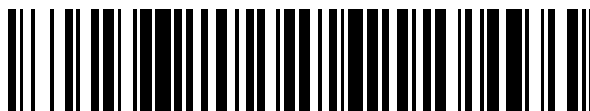


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 266**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014** **PCT/EP2014/077129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091123**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014** **E 14811846 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 3083918**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos siloxano como sustancias activas de liberación de la suciedad**

30 Prioridad:

16.12.2013 DE 102013226005

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

17.01.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

LUNEAU, BENOIT;
JANSSEN, FRANK;
KRUPPA, CAROLIN;
UMBREIT, CHRISTIAN;
JUNKES, CHRISTA;
JUNTERMANN, STEFANIE y
MANDIKOS, SOFIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

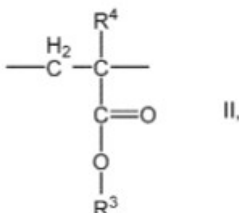
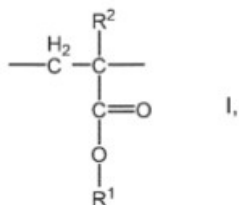
ES 2 650 266 T3

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

Copolímeros que contienen grupos siloxano como sustancias activas de liberación de la suciedad

- 5 La presente invención se refiere al uso de determinadas sustancias activas poliméricas de liberación de la suciedad para el refuerzo de la eficacia de limpieza de agentes de lavado a la hora del lavado de textiles, a agentes de lavado que comprenden este tipo de sustancias activas de liberación de la suciedad, así como al uso de este tipo de sustancias activas de liberación de la suciedad para la configuración de una capa de protección sobre estructuras laminares textiles.
- 10 Los agentes de lavado comprenden además de las sustancias irrenunciabiles para el proceso de lavado, como agentes tensioactivos y materiales adyuvantes, normalmente otros componentes, los cuales pueden reunirse bajo el concepto sustancias auxiliares para el lavado y que comprenden de esta manera diferentes grupos de sustancias activas, tales como reguladores de la espuma, inhibidores de la redeposición, agentes blanqueantes, activadores del blanqueamiento e inhibidores de la transferencia de color. Forman parte de estas sustancias auxiliares también sustancias las cuales dotan a las fibras de los tejidos de propiedades repelentes de la suciedad, y las cuales, en caso de estar presentes durante el proceso de lavado, favorecen la capacidad de liberación de la suciedad del resto de componentes del agente de lavado. Este tipo de sustancias de liberación de la suciedad se denominan a menudo como sustancias "liberadoras de la suciedad" o, debido a su capacidad de dotar las superficies tratadas, por ejemplo, fibras, de capacidad de repelencia de la suciedad, como "repelentes de suciedad". De esta manera se conoce por ejemplo del documento de patente estadounidense US 4 136 038 el efecto de liberación de la suciedad de la metilcelulosa. El documento de solicitud de patente europea EP 0 213 729 divulga la redeposición reducida al usarse agentes de lavado que contienen una combinación de jabón y agente tensioactivo no iónico con alquilhidroxialquilcelulosa. Del documento de solicitud de patente europea EP 0 213 730 se conocen agentes de tratamiento textil, los cuales comprenden agentes tensioactivos catiónicos y éter de celulosa no iónico con valores HLB de 3,1 a 3,8. El documento de patente estadounidense US 4 000 093 divulga agentes de lavado, los cuales contienen de 0,1 % en peso a 3 % en peso de alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa o alquilhidroxialquilcelulosa, así como de 5 % en peso a 50 % en peso de agente tensioactivo, consistiendo el componente de agente tensioactivo esencialmente en alquilsulfato C₁₀ a C₁₃ y presentando hasta 5 % en peso de alquilsulfato C₁₄ y menos del 5 % en peso del alquilsulfato con restos alquilo de C₁₅ y más.
- 20 Debido a su similitud química con fibras de poliéster son sustancias activas de liberación de suciedad particularmente eficaces en el caso de textiles de este material, los copoliésteres, los cuales comprenden unidades de ácido dicarboxílico como ácido tereftálico ácido sulfoisoftálico, unidades de alquilenglicol como etilenglicol o propilenglicol y unidades de polialquilenglicol como polietilenglicol. Los copoliésteres de liberación de la suciedad del tipo que se ha mencionado, como también su uso en agentes de lavado, se conocen desde hace mucho tiempo.
- 25 Los polímeros conocidos del estado de la técnica presentan la desventaja de que en particular en el caso de textiles, los cuales no consisten en o al menos no en su mayor parte, en poliéster, no tienen ninguna eficacia o solo una que es insuficiente. Una gran parte de los textiles actuales consiste no obstante en algodón o en tejidos mixtos de algodón poliéster, de manera que existe una necesidad de sustancias activas con mayor eficacia de liberación de la suciedad en el caso de ensuciamientos grasos en particular en este tipo de textiles.
- 30 De ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 2179-2183 se conoce que mediante la pulverización de soluciones de poli(SiMA-co-MMA) sobre sustratos pueden producirse superficies superhidrófobas.
- 35 Se ha descubierto de forma sorprendente que la tarea que se ha mencionado más arriba puede solucionarse mediante el uso de determinados polímeros con grupos siloxano.
- 40 Es objeto de la invención el uso de copolímeros con el componente monomérico de la fórmula general I y el componente monomérico de la fórmula general II,



en las que

R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

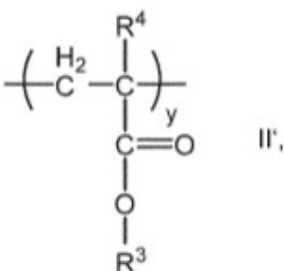
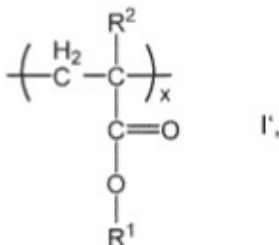
R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,

n representa un número de 1 a 3, y

m , p y q , independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$, para el refuerzo de la eficacia de limpieza de agentes de lavado al lavar textiles.

- 10 Los copolímeros mencionados son accesibles por polimerización radical de compuestos precursores etilénicamente insaturados de los componentes monoméricos de las fórmulas generales I y II. Pueden contener los dos componentes monoméricos de las fórmulas generales I y II en distribución aleatoria, o presentar bloques I' y II' compuestos a partir de los componentes monoméricos I o II,



en los que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 presentan el significado anteriormente mencionado y x e y , independientemente entre sí, representan números de 1 a 2000.

- 20 Los copolímeros con grupos siloxano pueden presentar además de los componentes monoméricos I y II en caso de desearse así, otros componentes monoméricos con origen en compuestos etilénicamente insaturados. De manera preferente consisten, a excepción de los iniciadores de cadena de radicales habituales y partes provenientes de compuestos de interrupción, solo en los componentes monoméricos I y II.
- 25 En copolímeros preferentes, la proporción molar de componente monomérico I con respecto a componente monomérico II se encuentra en el intervalo de 10:1 a 1:10, en particular de 3:1 a 1:3 y de manera particularmente preferente en 1:1. El peso molar promedio (en este caso y en lo sucesivo: promedio en número) se encuentra de

manera preferente en el intervalo de 1000 g/mol a 5 000 000 g/mol, en particular de 2000 g/mol a 500 000 g/mol.

Otro objeto de la invención es el uso de este tipo de copolímeros con grupo siloxano para la configuración de una capa de protección sobre estructuras laminares textiles.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para lavar textiles, en cuyo caso se usan un agente de lavado y una sustancia activa de liberación de la suciedad en forma del copolímero con grupos siloxano mencionado. Estos procedimientos pueden llevarse a cabo de forma manual o eventualmente con la ayuda de una lavadora doméstica habitual. En este caso es posible usar el agente de lavado y la sustancia activa de liberación de la suciedad al mismo tiempo o uno tras otro. El uso al mismo tiempo puede llevarse a cabo de manera particularmente preferente mediante el uso de un agente de lavado, el cual contiene la sustancia activa de liberación de la suciedad.

El efecto de la sustancia activa a usarse según la invención es particularmente acentuado cuando se usa múltiples veces, es decir, en particular para la eliminación de ensuciamientos de textiles los cuales ya fueron lavados y/o tratados posteriormente en presencia de la sustancia activa, antes de ser provistos del ensuciamiento. En relación con el tratamiento posterior se hace referencia a que el aspecto positivo indicado puede realizarse también mediante un procedimiento de lavado, en cuyo caso el textil se pone en contacto tras el procedimiento de lavado propiamente dicho, que se lleva a cabo con la ayuda de un agente de lavado, el cual puede contener una sustancia activa mencionada, pero que en este caso también puede estar libre de la misma, con un agente de tratamiento posterior, por ejemplo en el marco de un paso de uso de agente suavizante, el cual contiene una sustancia activa a usar según la invención. También en el caso de este modo de proceder se da en el posterior proceso de lavado, también en el caso de que en caso de desearse se use un agente de lavado sin la sustancia activa a usar según la invención, el efecto de refuerzo de la eficacia de limpieza de las sustancias activas a usar según la invención. Éste es claramente mayor que aquel que resulta en caso del uso de una sustancia activa SRP convencional. En una forma de realización particularmente preferente se produce en este caso la adición de la sustancia activa según la invención durante el paso de uso de agente suavizante del lavado de los textiles.

La sustancia activa usada según la invención conduce a un desprendimiento significativamente mejor de en particular ensuciamientos de grasa y cosméticos en textiles, en particular en aquellos de algodón o de tejido con contenido de algodón, de lo que es el caso al usarse compuestos conocidos para este fin hasta el momento. De manera alternativa pueden ahorrarse con una capacidad de desprendimiento de grasa que se mantiene igual, cantidades importantes de agentes tensioactivos.

El uso según la invención puede producirse en el marco de un proceso de lavado de manera que se añade la sustancia activa de liberación de la suciedad a un baño con contenido de agente de lavado o se introduce de manera preferente la sustancia activa como componente de un agente de lavado en el baño, el cual contiene el objeto a lavar o que se pone en contacto con éste. Otro objeto de la invención es por lo tanto un agente de lavado, el cual comprende el copolímero con grupo siloxano mencionado.

El uso según la invención puede producirse en el marco de un procedimiento de tratamiento posterior de ropa correspondientemente de tal manera que se añade al agua de enjuague por separado la sustancia activa de liberación de suciedad, que se usa tras el paso de lavado ocurrido mediante el uso de un agente de lavado en particular con contenido de agente blanqueante, o se introduce como componente del agente de tratamiento posterior de la ropa, en particular de un agente suavizante. Otro objeto de la invención es por lo tanto un agente de tratamiento posterior de la ropa, en particular un agente suavizante, el cual contiene el copolímero con grupos siloxano mencionado. En el caso de este aspecto de la invención el agente de lavado que se usa antes del agente de tratamiento posterior de la ropa puede contener de igual manera una sustancia activa a usar según la invención, puede estar no obstante también libre de la misma.

El proceso de lavado se produce de manera preferente a una temperatura de 15 °C a 60 °C, de manera particularmente preferente a una temperatura de 20 °C a 40 °C. El proceso de lavado se produce además de manera preferente con un valor de pH de 6 a 11, de manera particularmente preferente con un valor de pH de 7,5 a 9,5.

Los agentes que contienen una sustancia activa a usarse según la invención en forma del copolímero que contiene grupos siloxano o que se usan junto con este o se utilizan en procedimientos según la invención, pueden contener todos los demás componentes habituales de agentes de este tipo que no interactúen de manera indeseada con la sustancia activa fundamental para la invención, en particular agente tensioactivo. Preferentemente, la sustancia activa anteriormente definida se utiliza en cantidades del 0,01 % en peso al 10 % en peso, de manera particularmente preferente del 0,05 % en peso al 4 % en peso y en particular del 0,2 % en peso al 1 % en peso, haciendo referencia estas y las siguientes indicaciones de cantidad a la totalidad del agente, siempre que no se indique lo contrario.

Se ha descubierto de manera sorprendente que la sustancia activa usada según la invención influye de manera positiva en el efecto de otras sustancias del agente de lavado en concreto y que a la inversa, el efecto de la sustancia activa de liberación de la suciedad queda reforzado adicionalmente por otras sustancias del agente de

lavado en concreto. Estos efectos se dan en particular en el caso de agentes blanqueantes, en el caso de sustancias activas enzimáticas, en particular proteasas y lipasas, en adyuvantes inorgánicos y/u orgánicos solubles en agua, en particular con base en hidratos de carbono oxidados o policarboxilatos poliméricos, en el caso de agentes tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, y en el caso de inhibidores de transferencia del color, por ejemplo, polímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, vinilpiridina o vinilimidazol o correspondientes polibetainas, debido a lo cual se prefiere el uso de al menos una de las sustancias adicionales mencionadas junto con sustancia activa a usar según la invención.

Un agente que contiene una sustancia activa que va a usarse conforme a la invención o que se usa junto con ésta o que se emplea en el procedimiento según la invención, contiene de manera preferente agente blanqueante a base de peróxígeno, en particular en cantidades en el intervalo del 5 % en peso al 70 % en peso, así como, dado el caso, activador de blanqueo, en particular en cantidades en el intervalo del 2 % en peso al 10 % en peso, pero, en otra forma de realización preferente, también puede estar exento de agente blanqueante y activador de blanqueo. Los agentes blanqueantes que se tienen en consideración son preferentemente los compuestos peroxigenados usados por regla general en agentes de lavado como ácidos percarboxílicos, por ejemplo, perácido dodecanodioico o ácido ftaloilaminoperoxycaproico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, que puede estar presente como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, que, por regla general, están presentes como sales alcalinas, en particular como sales de sodio. Este tipo de agentes blanqueantes están presentes en agentes de lavado que contienen una sustancia activa usada conforme a la invención, preferentemente en cantidades de hasta el 25 % en peso, en particular de hasta el 15 % en peso y de manera particularmente preferente del 5 % en peso al 15 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del agente, empleándose especialmente percarbonato. El componente facultativamente presente de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo, alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, en particular nonanoil- e isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcares acilados, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos como sales de acetonitrilo de trimetilamonio.

Los activadores de blanqueo pueden haberse recubierto o granulado de manera conocida con sustancias envolventes para evitar la interacción con los compuestos peroxigenados en el almacenamiento, siendo especialmente preferente tetraacetiletilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños medios de grano de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o acetonitrilo de trialquilamonio preparado en forma de partícula. En agentes de lavado, los activadores de blanqueo de este tipo están contenidos de manera preferente en cantidades de hasta el 8 % en peso, en particular del 2 % en peso al 6 % en peso, en cada caso con respecto a la totalidad el agente.

En una forma de realización preferente, un agente usado de acuerdo con la invención o utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene agente tensioactivo no iónico, seleccionado de alquilpoliglicósidos grasos, alquilpolialcoxilatos grasos, en particular etoxilatos y/o propoxilatos, polihidroxiamidas de ácido graso y/o productos de etoxilación y/o de propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, alquilésteres de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos, así como sus mezclas, en particular en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso.

Otra forma de realización de agentes de este tipo comprende la presencia de agentes tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato y/o sulfonato, en particular alquilsulfato graso, alquiletersulfato graso, éster sulfónico de ácidos grasos y/o disales sulfónicas de ácidos grasos, en particular en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso. De manera preferente, el agente tensioactivo aniónico se selecciona de los alquil- o alquenilsulfatos y/o de los alquil- o alqueniletersulfatos, en los que el grupo alquilo o alqueno posee de 8 a 22, en particular de 12 a 18 átomos de C. En este caso no se trata habitualmente de sustancias individuales, sino de cortes o mezclas. Entre ellos son preferentes aquellos cuyo porcentaje de compuestos con restos de cadena larga en el intervalo de 16 a 18 átomos de C asciende a más del 20 % en peso.

Entre los agentes tensioactivos no iónicos que se tienen en consideración se incluyen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes saturados o de mono a poliinsaturados, lineales o de cadena ramificada, con 10 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C. A este respecto, el grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra, por regla general, entre 1 y 20, de forma preferente entre 3 y 10. Pueden prepararse de manera conocida por reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alqueno. Son adecuados en particular los derivados de alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes, para preparar alcoxilatos que pueden usarse. Por consiguiente, son aprovechables los alcoxilatos, especialmente los etoxilatos, de alcoholes primarios con restos lineales, especialmente restos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, así como sus mezclas. Pueden usarse además de ello, los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácido carboxílico, que corresponden a los alcoholes mencionados en cuanto a la parte alquilo. Además de ello se tienen en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de ésteres alquílicos de ácidos grasos, así como polihidroxiamidas de ácido graso. Los denominados alquilpoliglicósidos adecuados para la incorporación en los agentes conforme a la invención, son compuestos de la fórmula general $(G)_n-OR^{12}$, en la que

R¹² significa un resto alquilo o alqueniilo con 8 a 22 átomos de C, G significa una unidad de glicosa y n significa un número entre 1 y 10. En el caso del componente glicósido (G)_n, se trata de oligómeros o polímeros a partir de monómeros de aldosa o cetosa que se presentan en la naturaleza, entre los que se incluyen en particular glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros que constan de tales monómeros unidos mediante enlace glicosídico se caracterizan además de por el tipo de azúcares contenidos en ellos por su número, el denominado grado de oligomerización. El grado de oligomerización n adopta por lo general valores numéricos fraccionarios como magnitud que va a determinarse analíticamente; se encuentra en valores entre 1 y 10, en el caso de los glicósidos utilizados preferentemente por debajo de un valor de 1,5, en particular en el intervalo de entre 1,2 a 1,4. El componente monomérico preferente, debido a su buena disponibilidad, es glucosa. La parte alquilo o alqueniilo R¹² de los glicósidos procede de forma preferente de igual manera de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, especialmente de alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, especialmente los denominados oxoalcoholes, para preparar glicósidos que pueden usarse. Por consiguiente, son aprovechables en particular los alcoholes primarios con restos lineales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, así como sus mezclas. Los alquilglicósidos particularmente preferentes contienen un resto alquilo graso de coco, es decir, mezclas con fundamentalmente R¹² = dodecilo y R¹² = tetradecilo.

El agente tensioactivo no iónico está contenido en agentes que contienen una sustancia activa de liberación de la suciedad usada conforme a la invención, que se usan conforme a la invención o que se usan en el procedimiento según la invención, preferentemente en cantidades del 1 % en peso al 30 % en peso, en particular del 1 % en peso al 25 % en peso, debiendo encontrarse cantidades en la parte superior de este intervalo más bien en agentes de lavado líquidos y conteniendo agentes de lavado particulados preferentemente más bien cantidades menores de hasta el 5 % en peso.

En su lugar o de manera adicional, los agentes pueden contener otros agentes tensioactivos, preferentemente agentes tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato o sulfonato, como por ejemplo, alquilbencenosulfonatos, en cantidades de preferentemente no más del 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 18 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente. Como agentes tensioactivos sintéticos especialmente adecuados para la utilización en agentes de este tipo deben mencionarse los sulfatos de alquilo y/o alqueniilo con 8 a 22 átomos de C, que portan como contracción un ion alcalino, amonio, o amonio substituido con alquilo o hidroxialquilo. Son preferentes los derivados de alcoholes grasos con en particular de 12 a 18 átomos de C y sus análogos de cadena ramificada, los denominados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y alqueniilo pueden prepararse de manera conocida por reacción del correspondiente componente alcohólico con un reactivo de sulfatación habitual, en particular trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y la posterior neutralización con bases alcalinas, de amonio, o de amonio substituidas con alquilo o hidroxialquilo. Entre los agentes tensioactivos empleables de tipo sulfato también se incluyen los productos de alcoxilación sulfatados de los alcoholes mencionados, los denominados etersulfatos.

Preferentemente, tales etersulfatos contienen de 2 a 30, en particular de 4 a 10 grupos de etilenglicol por molécula.

Entre los agentes tensioactivos aniónicos adecuados de tipo sulfonato se incluyen los α -sulfoésteres que se pueden obtener por reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y posterior neutralización, en particular los productos de sulfonación que se derivan de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de C, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos procedentes de éstos por saponificación formal.

Como otras sustancias tensioactivas facultativas se tienen en consideración jabones, siendo apropiados jabones de ácidos grasos saturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico, así como jabones derivados de mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. Son preferentes en particular aquellas mezclas de jabones que están compuestas del 50 % en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ saturados y hasta el 50 % en peso de jabones de ácido oleico. De manera preferente, el jabón está contenido en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso. En particular en agentes líquidos que contienen un polímero usado de acuerdo con la invención, pueden haber contenidas no obstante también, mayores cantidades de jabones de, por regla general, hasta el 20 % en peso.

Si se desea, los agentes también pueden contener betainas y/o agentes tensioactivos catiónicos que, en caso de estar presentes, se usan preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 7 % en peso. Entre estos son especialmente preferentes los esterquats analizados más adelante.

En otra forma de realización, el agente contiene adyuvantes solubles en agua y/o no solubles en agua, especialmente seleccionados de aluminosilicato alcalino, silicato alcalino cristalino con un módulo por encima de 1, policarboxilato monomérico, policarboxilato polimérico y sus mezclas, en particular en cantidades en el intervalo del 2,5 % en peso al 60 % en peso.

El agente contiene preferentemente del 20 % en peso al 55 % en peso de adyuvantes orgánicos y/o inorgánicos, solubles en agua y/o no solubles en agua. Entre las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua se incluyen en particular aquellas de la clase de los ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos sacáricos, así

como de los ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos accesibles por oxidación de polisacáridos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y copolímeros de estos, que también pueden contener menores porcentajes de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico incorporadas por polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra por lo general entre 5000 g/mol y 200 000 g/mol, la de los copolímeros entre 2000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente de 50 000 g/mol a 120 000 g/mol, con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50 000 g/mol a 100 000 g/mol. Son compuestos apropiados de esta clase, aunque menos preferentes, los copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos, como vinilmetiléteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje de ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua también pueden utilizarse terpolímeros que contienen como monómeros dos ácidos carboxílicos y/o sus sales, así como, a modo de tercer monómero, alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico, o un hidrato de carbono.

El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, especialmente del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, siendo especialmente preferente ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso por alcohol vinílico y/o preferentemente un alcohol vinílico esterificado. En particular son preferentes derivados de alcohol vinílico que representan un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo, de ácidos carboxílicos C₁-C₄, con alcohol vinílico. A este respecto, los terpolímeros preferentes contienen del 60 % en peso al 95 % en peso, en particular del 70 % en peso al 90 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, de manera particularmente preferente ácido acrílico y/o acrilato, y ácido maleico o maleato, así como del 5 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Son muy particularmente preferentes en este caso terpolímeros en los que la relación en pesos de ácido (met)acrílico o (met)acrilato con respecto a ácido maleico o maleato se encuentra entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y en particular entre 2:1 y 2,5:1. En este caso, tanto las cantidades, como también las relaciones en peso, están referidas a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal también puede ser un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo, preferentemente con un resto alquilo C₁-C₄, o un resto aromático, el cual se deriva preferentemente de benceno o derivados de benceno.

Los terpolímeros preferentes contienen en este caso del 40 % en peso al 60 % en peso, en particular del 45 % en peso al 55 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, de manera particularmente preferente ácido acrílico o acrilato, del 10 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido metalilsulfónico o sulfonato de metalilo, y como tercer monómero del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 20 % en peso al 40 % en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser en este caso por ejemplo, un mono-, di-, oligo- o polisacárido, siendo preferentes mono-, di- u oligosacáridos, y siendo especialmente preferente sacarosa. Mediante el uso del tercer monómero se incorporan presumiblemente puntos de rotura controlada en el polímero, los cuales son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros presentan generalmente una masa molar relativa entre 1000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente entre 3000 g/mol y 10 000 g/mol. Pueden usarse, en particular para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos mencionados se usan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales alcalinas.

Las sustancias adyuvantes orgánicas de este tipo están contenidas de manera preferente en cantidades de hasta el 40 % en peso, en particular de hasta el 25 % en peso y de manera particularmente preferentemente del 1 % en peso al 5 % en peso. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se utilizan preferentemente en agentes pastosos o líquidos, en particular con contenido de agua.

Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua y dispersables en agua se usan en particular aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente de no más del 40 % en peso, y en agentes líquidos especialmente del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos son preferentes los aluminosilicatos cristalinos en calidad de agentes de lavado, en particular zeolita NaA y, dado el caso, NaX.

Cantidades próximas al límite superior mencionado se usan preferentemente en agentes sólidos en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan en particular partículas con un tamaño de grano superior a 30 mm, y constan, de manera preferente en al menos el 80 % en peso, de partículas con un tamaño inferior a 10 mm. Su capacidad de fijación de calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la solicitud de patente alemana DE 24 12 837, se encuentra en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos que pueden estar presentes por separado o mezclados con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden aprovecharse como sustancias estructura en los agentes presentan de manera preferente una relación molar de óxido alcalino con respecto a SiO₂ por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden estar presentes de manera amorfa o cristalina. Silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:2,8. Tales silicatos alcalinos amorfos están comercialmente disponibles por ejemplo con el nombre Portil®. En el contexto de la preparación, se añaden preferentemente como sustancia sólida y no en forma de una solución. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes por separado o mezclados con silicatos

amorfos se usan preferentemente fitosilicatos cristalinos de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4, e y es un número de 0 a 20, y los valores preferentes para x son 2, 3 o 4. Fitosilicatos cristalinos preferentes son aquellos en los que x en la fórmula general mencionada adopta los valores 2 o 3. Especialmente, son preferentes tanto los β - como los δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$). También los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, preparados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general anteriormente mencionada, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1, pueden utilizarse en agentes que contienen una sustancia activa que puede usarse de acuerdo con la invención. En otra forma de realización preferente de los agentes según la invención se utiliza un fitosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se utilizan en otra forma de realización preferente de agentes de lavado que contienen una sustancia activa usada de acuerdo con la invención. Su contenido en silicatos alcalinos asciende preferentemente del 1 % en peso al 50 % en peso y en particular del 5 % en peso al 35 % en peso, con respecto a la sustancia activa anhidra. En caso de que como sustancia adyuvante adicional también esté presente alumosilicato alcalino, especialmente zeolita, el contenido de silicatos alcalinos asciende preferentemente a del 1 % en peso al 15 % en peso y especialmente a del 2 % en peso al 8 % en peso, con respecto a la sustancia activa anhidra. La relación en peso de alumosilicato con respecto a silicato, en cada caso con respecto a la sustancia activa anhidra, asciende entonces de forma preferente a de 4:1 a 10:1. En agentes que contienen silicatos alcalinos tanto amorfos como también cristalinos, la relación en peso de silicato alcalino amorfo con respecto a silicato alcalino cristalino asciende de manera preferente de 1:2 a 2:1 y en particular de 1:1 a 2:1.

Adicionalmente a los adyuvantes inorgánicos mencionados, pueden estar contenidas otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua en los agentes que contienen una sustancia activa que va a usarse según la invención, que van a usarse con ésta o usarse en procedimientos según la invención. En este contexto, son adecuados los carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos y sulfatos alcalinos, así como sus mezclas. El material inorgánico adicional de este tipo puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso.

De forma adicional, los agentes pueden contener otros componentes habituales en agentes de lavado. Entre estos componentes facultativos se incluyen en particular enzimas, estabilizadores de enzimas, formadores de complejos para metales pesados, por ejemplo, ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de la espuma, por ejemplo, organopolisiloxanos o parafinas, disolventes y blanqueantes ópticos, por ejemplo, derivados del ácido estilbenodisulfónico.

Preferentemente, en agentes que contienen una sustancia activa usada de acuerdo con la invención, están contenidos hasta el 1 % en peso, especialmente del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso de blanqueantes ópticos, en particular compuestos de la clase de los ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno-2,2'-disulfónicos sustituidos, hasta el 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 2 % en peso de formadores de complejos para metales pesados, en particular ácidos aminoalquilenfosfónicos y sus sales, y hasta el 2 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso de inhibidores de la espuma, haciendo referencia las indicaciones de porcentaje en peso respectivamente a la totalidad del agente.

Los disolventes que pueden utilizarse en particular en el caso de agentes líquidos, son preferentemente, además de agua, aquellos que son miscibles en agua. Entre estos se incluyen los alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol, y los butanoles isoméricos, glicerina, glicoles inferiores, por ejemplo, etilen- y propilenglicol, y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionadas. En agentes líquidos de este tipo, las sustancias activas usadas de acuerdo con la invención están presentes por regla general disueltas o en forma suspendida.

Las enzimas eventualmente presentes se seleccionan de manera preferente del grupo que comprende proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa o mezclas de estas. Principalmente se tiene en consideración proteasa obtenida a partir de microorganismos, como bacterias u hongos. Puede obtenerse de manera conocida por procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados. Las proteasas pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo las denominaciones BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®. La lipasa empleable puede obtenerse a partir de Humicola lanuginosa, a partir de tipos de bacilos, a partir de tipos de pseudomonas, a partir de tipos de fusarium, a partir de tipos de rhizopus o a partir de tipos de aspergillus. Las lipasas adecuadas pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo las denominaciones Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, lipasa Amano®, lipasa Toyo-Jozo®, lipasa Meito® y lipasa Dio-synth®. Pueden obtenerse comercialmente amilasas adecuadas, por ejemplo, bajo los nombres Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® y Purafect® OxAm. La celulasa empleable puede ser una enzima obtenible a partir de bacterias u hongos, que presenta un pH óptimo de forma preferente en el intervalo ligeramente ácido a ligeramente alcalino de 6 a 9,5. Celulasas de este tipo pueden obtenerse comercialmente bajo los nombres Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®.

Entre los estabilizadores de enzimas habituales, presentes, dado el caso, en agentes líquidos, se incluyen aminoalcoholes, por ejemplo, mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos inferiores, ácido bórico o boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, ésteres del ácido bórico, derivados de ácido borónico, sales de calcio, por ejemplo, la combinación de Ca-ácido fórmico, sales de

magnesio, y/o agentes de reducción que contienen azufre.

Entre los inhibidores de la espuma adecuados se incluyen jabones de cadena larga, en particular jabón behénico, amidas de ácido graso, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y sus mezclas, que, aparte de eso, pueden contener ácido silícico microfino, eventualmente silanizado o hidrofobizado de otra manera. Para la utilización en agentes en forma de partículas, tales inhibidores de la espuma están unidos preferentemente a sustancias portadoras granuladas, solubles en agua.

En una forma de realización preferente, un agente, en el que se incorpora la sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, es particulado y contiene hasta el 25 % en peso, en particular del 5 % en peso al 20 % en peso de agente blanqueante, en particular percarbonato alcalino, hasta el 15 % en peso, en particular del 1 % en peso al 10 % en peso de activador de blanqueo, del 20 % en peso al 55 % en peso de adyuvante inorgánico, hasta el 10 % en peso, en particular del 2 % en peso al 8 % en peso de adyuvante orgánico soluble en agua, del 10 % en peso al 25 % en peso de agente tensioactivo aniónico sintético, del 1 % en peso al 5 % en peso de agente tensioactivo no iónico y hasta el 25 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 25 % en peso de sales inorgánicas, en particular carbonato y/o hidrogenocarbonato alcalino.

En otra forma de realización preferente, un agente, en el que se incorpora la sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, es líquido y contiene del 1 % en peso al 25 % en peso, en particular del 5 % en peso al 15 % en peso de agente tensioactivo no iónico, hasta el 10 % en peso, en particular del 0,5 % en peso al 8 % en peso de agente tensioactivo aniónico sintético, del 3 % en peso al 15 % en peso, en particular del 5 % en peso al 10 % en peso de jabón, del 0,5 % en peso al 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 4 % en peso de adyuvante orgánico, en particular policarboxilato como citrato, hasta el 1,5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso de formadores de complejos para metales pesados, como fosfonato, y, además, dado el caso, enzima contenida, estabilizador de enzimas, sustancias colorantes y/o aromáticas, agua y/o disolventes miscibles en agua.

También es posible el uso de una combinación de una sustancia activa de liberación de la suciedad conforme a la invención con un polímero de liberación de la suciedad a partir de un ácido dicarboxílico y un diol eventualmente polimérico para el refuerzo de la eficacia de limpieza de agentes de lavado al lavar textiles. También son posibles dentro del marco de los agentes según la invención y del procedimiento según la invención, aquellas combinaciones con en particular un polímero de liberación de la suciedad activo en poliéster.

Se incluyen entre los polímeros de liberación de la suciedad activos en poliéster conocidos, que pueden usarse adicionalmente a las sustancias activas esenciales para la invención, copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico o tereftálico, dioles, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol, y polidíoles, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol. Forman parte de los poliésteres de liberación de la suciedad usados conforme a la invención, aquellos compuestos, los cuales son accesibles formalmente mediante esterificación de dos partes monoméricas, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, que puede presentarse también como diol polimérico $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{OH}$.

Significando en este caso Ph un resto o-, m- o p-fenileno, que puede portar de 1 a 4 sustituyentes, elegidos de restos alquilo con 1 a 22 átomos de C, grupos de ácido sulfónico, grupos carboxilos y sus mezclas, R^{11} hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 22 átomos de C y sus mezclas, a un número de 2 a 6 y 3 un número de 1 a 300. Preferentemente existen en los poliésteres que pueden obtenerse a partir de ello, tanto unidades de diol monomérico $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-O-}$, como también unidades de diol polimérico $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{-O-}$. La relación molar de las unidades de diol monomérico con respecto a unidades de diol polimérico es de preferentemente 100:1 a 1:100, en particular de 10:1 a 1:10. En las unidades de diol polimérico el grado de polimerización b se encuentra de forma preferente en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular promedio o el máximo de la distribución de peso molecular de los poliésteres de liberación de la suciedad preferentes se encuentra en el intervalo de 250 g/mol a 100 000 g/mol, en particular de 500 g/mol a 50 000 g/mol. El ácido en el cual se basa el resto Ph se elige de manera preferente de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisofáltico y ácido sulfotereftálico, así como sus mezclas.

Siempre y cuando sus grupos ácidos no sean parte de los enlaces de ésteres en el polímero, se presentan de manera preferente en forma de sal, en particular como sal alcalina o de amonio. De entre ellas son particularmente preferentes las sales de sodio y de potasio. En caso de ser deseado pueden haber contenidas en lugar del monómero HOOC-pH-COOH , proporciones reducidas, en particular de no más del 10 % molar referido a la proporción de Ph con el significado indicado anteriormente, de otros ácidos, los cuales presentan al menos dos grupos carboxílicos, en el poliéster de liberación de la suciedad. Forman parte de estos por ejemplo ácidos dicarboxílicos de alqueno y alqueno, como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido acelaico y ácido sebáico. Forman parte de los dioles $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ aquellos en los cuales R^{11} es hidrógeno y a un número de 2 a 6, y aquellos, en los cuales a presenta el valor 2 y R^{11} se elige de entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular 1 a 3 átomos de C.

Entre los dioles que se han mencionado en último lugar son particularmente preferentes aquellos de la fórmula $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, en la cual R^{11} tiene el significado mencionado anteriormente. Son ejemplos de componentes de diol

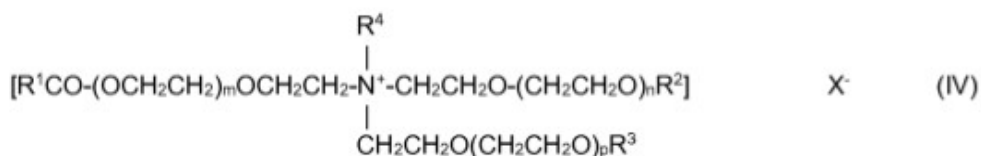
etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Es particularmente preferente entre los dioles poliméricos el polietilenglicol con una masa molar media en el intervalo entre 1000 g/mol a 6000 g/mol.

En caso de desearse, estos poliésteres compuestos como se ha descrito anteriormente pueden estar también cerrados mediante grupo terminal, teniéndose en consideración como grupos terminales grupos alquilo con de 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales enlazados a través de compuestos de éster pueden basarse en ácidos monocarboxílicos de alquilo, alquenilo y arilo con de 5 a 32 átomos de C, en particular de 5 a 18 átomos de C. Forman parte de éstos, ácido valérico, ácido caproico, ácido oenántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprílico, ácido undecanoico, ácido undecilénico, ácido laúrico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselinico, ácido petroseláico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoláidico, ácido linolénico, ácido elaoesteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúico, ácido brassídico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melissínico, ácido benzoico, que puede portar de 1 a 5 sustituyentes con en total hasta 5 átomos de C, en particular de 1 a 12 átomos de C, por ejemplo, ácido terc-butylbenzoico. Los grupos terminales pueden basarse también en ácidos hidroximonocarboxílicos con de 5 a 22 átomos de C, de los cuales forman parte por ejemplo, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación ácido hidroxisteárico, así como ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos a su vez pueden estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo y así varias veces en un grupo terminal. De manera preferente, el número de las unidades de ácido hidroximonocarboxílico se encuentra por cada grupo terminal, es decir, su grado de oligomerización, en el intervalo de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una configuración preferente de la invención se usan polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de óxido de polietileno, en los cuales las unidades de polietilenglicol presentan pesos molares de 750 a 5000 y la relación molar de tereftalato de etileno con respecto a tereftalato de óxido de polietileno es de 50:50 a 90:10, en combinación con una combinación con una sustancia activa esencial para la invención.

Los polímeros de liberación de la suciedad activos en poliéster son preferentemente solubles en agua, debiendo entenderse con el concepto "solubles en agua" una solubilidad de al menos 0,01 g, preferentemente al menos 0,1 g del polímero por litro de agua a temperatura ambiente y pH 8. Los polímeros usados de manera preferente presentan en estas condiciones sin embargo una solubilidad de al menos 1 g por litro, en particular al menos 10 g por litro.

Los agentes de tratamiento posterior de la ropa preferentes, los cuales contienen una sustancia activa a usar conforme a la invención, presentan como sustancia activa suavizante de la ropa un llamado esterquat, es decir, un éster cuaternizado de ácido carboxílico y aminoalcohol. A este respecto, se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse según los métodos pertinentes de la química orgánica preparativa, por ejemplo, al esterificar parcialmente trietanolamina en presencia de ácido hipofosforoso con ácidos grasos, hacer pasar aire y, a continuación, cuaternizar con sulfato de dimetilo u óxido de etileno. También se conoce la preparación de esterquats sólidos, en la cual la cuaternización de ésteres de trietanolamina se lleva a cabo en presencia de dispersantes adecuados, preferentemente alcoholes grasos.

En los agentes son esterquats preferentes sales de ésteres de trietanolamina de ácido graso cuaternizadas que siguen la fórmula (IV),



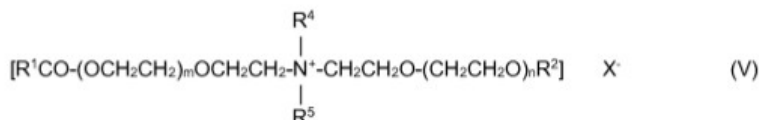
en la que R^1CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o R^1CO , R^4 representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$, m, n y p representan en suma 0 o números de 1 a 12, q representa números de 1 a 12 y X representa un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

Ejemplos típicos de esterquats que pueden usarse en el sentido de la invención son productos a base de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido erúico, así como sus mezclas industriales, como las que se producen, por ejemplo, en el caso de la disociación a presión de grasas y aceites naturales. De manera preferente se utilizan ácidos grasos de coco $\text{C}_{12/18}$ industriales y en particular ácidos grasos de sebo o de palma $\text{C}_{16/18}$ parcialmente hidrogenados, así como secciones de ácido graso $\text{C}_{16/18}$ ricas en ácido elaídico.

Para preparar el éster cuaternizado, los ácidos grasos y la trietanolamina pueden utilizarse, por regla general, en la relación molar de 1,1 : 1 a 3 : 1. En cuanto a las propiedades de aplicación técnica del esterquat, ha resultado ser especialmente ventajosa una relación de utilización de 1,2 : 1 a 2,2 : 1, preferentemente de 1,5 : 1 a 1,9 : 1. Los

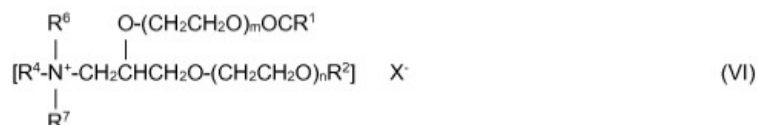
esterquats utilizados preferentemente representan mezclas industriales de mono-, di- y triésteres con un grado medio de esterificación de 1,5 a 1,9 y se derivan de ácido graso de sebo o de palma C_{16/18} industrial (índice de yodo de 0 a 40). Sales de ésteres de trietanolamina de ácido graso cuaternizadas de fórmula (IV), en la que R¹CO representa un resto acilo con 16 a 18 átomos de carbono, R² representa R¹CO, R³ representa hidrógeno, R⁴ representa un grupo metilo, m, n y p representan 0 y X representa sulfato de metilo, han demostrado ser especialmente ventajosas.

Además de las sales de ésteres de la trietanolamina de ácido carboxílico cuaternizadas también se tienen en consideración como esterquats sales de ésteres cuaternizadas de ácidos carboxílicos con dietanolalquilaminas de la fórmula (V),



en la que R¹CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o R¹CO, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, representan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

Finalmente, como otro grupo de esterquats adecuados hay que mencionar las sales de ésteres cuaternizadas de ácidos carboxílicos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas de la fórmula (VI),



en la que R¹CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o R¹CO, R⁴, R⁶ y R⁷, independientemente entre sí, representan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

En lo que se refiere a la selección de los ácidos grasos preferentes y del grado de esterificación óptimo, tienen validez las indicaciones mencionadas a modo de ejemplo para (IV) de acuerdo al sentido también para los esterquats de las fórmulas (V) y (VI). Habitualmente, los esterquats se comercializan en forma de soluciones alcohólicas del 50 al 90 por ciento en peso que también pueden diluirse sin problema con agua, siendo etanol, propanol e isopropanol los disolventes alcohólicos habituales.

Los esterquats se usan de manera preferente en cantidades del 5 % en peso al 25 % en peso, en particular del 8 % en peso al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la totalidad del agente de tratamiento posterior de la ropa. Si se desea, los agentes de tratamiento posterior de la ropa usados de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente sustancias de agente de lavado anteriormente expuestas, siempre que no interactúen negativamente con el esterquat de manera inaceptable. Preferentemente se trata de un agente líquido con contenido de agua.

Ejemplos

Ejemplo 1: síntesis de polímeros

a) Polímero P1

Se disolvieron 4,05 g de metacrilato de metilo, 17,44 g de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo, 0,016 g de butanotiol y 0,06 g de azobis(isobutironitrilo) en 40 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 20 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 6 horas a 90 °C.

Peso molar (Mw) polímero P1: 95000 g/mol

b) Polímero P2

Se disolvieron 1,26 g de metacrilato de metilo, 16,35 g de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo, 0,046 g de

butanotiol y 0,17 g de azobis(isobutironitrilo) en 40 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 30 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 6 horas a 90 °C.

5 Peso molar (Mw) polímero P2: 26000 g/mol

c) Polímero P3

10 Se disolvieron 5,09 g de metacrilato de metilo, 21,79 g de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo, 0,046 g de butanotiol y 0,17 g de azobis(isobutironitrilo) en 40 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 20 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 6 horas a 90 °C.

15 Peso molar (Mw) polímero P3: 15500 g/mol

d) Polímero P4

20 Se disolvieron 3,80 g de metacrilato de metilo, 5,45 g de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo, 0,05 g de butanotiol y 0,17 g de azobis(isobutironitrilo) en 40 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 20 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 6 horas a 90 °C.

Peso molar (Mw) polímero P4: 11000 g/mol

25 e) Polímero P5

30 Se disolvieron 7,58 g de metacrilato de metilo, 8,43 g de metacriloximetil bis(trimetilsiloxi)metilsilano, 0,045 g de butanotiol y 0,17 g de azobis(isobutironitrilo) en 40 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 20 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 6 horas a 90 °C.

Peso molar (Mw) polímero P5: 19000 g/mol

35 f) Polímero P6

40 Se disolvieron 5,99 g de metacrilato de metilo, 8,59 g de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo y 0,06 g de azo-bis(isobutironitrilo) en 50 ml de tolueno, la solución de reacción se desgasificó durante 30 minutos mediante la introducción de nitrógeno en baño de ultrasonidos y a continuación se calentó durante 24 horas a 70 °C. Se añadieron entonces 0,06 g de azobis(isobutironitrilo) y se mantuvo la temperatura durante otras 6,5 horas a 70 °C

Peso molar (Mw) polímero P6: 260000 g/mol

El peso molar de los polímeros P1 a P6 se midió mediante GPC en THF (calibración de PMMA).

45 Ejemplo 2:

Se usaron composiciones de agente de lavado M1 a M6 con correspondientemente uno de los polímeros P1 a P6 preparados en el ejemplo 1 y un agente de lavado V1 libre de polímero con las composiciones indicadas en la tabla 1

50

Tabla 1: composición de agente de lavado (% en peso)

	V1	M1 – M6
Alcohol graso C ₁₂₋₁₄ – 7- etilenóxido	7	7
Ácido graso C ₁₂₋₁₈ – sal de Na	10	10
Ácido bórico	4	4
Ácido cítrico	2	2
Propanodiol	6	6
NaOH	3	3
Proteasa	0,6	0,6
Amilasa	0,1	0,1
P1, P2, P3, P4, P5 o P6	-	1
Agua	Resto a 100	

Se lavaron textiles limpios de algodón 3 veces en las siguientes condiciones

5	dispositivo de lavado:	Miele W 918 Novotronic®
	temperatura de lavado:	40 °C
	volumen de baño:	17 l
	dureza del agua:	16°dH
	volumen de llenado:	3,5 kg de ropa limpia (almohadas, camisetas, paños de cocina) incluyendo textiles de prueba

10 con correspondientemente 75 ml de una de estas composiciones de agente de lavado y se secaron al aire. Tras el tercer lavado se ensuciaron los textiles con un ensuciamiento estándar a partir de sustrato para plantas y se guardaron durante 7 días a temperatura ambiente. Tras ello se lavaron de nuevo en las condiciones mencionadas anteriormente con el mismo agente de lavado y a continuación se dejaron secar. La intensidad de las manchas restantes se determinó con un espectrómetro de remisión DATA-COLOR Spectra Flash SF500.

15 En la siguiente tabla se indican las diferencias de los valores de intensidad obtenidos (ddl) antes y tras el lavado de los textiles ensuciados con los agentes de lavado según la invención con respecto a los valores para el agente de lavado V1. Cuanto mayor es el valor, más fuerte es el blanqueamiento logrado mediante la sustancia activa usada según la invención.

20

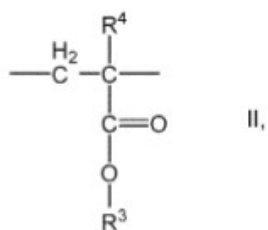
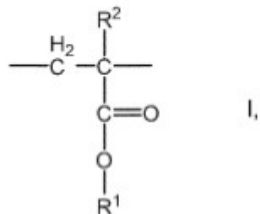
Tabla 2:
Resultados del lavado

Agente	ddl
M1	13,9
M2	8,3
M3	12,9
M4	10,2
M5	12,4
M6	13,7

25 Los resultados muestran que mediante el uso de los copolímeros que contienen grupos siloxano en la composición de agente de lavado se logró un aumento de la eficacia de limpieza.

REIVINDICACIONES

1. Uso de copolímeros con el componente monomérico de la fórmula I general y con el componente monomérico de la fórmula II general,



5 en las que

R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

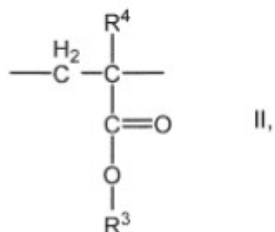
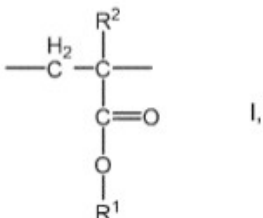
R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,

n representa un número de 1 a 3, y

m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$, para el refuerzo de la eficacia de limpieza de agentes de lavado al lavar textiles.

2. Uso de copolímeros con el componente monomérico de la fórmula I general y con el componente monomérico de la fórmula II general,



en las que

R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

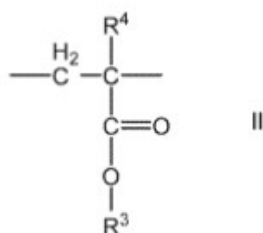
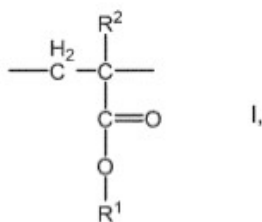
R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,

n representa un número de 1 a 3, y

m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$, para el refuerzo de la configuración de una capa de protección sobre estructuras laminares textiles.

3. Procedimiento para el lavado de textiles, en el cual se usan un agente de lavado y un copolímero con el componente monomérico de la fórmula I general y con el componente monomérico de la fórmula II general,

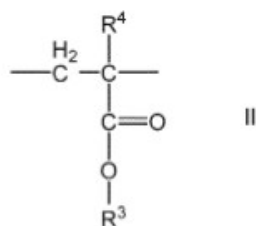
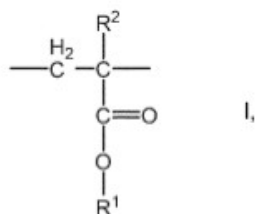


en las que

- 5 R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,
 R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,
 R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,
n representa un número de 1 a 3, y
m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$.

- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la concentración de uso del copolímero en el baño de lavado es de 0,05 % en peso a 3 % en peso, en particular de 0,2 % en peso a 1 % en peso.

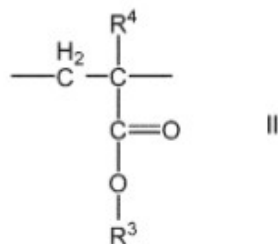
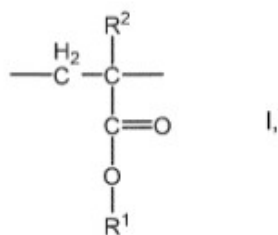
5. Agente de lavado, el cual contiene un copolímero con el componente monomérico de la fórmula I general y con el componente monomérico de la fórmula II general,



- 15 en las que

- 20 R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,
 R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,
 R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,
n representa un número de 1 a 3, y
m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$.

- 25 6. Agente de tratamiento posterior de la ropa, en particular agente suavizante, el cual contiene un copolímero con el componente monomérico de la fórmula I general y con el componente monomérico de la fórmula II general,



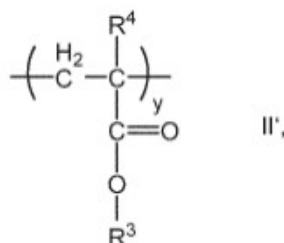
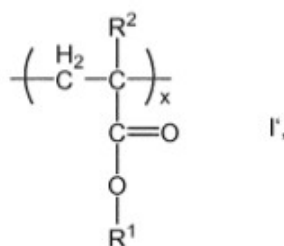
en las que

- 5 R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,
 R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,
 R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,
n representa un número de 1 a 3, y
m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$.

- 10 7. Agente según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que contiene el copolímero en cantidades de 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular de 0,05 % en peso a 4 % en peso.

- 15 8. Uso según la reivindicación 1 o 2, procedimiento según la reivindicación 3 o 4, o agente según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el copolímero contiene los dos componentes monoméricos de las fórmulas I y II generales en distribución aleatoria.

9. Uso según la reivindicación 1 o 2, procedimiento según la reivindicación 3 o 4, o agente según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el copolímero presenta bloques I' y II'' compuestos a partir de los componentes monoméricos I o II



en los cuales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 presentan el significado mencionado en la reivindicación 1 y x e y, independientemente entre sí, representan números de 1 a 2000.

10. Uso, procedimiento o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el copolímero la relación molar del componente monomérico I con respecto al componente monomérico II se encuentra en el intervalo de 10:1 a 1:10, en particular de 3:1 a 1:3.
- 5 11. Uso, procedimiento o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el copolímero el peso molar promedio (promedio en número) se encuentra en el intervalo de 1000 g/mol a 5 000 000 g/mol, en particular de 2000 g/mol a 500 000 g/mol.