodio) o ácidos (ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido amidosulfúrico, ácido cítrico), sistemas tampón, tales como por ejemplo tampón acetato o fosfato, perfumes, colorantes, biocidas tales como por ejemplo isotiazolinonas o 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, agentes solubilizadores/hidrótrofos tales como por ejemplo cumenosulfonatos, toluenosulfonatos, ácidos grasos de cadena corta, urea, alcoholes o ésteres alquílicos/arílicos de ácido fosfórico, ésteres de ácido alquil/arilpoliglicolfosfórico, reguladores de la espuma para la estabilización o para la atenuación de formación de espuma, agentes protectores de la piel y contra la corrosión, compuestos desinfectantes o sistemas tales como por ejemplo aquéllos que liberan cloro o ácido hipocloroso tales como por ejemplo dicloroisocianurato o que contiene yodo.

Los agentes de lavado contienen eventualmente de manera adicional agentes de antirredeposición, agentes de liberación de suciedad, tales como por ejemplo poliésteresteres, agentes inhibidores de la incrustación, agentes intercambiadores de iones, agentes inhibidores del agrisado, abrillantadores ópticos (fluorescentes), agentes inhibidores de la transmisión de color tales como por ejemplo polivinilpirrolidona, agentes espesantes y agentes de ajuste y confección, en los agentes de limpieza pueden estar contenidos adicionalmente disolventes, tales como por ejemplo alquiloligoglicoles de cadena corta tales como butilglicol, butildiglicol, monometiléter de propilenglicol, alcoholes tales como etanol, i-propanol, disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno, *N*-alquilpirrolidonas o carbonatos de alquileo, espesantes, tales como por ejemplo polisacáridos y/o policarboxilatos débilmente reticulados (por ejemplo Carbopol® de la empresa Goodrich), componentes abrasivos finamente divididos, tales como por ejemplo harina de cuarzo o de mármol, creta, tierra de diatomeas, piedra pómez o también rojo para pulimento o esmeril.

Los agentes de lavado se encuentra habitualmente, pero no exclusivamente, en forma sólida, pulverulenta y en este caso contienen por regla general adicionalmente agentes de ajuste habituales, que les confieren una buena capacidad de flujo, capacidad de dosificación y solubilidad y que previenen la aglutinación y la formación de polvo fino, tales como por ejemplo sulfato de sodio o sulfato de magnesio. Los agentes de lavado en forma de polvo tienen en la forma convencional una densidad aparente promedio de aproximadamente 450 g/l. Los agentes de lavado compactados o ultracompactados así como los materiales extruidos presentan una densidad aparente > 600 g/l. Éstos adquieren cada vez más importancia.

En caso de agentes de lavado en forma de comprimidos se requieren adicionalmente coadyuvantes de preparación de comprimidos tales como por ejemplo polietilenglicoles con masas molares > 1000 g/mol, dispersiones poliméricas y agentes disgregantes de comprimidos tales como por ejemplo derivados de celulosa, polivinilpirrolidona reticulada, poliacrilatos reticulados o combinaciones de ácidos, por ejemplo ácido cítrico + bicarbonato de sodio, por citar sólo algunos.

En forma sólida, pulverulenta, los agentes de limpieza pueden usarse adicionalmente con agentes de ajuste habituales que les confieren una buena capacidad de flujo, capacidad de dosificación y solubilidad y/o que previenen la aglutinación y la formación de polvo fino, tales como por ejemplo sulfato de sodio o sulfato de magnesio.

En caso de agentes de lavado en forma de comprimidos se requieren adicionalmente coadyuvantes de preparación de comprimidos tales como por ejemplo polietilenglicoles con masas molares > 1000 g/mol, dispersiones poliméricas y agentes disgregantes de comprimidos tales como por ejemplo derivados de celulosa, polivinilpirrolidona reticulada, poliacrilatos reticulados o combinaciones de ácidos, por ejemplo ácido cítrico + bicarbonato de sodio, por citar sólo algunos.

La presente invención se explica en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos**Ejemplo 1****Mezcla con el componente principal****Alcohol graso C₁₆-C₁₈ - 50 de OE + ácido decanoico (grado de esterificación del 95 %)**

- 5 El etoxilato compuesto de 1 eq de alcohol graso C16-C18 y 50 eq de óxido de etileno se prepara y se adquiere como Lutensol AT 50 de BASF por medio de catálisis básica con KOH y neutralización posterior.

Se mezcla Lutensol AT 50 (1693 g, 0,9 mol) con ácido decanoico (154,8 g, 0,9 mol), ácido para-toluenosulfónico (8,6 g, 0,045 mol) y tolueno (750 ml) y se calienta con reflujo en el separador de agua hasta que ya no se separa nada de agua (24 h). Se obtienen tras la neutralización del catalizador ácido con KOH (al 45 %) y tras la separación del disolvente a vacío 1780 g de sólido (p.f.: 49 °C) con un grado de esterificación del 95 % (RMN-¹H y cantidad de agua separada).

10

Ejemplo comparativo 2**Mezcla con el componente principal****Alcohol graso C₁₆-C₁₈ - 50 de OE + ácido decanoico (grado de esterificación del 83 %)**

- 15 El etoxilato compuesto de 1 eq de alcohol graso C16-C18 y 50 eq de óxido de etileno se prepara y se adquiere como Lutensol AT 50 de BASF por medio de catálisis básica con KOH y neutralización posterior.

Se mezcla Lutensol AT 50 (245,8 g, 0,10 mol) con ácido decanoico (17,2 g, 0,10 mol), ácido para-toluenosulfónico (1,0 g, 0,005 mol) y tolueno (100 g) y se calienta a 140 °C en el separador de agua durante 6 h. Se obtienen tras la separación del disolvente a vacío 258 g de sólido (p.f.: 46 °C) con un grado de esterificación del 83 % (RMN-¹H y cantidad de agua separada).

20

Ejemplo comparativo 3**Mezcla con el componente principal****Octanol - 4,5 de OE + ácido octanoico**

a) Preparación del alcoxilato de alquilo:

- 25 Se mezcla octanol (263 g, 2 mol) con KOH en polvo (1,7 g, 0,030 mol) en un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 1 h a 95 °C y 2 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta hasta 120 °C. En el intervalo de 5 h se dosifica hasta una presión máxima de 600 kPa óxido de etileno (397 g, 9 mol) a 120 °C y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 5 h. Se obtiene octanol - 4,5 de OE (660 g; índice de OH de 178 mg de KOH/g, teoría 171 mg de KOH/g).

30 b) Esterificación:

Se mezcla octanol - 4,5 de OE (150 g, 0,46 mol) con ácido octanoico (67 g, 0,46 mol), ácido para-toluenosulfónico (5,8 g, 0,034 mol) y tolueno (200 ml) y se lleva a ebullición a 130 °C en el separador de agua durante 9 h. Se obtienen tras la neutralización con NaOH y separación del disolvente 210 g del compuesto líquido deseado con un grado de esterificación de aproximadamente el 90 % (RMN-¹H).

Ejemplo comparativo 4**Mezcla con el componente principal****Octanol - 20 de OE - 1 de OP + ácido octanoico**

a) Preparación del alcoxilato de alquilo

- 40 Se mezcla octanol (132 g, 1 mol) con KOH en polvo (2,7 g, 0,048 mol) en un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 1 h a 95 °C y 2 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta hasta 120 °C. En el intervalo de 8 h se dosifica hasta una presión máxima de 600 kPa óxido de etileno (881 g, 20 mol) a 120 °C y se agita posteriormente durante 10 h. Entonces se dosifica óxido de propileno (58 g, 1 mol) en 1,5 h a 130 °C y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 3 h. Se obtiene octanol - 20 de OE - 1 de OP (1060 g; índice de OH de 52 mg de KOH/g, teoría 53 mg de KOH/g como sólido blanco).

45

b) Esterificación:

- 5 Se mezcla octanol - 20 de OE - 1 de OP (150 g, 0,14 mol) con ácido octanoico (20 g, 0,14 mol), ácido para-toluenosulfónico (2,5 g, 0,014 mol) y tolueno (200 ml) y se lleva a ebullición a 130 °C en el separador de agua durante 20 h. Se obtienen tras la neutralización con NaOH y separación del disolvente 160 g del compuesto a modo de cera deseado con un grado de esterificación de > 80 % (RMN-¹H).

Ejemplo comparativo 5

Mezcla con el componente principal

Éster de ácido decanoico de 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol

a) Preparación del alcoxilato de alquilo:

- 10 Se mezcla 2-propilheptanol (395,8 g, 2,5 mol; fabricante BASF) con KOH en polvo (11 g, 0,20 mol) en un autoclave a presión de 3,5 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 1 h a 95 °C y 2 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta hasta 120 °C. Se dosifica en el intervalo de 1 h hasta una presión máxima de 200 kPa óxido de propileno (145 g, 2 mol) y se deja agitar posteriormente durante 2 h a presión constante. A continuación se dosifica a 120 °C en el intervalo de 8 h hasta una presión máxima de 600 kPa óxido de etileno (880 g, 50 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 3 h.

A continuación se mezcla el compuesto con Ambosol (3 por ciento el peso) y se filtra. Se obtiene 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol (2744 g; índice de OH de 52 mg de KOH/g, teoría 51 mg de KOH/g) como sólido blanco.

b) Esterificación:

- 20 Se mezcla 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol (165 g, 0,15 mol) con ácido decanoico (25,8 g, 0,15 mol), ácido para-toluenosulfónico (1,4 g, 0,075 mol) y tolueno (50 ml) y se lleva a ebullición a 140 °C en el separador de agua durante 10 h. Se obtienen 189 g de sólido a modo de cera con un grado de esterificación del 82 % (RMN-¹H).

Ejemplo comparativo 6

Mezcla con el componente principal

Éster de ácido decanoico de 2-propilheptilcosaoxietilenoxypropilenglicol

a) Preparación del alcoxilato de alquilo:

- 30 Se mezcla 2-propilheptanol (158,3 g, 1,0 mol; fabricante BASF) con KOH en polvo (4,4 g, 0,078 mol) en un autoclave a presión de 2 l de la empresa Mettler y se deshidrata durante 1 h a 95 °C y 2 kPa. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta hasta 120 °C. En el intervalo de 8 h se dosifica hasta una presión máxima de 800 kPa óxido de etileno (880 g, 20 mol) y tras finalizar la adición se agita posteriormente aún durante 6 h. A continuación se relaja el reactor hasta presión normal y se dosifica en el intervalo de 2 h hasta una presión de 700 kPa óxido de propileno (58 g, 1 mol) a 120 °C. Finalmente se mezcla el compuesto con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene 2-propilheptilcosaoxietilenglicol (1030 g; índice de OH de 54 mg de KOH/g, teoría 51 mg de KOH/g) como sólido blanco.

- 35 b) Esterificación:

Se mezcla 2-propilheptilcosaoxietilenoxypropilenglicol (124,7 g, 0,12 mol) con ácido decanoico (20,6 g, 0,12 mol), ácido para-toluenosulfónico (1,1 g, 0,06 mol) y tolueno (50 ml) y se lleva a ebullición a 140 °C en el separador de agua durante 10 h. Se obtienen 142 g de sólido a modo de cera con un grado de esterificación del 90 % (RMN-¹H).

Ejemplo de aplicación 7

40 Volumen de espuma en el lavavajillas

- Se somete a prueba el volumen de espuma en un lavavajillas. A este respecto se añade al lavavajillas 10 ml de huevos de gallina, 19 g de un producto lavavajillas básico (el 48 % de metasilicato de sodio x 5H₂O, el 45 % de fosfato de sodio, el 5 % de carbonato de sodio) y 1 g del tensioactivo. A distintas temperaturas se mide entonces el número de revoluciones del brazo rociador. Con alto nivel de espuma se frena el brazo rociador, con bajo nivel de espuma puede trabajar éste con la velocidad más alta posible (aproximadamente 150 r/min).

Se sometieron a prueba distintos tensioactivos en esta aplicación.

ES 2 534 743 T3

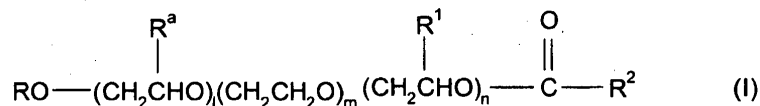
Nombre	Tensioactivo
A	alcohol graso C16-C18 - 50 de OE + ácido decanoico (grado de esterificación del 95 %)
B*	alcohol graso C16-C18 - 50 de OE + ácido decanoico (grado de esterificación del 83 %)
C*	octanol - 4,5 de OE + ácido octanoico
D*	octanol - 20 de OE - 1 de OP + ácido octanoico
E*	2-PH - 1 de OP - 20 de OE + ácido decanoico
F*	2-PH - 20 de OE - 1 de OP + ácido decanoico
* Ejemplos comparativos	

La velocidad de rotación se midió a 30, 40, 50, 60 °C. En la siguiente tabla se enumeran las velocidades del rotor en r/min a distintas temperaturas.

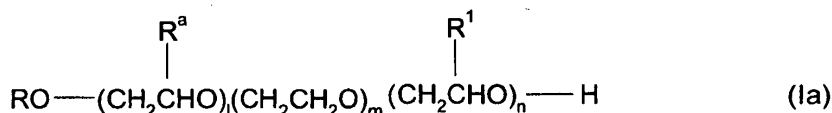
Temperatura	A	B*	C*	D*	E*	F*
30 °C	121	51	85	72	113	123
40 °C	120	46	91	89	120	127
50 °C	122	42	93	120	128	129
60 °C	121	44	95	124	128	129
* Ejemplos comparativos						

REIVINDICACIONES

1. Formulación de agente de lavado o de limpieza que a temperatura ambiente se encuentra en forma sólida, que contiene una mezcla de tensioactivos de baja formación de espuma que contiene ésteres de fórmula general (I)



5 y sus alcoholes de fórmula general (Ia)

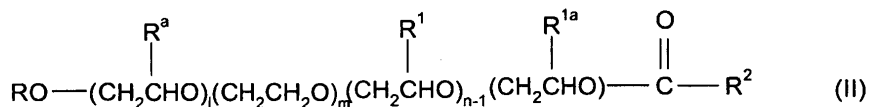


en las que

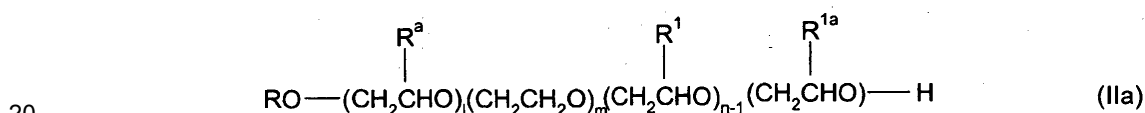
- 10 R es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 8 a 22 átomos de carbono;
 R^a, R¹ son independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono;
 R² es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 5 a 17 átomos de carbono;
 l, n son independientemente entre sí un número de 1 a 5 y
 m es un número de 38 a 70 y

15 en la que la proporción de las cantidades molares de los ésteres (I) con respecto a los alcoholes (Ia) asciende al menos a 17:3 y l+n+m es un número de 46 a 75; así como adyuvantes.

2. Formulación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la mezcla de tensioactivos contiene ésteres de fórmula general (II)



y sus alcoholes de fórmula general (IIa)



en las que R^{1a} es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y R, R^a, R¹, R², l, m y n tienen el significado como en la reivindicación 1.

3. Formulación según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** se cumple al menos una de las siguientes indicaciones:

- 25 a) R es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 12 a 22 átomos de carbono;
 b) R^a, R¹ son independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo;
 c) R^{1a} es metilo o etilo;
 d) R² es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 5 a 13 átomos de carbono;
 e) n=1 y l=5;
 30 f) m es un número de 39 a 54.

4. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el peso molecular promedio de la mezcla de tensioactivos asciende a de 1800 g/mol a 4000 g/mol.

5. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el inicio del intervalo de fusión de la mezcla se encuentra por encima de 35 °C.

35 6. Uso de una mezcla de tensioactivos, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 5, en formulaciones de agente de lavado y de limpieza sólidas a temperatura ambiente.