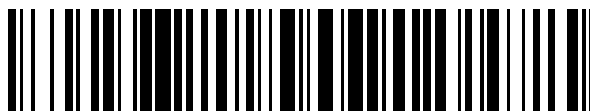


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 801**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016** **E 16152182 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 3196283**

54 Título: **Principios activos poliméricos que mejoran el poder de lavado primario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
BASF SE (50.0%)

72 Inventor/es:

SCHULZ, ALEXANDER;
JANSSEN, FRANK;
BARANSKI, INES;
STROTZ, MICHAEL;
HELLMUTH, HENDRIK;
ETTL, ROLAND;
PIRRUNG, FRANK OLIVER HEINRICH y
GARCIA-MARCOS, ALEJANDRA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

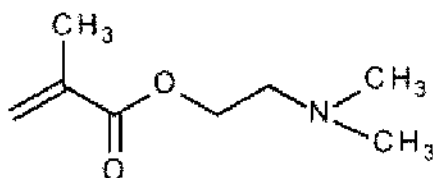
ES 2 682 801 T3

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).

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_3 \quad (\text{I})$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{A}^- \end{array} \quad (II)$$

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la eliminación de suciedades en particular sensibles a tensioactivos o enzimas de materiales textiles, en el que se emplean un agente de lavado y un denominado principio activo polimérico en un baño de lavado en particular acuoso y que contiene tensioactivo. Este procedimiento se puede realizar a mano o a máquina, por ejemplo con ayuda de una lavadora doméstica. A este respecto, es posible aplicar el agente en particular líquido y el principio activo al mismo tiempo o uno tras otro. La aplicación simultánea se puede llevar a cabo de forma particularmente ventajosa mediante el empleo de un agente que contiene el principio activo. Por suciedades sensibles a tensioactivos o enzimas se entiende aquellas que se pueden eliminar habitualmente por tensioactivos o con ayuda de enzimas al menos en parte, tales como por ejemplo suciedades de

aceite, grasa, maquillaje o hierba, *mousse* de chocolate, huevo. Los polímeros usados de acuerdo con la invención contribuyen, incluso en ausencia de enzimas o agentes de blanqueo, a la capacidad de eliminación de tales suciedades. El uso de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención se implementan preferentemente mediante la adición del polímero a un agente exento del correspondiente polímero o a un baño de lavado que contiene un agente exento del correspondiente polímero, encontrándose la cantidad de adición de polímero, con respecto a la cantidad del agente exento del correspondiente polímero, preferentemente en el intervalo del 0,0001 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 10 % en peso. Con particular preferencia se emplea el polímero esencial para la invención junto con agentes de lavado que contienen del 0,1 % en peso al 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 40 % en peso de tensioactivo no jabonoso. En el procedimiento de acuerdo con la invención y en el uso de acuerdo con la invención, la relación en peso de tensioactivo no jabonoso a polímero esencial para la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 5:1 a 5000:1, en particular de 8:1 a 23:1 y de forma particularmente preferente en hasta 18:1. A este respecto, por tensioactivo no jabonoso se ha de entender la totalidad de la cantidad de tensioactivos presentes que no son jabones. Los polímeros esenciales para la invención se pueden obtener mediante procedimientos de polimerización por radicales fundamentalmente conocidos. A este respecto se hace reaccionar una mezcla de compuesto de la fórmula general (I) y compuesto de la fórmula general (II) en presencia de un iniciador por radicales, tal como por ejemplo un compuesto bi-azoico, un persulfato, un peróxido o un hidroperóxido, en caso deseado en presencia de un agente reductor tal como ácido ascórbico o hidroximetilsulfonato, hasta dar copolímeros estadísticos. Como alternativa se puede polimerizar por radicales en primer lugar el monómero de la fórmula general (I) o el monómero de la fórmula general (II) y unir mediante polimerización por radicales a continuación el monómero de la fórmula general (II) o el monómero de la fórmula general (I), de tal manera que se obtienen copolímeros de bloques. De acuerdo con la invención se prefieren copolímeros estadísticos. En la polimerización por norma general está presente aproximadamente del 0,01 % en peso al 5 % en peso de iniciador por radicales con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados. Los polímeros empleados de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener mediante copolimerización del compuesto de acuerdo con la fórmula general (I) y del compuesto de acuerdo con la fórmula general (II) en relaciones molares en el intervalo de 5:95 a 70:30. Preferentemente, en los polímeros empleados de acuerdo con la invención, aparte de partes procedentes de compuestos de terminación o iniciador por radicales, no están contenidas partes procedentes de otros monómeros distintos de los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II). No obstante, una parte de la cantidad de compuestos de la fórmula general (II), preferentemente no más del 60 % en moles, puede estar sustituida por el correspondiente compuesto no cuaternizado de la fórmula (III)



(III)

Durante la preparación de los polímeros empleados de acuerdo con la invención se puede partir también del compuesto de monómero (III) y se puede hacer reaccionar el copolímero obtenido después de la reacción con el compuesto de la fórmula general (I) con un agente de metilación.

El peso molecular medio (media en peso) de los polímeros empleados de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 000 g/mol a 70 000 g/mol. En el marco del uso de acuerdo con la invención y del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la concentración del polímero que se ha definido anteriormente en el baño de lavado acuoso, tal como se emplea por ejemplo en lavadoras, pero también en el lavado a mano, ascienda a de 0,001 g/l a 5 g/l, en particular de 0,01 g/l a 2 g/l. En el procedimiento de acuerdo con la invención y el uso de acuerdo con la invención se trabaja preferentemente a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 95 °C, en particular en el intervalo de 20 °C a 40 °C. El procedimiento de acuerdo con la invención y el uso de acuerdo con la invención se llevan a cabo preferentemente con valores de pH en el intervalo de pH 5 a pH 12, en particular de pH 7 a pH 11. Los agentes de lavado que se pueden emplear aparte del polímero en relación con el uso de acuerdo con la invención o en el procedimiento de acuerdo con la invención, que pueden estar presentes como sólidos en particular en forma de polvo, en forma de partículas compactadas posteriormente, como soluciones o suspensiones, pueden contener todos los ingredientes conocidos y habituales en tales agentes. Los agentes pueden contener en particular sustancias adyuvantes, tensioactivos con actividad superficial, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH, polímeros con efectos especiales, tales como polímeros del lavado facilitado, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisado, principios activos poliméricos que reducen las arrugas y que conservan la forma y otros coadyuvantes, tales como blanqueadores ópticos, reguladores de espuma, colorantes y fragancias. Los agentes pueden contener uno o varios tensioactivos, considerándose en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero pudiendo estar contenidos también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros. Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Como tensioactivos no iónicos se emplean, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y como promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol,

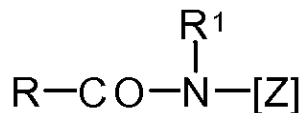
en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo en una mezcla, tal como aparecen habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, palma, sebo u oleílico y como promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcohol C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE).

Como alternativa o adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Es un ejemplo de esto alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También se pueden emplear como otros tensioactivos no iónicos glucósidos de alquilo de fórmula general R⁵O(G)_x en la que R⁵ representa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en 1,2 a 1,4.

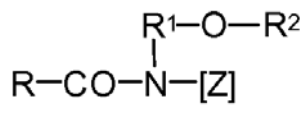
Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados de forma preferente que se emplean como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

También pueden emplearse tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de *N*-alquilo de coco-*N,N*-dimetilamina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N,N*-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no asciende a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de lo mismo.

Son otros tensioactivos adecuados amidas de polihidroxiácido graso de fórmula



en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de polihidroxiácido graso se trata de sustancias conocidas que se pueden obtener, habitualmente, mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación posterior con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Al grupo de las amidas de polihidroxiácido graso pertenecen también compuestos de fórmula



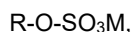
en la que R representa un resto alquilo o alquenilo lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R² representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este resto. [Z] se obtiene, preferentemente, mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con *N*-alcoxi o *N*-ariloxi se pueden convertir mediante reacción con ésteres de metilo de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador hasta dar las amidas de polihidroxiácido graso deseadas.

Como tensioactivos aniónicos se emplean, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se consideran, a este respecto, preferentemente sulfonatos de alquil-C₉₋₁₃-benceno, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de sulfonatos de alqueno e hidroxialcano así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con doble enlace en posición terminal o interna mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida posterior de los productos de la sulfonación. También son adecuados sulfonatos de alcano que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈, por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. También son adecuados los ésteres de α-

sulfoácidos grasos (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres de metilo α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, palma o sebo hidrogenados.

Son otros tensioactivos aniónicos adecuados los ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácido graso se ha de entender los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen durante la preparación mediante esterificación de glicerina con 1 a 3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. A este respecto, son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados preferentes los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Además son adecuados sulfatos de alquilo de la fórmula general



en la que R se refiere a un resto hidrocarburo saturado lineal, de cadena ramificada o cíclico con 12 a 18, en particular 12 a 14 átomos de C y M se refiere a un contracción que lleva la neutralización de la carga del semiéster de ácido sulfúrico, en particular un ion de sodio o potasio o un ion de amonio de la fórmula general



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se refieren independientemente entre sí a hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 3 átomos de C. Los restos R preferentes se derivan de alcoholes grasos C_{12} - C_{18} nativos, tales como por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico, o de los oxoalcoholes C_{10} - C_{20} o alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren los sulfatos de alquilo de la longitud de cadena mencionada, que contienen un resto alquilo sintético de cadena lineal preparado con base petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo como los compuestos adecuados a base de materias primas de química de grasas. Se prefieren en particular sulfatos de alquilo C_{12} - C_{16} y sulfatos de alquilo C_{12} - C_{14} .

También los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C_{7-21} de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C_{9-11} con ramificación de 2-metilo con, en promedio, 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C_{12-18} con 1 a 4 OE son adecuados.

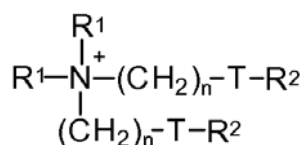
También son otros tensioactivos aniónicos adecuados las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos, y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C_{8-18} o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferidos contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados que en sí mismos representan tensioactivos no iónicos. A este respecto se prefieren en particular, a su vez, sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una estrecha distribución de homólogos. Asimismo es posible también emplear ácido alqu(en)ilsuccínico con, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

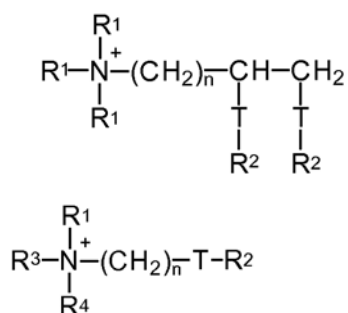
Como otros tensioactivos aniónicos se prefieren particularmente los jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico así como, en particular, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiste o sebo.

Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con los mismos se pueden emplear también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Como sustancias activas catiónicas pueden utilizarse por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:





- 5 en las que cada grupo R^1 se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo, alquenoilo o hidroalquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo o alquenoilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O-CO-}$ o $-\text{CO-O-}$ y n es un número entero de 0 a 5.

10 Tales tensioactivos están contenidos en los agentes de lavado en cantidades de preferentemente del 5 % en peso al 50 % en peso, particularmente del 8 % en peso al 30 % en peso.

15 Para el cuidado de los materiales textiles y para la mejora de las propiedades de los materiales textiles tales como un "agarre" más suave (avivamiento) y carga electrostática reducida (mayor comodidad de uso) se pueden emplear compuestos que suavicen los materiales textiles. Los principios activos de estas formulaciones son compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos, tales como por ejemplo el cloruro de diestearildimetilamonio, el cual, sin embargo, a causa de su insuficiente biodegradabilidad es reemplazado cada vez más por compuestos de amonio cuaternario que contienen en sus restos hidrófobos grupos éster como puntos de rotura controlada para la biodegradación.

20 Tales "esterquats" con biodegradabilidad mejorada se pueden obtener, por ejemplo, al esterificar mezclas de metildietanolamina y/o trietanolamina con ácidos grasos y al cuaternizar los productos de reacción a continuación de forma en sí conocida con agentes de alquilación. Como apresto es adecuado además dimetiloletilenurea.

25 Un agente de lavado contiene preferentemente al menos un adyuvante orgánico y/o inorgánico, soluble en agua y/o insoluble en agua. A las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pertenecen poli(ácidos carboxílicos), especialmente ácido cítrico y ácidos de azúcares, aminopoli(ácidos carboxílicos) monoméricos y poliméricos, en particular ácido metilglucindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético así como poli(ácido aspártico), poli(ácidos fosfónicos), en particular ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetrakis(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, compuestos hidroxí poliméricos tales como dextrina así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, particularmente policarboxilatos obtenibles mediante la oxidación de polisacáridos o dextrinas, y/o ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos 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 en general entre 5 000 g/mol y 200 000 g/mol, la de los copolímeros entre 2 000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente de 50 000 g/mol a 120 000 g/mol, en cada caso con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico particularmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50 000 g/mol a 100 000 g/mol. Son compuestos adecuados, aunque menos preferentes, de esta clase los copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con viniléteres, tales como vinilmetiléteres, viniléteres, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje de ácido asciende al menos al 50 % en peso.

40 Como sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua también pueden utilizarse terpolímeros que contienen como monómeros dos ácidos insaturados y/o sus sales así como, como tercer monómero, alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado, o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico $\text{C}_3\text{-C}_8$ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico $\text{C}_3\text{-C}_4$, en particular de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico $\text{C}_4\text{-C}_8$, siendo especialmente preferente ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo o arilo. Tales polímeros presentan en general una masa molecular relativa entre 1 000 g/mol y 200 000 g/mol. Otros copolímeros preferentes son los que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acetato de vinilo. Las sustancias adyuvantes orgánicas pueden emplearse, 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 mencionados se emplean por norma general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales de metal alcalino.

55 Las sustancias adyuvantes orgánicas pueden estar contenidas en caso deseado en cantidades de hasta el 40 % en peso, en particular de hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso. Cantidades en la mitad superior de los intervalos mencionados se utilizan preferentemente en agentes pastosos o líquidos, especialmente que contienen agua.

Como materiales adyuvantes inorgánicos solubles en agua se tienen en consideración en particular fosfatos de metal alcalino poliméricos, que pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Son ejemplo de esto difosfato tetrasódico, dihidrogenodifosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametafosfato sódico así como las correspondientes sales de potasio o mezclas de sales de sodio y potasio. Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua y dispersables en agua se utilizan especialmente aluminosilicatos de metal alcalino 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 se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad para agentes de lavado, en particular zeolita A, P y dado el caso X. Se usan cantidades próximas al límite superior mencionado, preferentemente en agentes sólidos, en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan especialmente partículas con un tamaño de grano mayor que 30 μm , y constan, preferentemente en al menos el 80 % en peso, de partículas con un tamaño menor que 10 μm . Su capacidad de unión a calcio se encuentra por norma general en el intervalo de 100 mg a 200 mg de CaO por gramo.

Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos de metal alcalino cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos. Los silicatos de metal alcalino que pueden aprovecharse como sustancias soporte presentan preferentemente una relación molar de óxido de metal alcalino respecto a SiO_2 por debajo de 0,95, especialmente de 1:1,1 a 1:12, y pueden estar presentes en forma amorfa o cristalina. Silicatos de metal alcalino preferentes son los silicatos de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos se utilizan preferentemente filosilicatos 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 2, 3 o 4 son valores preferentes para x. Filosilicatos 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 pueden utilizarse silicatos de metal alcalino cristalinos prácticamente anhidros producidos a partir de silicatos de metal alcalino amorfos de la fórmula general anteriormente mencionada, en la que x representa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferente se utiliza un filosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se utilizan en una forma de realización preferente adicional. En una configuración preferente se emplea un compuesto granular de silicato de metal alcalino y carbonato de metal alcalino, como está disponible en el mercado por ejemplo con el nombre Nabion® 15. En el caso de que como sustancia adyuvante adicional también esté presente aluminosilicato de metal alcalino, especialmente zeolita, la relación en peso de aluminosilicato respecto a silicato, en cada caso con respecto a las sustancias activas anhidras, asciende preferentemente a de 1:10 a 10:1. En agentes que contienen silicatos de metal alcalino tanto amorfos como cristalinos, la relación en peso de silicato de metal alcalino amorfo respecto a silicato de metal alcalino cristalino asciende preferentemente a de 1:2 a 2:1 y especialmente a de 1:1 a 2:1.

Las sustancias adyuvantes están contenidas en los agentes preferentemente en cantidades de hasta el 60 % en peso, especialmente del 5 % en peso al 40 % en peso.

En una configuración preferente, el agente presenta un bloque de adyuvante soluble en agua. Mediante el uso de la expresión "bloque de adyuvante" en el presente documento se quiere señalar que los agentes no contienen ninguna otra sustancia adyuvante que aquellas que son solubles en agua, es decir, todas las sustancias adyuvantes contenidas en el agente están agrupadas en el así caracterizado "bloque", estando exceptuadas en todo caso las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o aditivos estabilizantes en reducidas cantidades en los restantes ingredientes de los agentes de forma habitual en el mercado. A este respecto, por la expresión "soluble en agua" ha de entenderse que el bloque de adyuvante a la concentración que se produce gracias a la cantidad de uso del agente que contiene el mismo en las condiciones habituales se disuelve sin residuos. Preferentemente, al menos el 15 % en peso y hasta el 55 % en peso, en particular del 25 % en peso al 50 % en peso de bloque de adyuvante soluble en agua está contenido en los agentes. El mismo preferentemente está compuesto de los componentes

- a) del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido cítrico, citrato de metal alcalino y/o carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido también al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino,
- b) hasta el 10 % en peso de silicato de metal alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5,
- c) hasta el 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato de metal alcalino,
- d) hasta el 50 % en peso de fosfato de metal alcalino y
- e) hasta el 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

refiriéndose las indicaciones de cantidades a todo el agente de lavado. Esto se cumple también para todas las siguientes indicaciones de cantidades, a menos que se indique expresamente de otro modo.

En una forma de realización preferente, el bloque de adyuvante soluble en agua contiene al menos 2 de los componentes b), c), d) y e) en cantidades superiores al 0 % en peso.

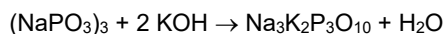
En relación con el componente a), en una forma de realización preferente están contenidos del 15 % en peso al 25 % en peso de carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 0,5 % en peso al 2,5 % en peso de ácido cítrico y/o citrato de metal alcalino. En una forma de realización alternativa, como componente a) están contenidos del 5 % en peso al 25 % en peso, en particular del 5 % en peso al 15 % en peso de ácido cítrico y/o citrato de metal alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 5 % en peso de carbonato de metal alcalino que puede estar sustituido al menos en parte por hidrogenocarbonato de metal alcalino. En caso de que estén presentes tanto carbonato de metal alcalino como hidrogenocarbonato de metal alcalino, el componente a) presenta carbonato de metal alcalino e hidrogenocarbonato de metal alcalino, preferentemente en la proporción en peso de 10:1 a 1:1.

En relación con el componente b), en una forma de realización preferente están contenidos del 1 % en peso al 5 % en peso de silicato de metal alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5.

En relación con el componente c), en una forma de realización preferente están contenidos del 0,05 % en peso al 1 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato de metal alcalino. A este respecto, por ácidos fosfónicos se entiende también dado el caso ácidos alquilfosfónicos sustituidos, que pueden presentar también varias agrupaciones de ácido fosfónico (los denominados ácidos polifosfónicos). Preferentemente se seleccionan entre los ácidos hidroxil y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales de metal alcalino, tales como, por ejemplo, ácido dimetilaminometanodifosfónico, ácido 3-aminopropan-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenilmetanodifosfónico, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido N,N,N',N'-etilendiamin-tetrakis(metilenfosfónico) y derivados acilados del ácido fosfórico, que pueden emplearse también en mezclas discrecionales.

En relación con el componente d), en una forma de realización preferente está contenido del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato de metal alcalino, en particular polifosfato trisódico. A este respecto, fosfato de metal alcalino es la denominación sumatoria de las sales de metal alcalino (en particular de sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que se pueden diferenciar ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos a este respecto aúnan en sí varias ventajas: actúan como soporte de metal alcalino, evitan las deposiciones de cal sobre partes de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y además contribuyen al rendimiento de limpieza. El dihidrogenofosfato sódico, NaH_2PO_4 existe como dihidrato (densidad 1,91 gcm⁻³, punto de fusión 60°) y como monohidrato (densidad 2,04 gcm⁻³). Ambas sales son polvos blancos, muy fácilmente solubles en agua, que con calentamiento pierden el agua de cristalización y a 200 °C se convierten en el difosfato débilmente ácido (hidrogenodifosfato disódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a mayor temperatura en el trimetafosfato sódico ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y sal de Madrell. El NaH_2PO_4 reacciona de forma ácida; se produce cuando el ácido fosfórico se ajusta con hidróxido sódico a un valor de pH de 4,5 y se pulveriza la maceración. El dihidrogenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca de la densidad 2,33 gcm⁻³, tiene un punto de fusión de 253° (descomposición con formación de $(\text{KPO}_3)_x$, polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. El hidrogenofosfato disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4 es una sal cristalina incolora muy fácilmente soluble en agua. Existe de forma anhidra y con 2 mol (densidad 2,066 gcm⁻³, pérdida de agua a 95°), 7 mol (densidad 1,68 gcm⁻³, punto de fusión 48° con pérdida de 5 H₂O) y 12 mol de agua (densidad 1,52 gcm⁻³, punto de fusión 35° con pérdida de 5 H₂O), se convierte a 100° en la forma anhidra y en caso de calentamiento superior se convierte en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrogenofosfato disódico se prepara mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de soda mediante el uso de fenoltaleína como indicador. El hidrogenofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 es una sal blanca amorfa que es fácilmente soluble en agua. El fosfato trisódico, fosfato sódico terciario, Na_3PO_4 , son cristales incoloros que como dodecahidrato presentan una densidad de 1,62 gcm⁻³ y un punto de fusión de 73-76° (descomposición), como decahidrato (correspondiente a 19-20 % de P_2O_5) un punto de fusión de 100 °C y en forma anhidra (correspondiente a 39-40 % P_2O_5) una densidad de 2,536 gcm⁻³. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara mediante concentración mediante evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo granulado, que fluye, blanco con la densidad 2,56 gcm⁻³, tiene un punto de fusión de 1340° y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se produce, por ejemplo, con el calentamiento de escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio superior, se prefieren en gran medida los fosfatos de potasio más fácilmente solubles, por tanto, más eficaces, con respecto a los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato tetrasódico (pirofosfato sódico), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ existe en forma anhidra (densidad 2,534 gcm⁻³, punto de fusión 988°, también indicado 880°) y como decahidrato (densidad 1,815-1,836 gcm⁻³, punto de fusión 94° con pérdida de agua). Las sustancias son cristales incoloros solubles en agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se produce con el calentamiento de fosfato disódico a >200° o al hacer reaccionar ácido fosfórico con soda en proporción estequiométrica y deshidratando mediante pulverización la solución. El decahidrato forma complejo con las sales de metales pesados y formadores de dureza y por tanto reduce la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ existe en forma de trihidrato y representa un polvo higroscópico incoloro con la densidad 2,33 gcm⁻³ que es soluble en agua, ascendiendo el valor del pH de la solución al 1 % a 25° 10,4. Mediante condensación de NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se producen fosfatos de sodio y potasio de mayor peso molecular, en los que se puede diferenciar representantes cíclicos, metafosfatos de sodio o potasio y los tipos de forma de cadena, los polifosfatos de sodio o potasio. En particular para los últimos se están usando múltiples denominaciones: fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y Madrell. Se denominan conjuntamente fosfatos condensados todos los fosfatos de sodio

y potasio superiores. El trifosfato pentasódico técnicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) es una sal anhidra o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua con la Fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$ con $n=3$. En 100 g de agua se disuelven a temperatura ambiente aproximadamente 17 g, a 60° aproximadamente 20 g, a 100° alrededor de 32 g de la sal sin agua de cristalización; después del calentamiento durante dos horas de la solución a 100° se produce mediante hidrólisis aproximadamente el 8 % de ortofosfato y el 15 % de difosfato. Durante la preparación de trifosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de soda o hidróxido sódico en proporción estequiométrica y la solución se deshidrata mediante pulverización. De forma similar a la sal de Graham y el difosfato sódico, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos de metal insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio) llega al mercado, por ejemplo, en forma de una solución al 50 % en peso ($> 23 \%$ P_2O_5 , 25 % K_2O). Además existen también tripolifosfatos de sodio-potasio que se pueden emplear asimismo en el marco de la presente invención. Los mismos se producen por ejemplo al hidrolizar trimetafosfato de sodio con KOH:



Los mismos se pueden emplear al igual que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de estos dos; también se pueden emplear mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio.

En relación con el componente e), en una forma de realización preferente de los agentes está contenido del 1,5 % en peso al 5 % en peso de poliacrilato polimérico, seleccionado en particular de los productos de polimerización o copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre los mismos se prefieren en particular los homopolímeros del ácido acrílico y entre los mismos a su vez aquellos con una masa molar media en el intervalo de 5000 D a 15000 D (estándar de PA).

Como las enzimas que se pueden usar en los agentes se consideran aquellas de la clase de las lipasas, cutinasas, amilasas, pululanases, mananasas, celulasas, hemicelulasas, xilanasas y peroxidasas así como sus mezclas, por ejemplo, amilasas tales como Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, lipasas tales como Lipolase®, Lipomax®, Lumafast®, Lipozym® y/o Lipex®, celulasas tales como Celluzyme® y/o Carezyme®. Son particularmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* o *Pseudomonas cepacia*. Las enzimas usadas dado el caso pueden estar adsorbidas a sustancias de vehículo y/o incluidas en sustancias de envuelta para protegerlas frente a una inactivación prematura. Están contenidas en los agentes de lavado preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,2 % en peso al 2 % en peso.

En una forma de realización preferente, el agente contiene del 5 % en peso al 50 % en peso, en particular del 8 al 30 % en peso de tensioactivo aniónico y/o no iónico, hasta el 60 % en peso, en particular del 5 al 40 % en peso de sustancia de soporte y del 0,2 % en peso al 2 % en peso de enzima, seleccionada de las lipasas, cutinasas, amilasas, pululanases, mananasas, celulasas, oxidasas y peroxidasas así como sus mezclas.

A los disolventes orgánicos que pueden usarse en los agentes de lavado, en particular cuando se encuentran en forma líquida o pastosa, pertenecen alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en particular etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionadas. Los disolventes miscibles en agua de este tipo están presentes en los agentes preferentemente en cantidades no superiores al 30 % en peso, en particular del 6 % en peso al 20 % en peso.

Los polímeros de origen natural, que se pueden usar en agentes líquidos acuosos como agentes espesantes, son por ejemplo agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrinas, gelatinas y caseína, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa y agentes espesantes de polisacáridos poliméricos tales como xantana; además se consideran también polímeros completamente sintéticos tales como compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros de vinilo, poli(ácidos carboxílicos), poliéteres, poliiminas, poliamidas y poliuretanos como espesantes.

Para el ajuste de un valor de pH deseado, que no resulta espontáneamente mediante el mezclado de los demás componentes, los agentes pueden contener ácidos respetuosos con el sistema y el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, sin embargo también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico, o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metal alcalino. Los reguladores de pH de este tipo están contenidos en los agentes preferentemente en no más del 20 % en peso, en particular del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Los polímeros con capacidad de desprender la suciedad, que con frecuencia se denominan principios activos "de lavado facilitado" o, debido a su capacidad de dotar de forma que rechace la suciedad la superficie tratada, por

ejemplo, la fibra, "repelente de suciedad" son, por ejemplo, derivados de celulosa no iónicos o catiónicos. A los polímeros con capacidad de desprender la suciedad en particular con actividad de poliéster pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico o ácido tereftálico, dioles, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol y polidíoles, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol. A los poliésteres con capacidad de desprender suciedad empleados preferentemente pertenecen aquellos compuestos que son accesibles de forma formal mediante esterificación de dos partes de monómeros, 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 estar presente también como diol polimérico $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{OH}$. Allí Ph se refiere a un resto o-, m- o p-fenilo que puede llevar de 1 a 4 sustituyentes, seleccionados de restos alquilo con 1 a 22 átomos de C, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo 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 b un número de 1 a 300. Preferentemente, en los poliésteres obtenibles a partir de los mismos están presentes tanto unidades de diol monoméricas $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ como unidades de diol poliméricas $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{O-}$. La proporción molar de unidades de diol monoméricas a unidades de diol poliméricas preferentemente es de 100:1 a 1:100, en particular 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas, el grado de polimerización b preferentemente se encuentra en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular medio o el máximo de la distribución del peso molecular de poliésteres con capacidad de desprender suciedad preferentes se encuentra en el intervalo de 250 a 100.000, en particular de 500 a 50.000. El ácido en el que se basa el resto Ph se selecciona preferentemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Mientras que sus grupos ácido no sean parte de los enlaces éster en el polímero, preferentemente se encuentran en forma de sal, en particular de la sal de metal alcalino o de amonio. Entre las mismas se prefieren en particular las sales de sodio y potasio. En caso deseado, en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH pueden estar contenidas partes reducidas, en particular no más del 10 % en moles en relación con la parte de Ph con el significado que se ha indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo en el poliéster con capacidad de desprender la suciedad. A estos pertenecen, por ejemplo, ácidos alquilen- y alquenilendicarboxílicos, tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subárico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferentes $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ pertenecen también aquellos en los que R^{11} es hidrógeno y a es un número de 2 a 6 y aquellos en los que a presenta el valor 2 y R^{11} se selecciona entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular de 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles que se han mencionado en último lugar se prefieren en particular aquellos de la Fórmula $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$ en la que R^{11} posee el significado que se ha mencionado anteriormente. Son ejemplos de componentes de diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos es particularmente preferente polietilenglicol con una masa molar media en el intervalo de 1000 a 6000. En caso deseado, estos poliésteres pueden estar también protegidos con un grupo terminal, considerándose como grupos terminales grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales unidos a través de enlaces éster pueden tener como base ácidos alquil-, alquenil- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de C, en particular 5 a 18 átomos de C. A estos pertenecen ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecénico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselinico, ácido petroselaidínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido elosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúico, ácido brasidínico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido benzoico que pueden llevar de 1 a 5 sustituyentes con un total de hasta 25 átomos de C, en particular de 1 a 12 átomos C, por ejemplo ácido *tert*-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden estar basados también en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de C a los que pertenecen, por ejemplo ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación ácido hidroxiesteárico, 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, por tanto, estar presentes varias veces en un grupo terminal.

Preferentemente, la cantidad de las unidades de ácido hidroximonocarboxílico por grupo terminal, es decir, su grado de oligomerización, se encuentra en el intervalo de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una configuración preferente de la invención se usan polímeros de etilentereftalato y tereftalato de poli(óxido de etileno) en los que las unidades de polietilenglicol presentan pesos moleculares de 750 a 5000 y la proporción molar de tereftalato de etileno a tereftalato de poli(óxido de etileno) asciende de 50:50 a 90:10, en solitario o en combinación con derivados de celulosa.

A los inhibidores de la transferencia de color que se consideran para el empleo en agentes para el lavado de materiales textiles pertenecen, por ejemplo, polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles, *N*-óxidos poliméricos tales como poli-(vinilpiridin-*N*-óxido) y copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol y dado el caso otros monómeros.

Los agentes pueden contener agentes antiarrugas, ya que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, lana, algodón y sus mezclas pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, arrugado, prensado y apretado transversalmente con respecto a la dirección de la fibra. A estos pertenecen, por ejemplo, productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas, alquilolésteres, alquilolamidas de ácidos grasos o alcoholes grasos, que la mayoría de las veces se han hecho reaccionar con óxido de etileno, o productos basados en lecitina o éster de ácido fosfórico modificado.

Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener suspendida la suciedad desprendida de la superficie dura y en particular de la fibra de material textil en el baño. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. Para este fin son adecuadas también poliamidas que contienen grupos ácidos, solubles en agua. Además se pueden usar derivados de almidón diferentes de los mencionados anteriormente, por ejemplo, almidones de aldehído. Se emplean preferentemente éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos, tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso con respecto a los agentes.

Los agentes pueden contener blanqueadores ópticos, entre los mismos en particular derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino. Son adecuadas, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados del mismo modo que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, como metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes blanqueadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos, por ejemplo, las sales de metal alcalino del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Se pueden usar también mezclas de los blanqueadores ópticos que se han mencionado anteriormente.

En particular en el caso del empleo en procedimientos de lavado a máquina puede ser ventajoso añadir inhibidores de espuma habituales a los agentes. Como inhibidores de espuma son adecuados, por ejemplo, jabones de origen natural o sintético que presentan una elevada parte de ácidos grados $C_{18}-C_{24}$. Son inhibidores de espuma no de tipo tensioactivo adecuados, por ejemplo, organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, dado el caso silanizado así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o bisalquilendiaminas de ácido graso. Ventajosamente se usan también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo, aquellos de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente, los inhibidores de espuma, en particular inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están unidos a una sustancia soporte granular soluble o dispersable en agua. En particular, a este respecto se prefieren mezclas de parafinas y biesteariletilendiamida.

Como compuestos de peróxígeno contenidos dado el caso en los agentes, particularmente los agentes en forma sólida, se tienen en consideración en particular perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftaloimidopercaproico, ácido perbenzoico o sales del ácido diperdodecanodioico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que ceden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado, tales como perborato, percarbonato y/o persulfato. El peróxido de hidrógeno a este respecto también se puede generar con ayuda de un sistema enzimático, es decir, una oxidasa y su sustrato. Siempre que deban usarse compuestos de peróxígeno sólidos, pueden usarse en forma de polvos o granulados, que pueden estar envueltos también de manera en principio conocida. De manera especialmente preferente se usa percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino monohidrato, perborato de metal alcalino tetrahidrato o, en particular en agentes líquidos, peróxido de hidrógeno en forma de soluciones acuosas que contienen del 3 % en peso al 10 % en peso de peróxido de hidrógeno. Los compuestos de peróxígeno están presentes preferentemente en cantidades de hasta el 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 30 % en peso en agentes de lavado.

Adicionalmente se pueden emplear activadores de blanqueo habituales que forman en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos o ácidos peroxoimídicos y/o complejos de metal de transición que activan el blanqueo habituales. El componente presente de forma facultativa, en particular en cantidades del 0,5 % en peso al 6 % en peso de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo alquilendiaminas poliáciladas, 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 isononanoil-fenolsulfonato de sodio y derivados de azúcares acilados, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos tales como sales de trimetilamonioacetnitrilo. Los activadores de blanqueo para evitar la interacción con los compuestos de peróxígeno durante el almacenamiento de forma conocida se pueden haber revestido con sustancias de envuelta o haberse granulado, siendo particularmente preferente tetraacetiletilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños de grano medios de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada y/o trialquilamonioacetnitrilo confeccionado en forma de partículas. En los agentes de lavado, tales activadores de blanqueo están contenidos preferentemente en cantidades de hasta el 8 % en peso, en particular del 2 % en peso al 6 % en peso, respectivamente con respecto a todo el agente.

La preparación de agentes sólidos no plantea ninguna dificultad y se puede realizar de una forma en principio conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación. Para la preparación de los agentes con una elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presente una etapa de extrusión. Los agentes de lavado en forma de soluciones acuosas o que contienen otros disolventes habituales se preparan de forma particularmente ventajosa mediante una simple mezcla de los ingredientes que se pueden poner en sustancia o como solución en una mezcladora automática.

En una forma de realización también preferente, los agentes, en particular en forma líquida concentrada, están presentes como porción en una envoltura completa o parcialmente soluble en agua. La división en porciones facilita la capacidad de dosificación al consumidor.

A este respecto, los agentes pueden estar presentes envasados por ejemplo en bolsas de láminas. Los envases de bolsas de lámina soluble en agua hacen innecesario un desgarrar del envase por parte del consumidor. De este modo es posible una dosificación cómoda una porción individual, dimensionada para un ciclo de lavado, mediante la colocación de la bolsa directamente en la lavadora o echando la bolsa en una determinada cantidad de agua, por ejemplo en un cubo, un barreño o en el lavabo. La bolsa de lámina que rodea la porción de lavado se disuelve sin dejar residuos al alcanzar una determinada temperatura.

En el estado de la técnica existen numerosos procedimientos para la producción de porciones de agente de lavado solubles en agua, que básicamente también son adecuados para la producción de agentes útiles en el marco de la presente invención. A este respecto, los procedimientos más conocidos son los procedimientos de lámina de tubo flexible con cordones de sellado horizontales y verticales. Además es adecuado para la producción de bolsas de lámina o incluso porciones con estabilidad dimensional de agente de lavado el procedimiento de termoconformación (procedimiento de embutición profunda). No obstante, las envolturas solubles en agua no tienen que estar compuestas de forma obligada por un material de lámina, sino que también pueden representar recipientes con estabilidad dimensional que se pueden obtener por ejemplo mediante un procedimiento de moldeo por inyección.

Además se conocen procedimientos para la producción de cápsulas solubles en agua a partir de poli(alcohol vinílico) o gelatinas que ofrecen en principio la posibilidad de facilitar cápsulas con un alto grado de llenado. Los procedimientos se basan en que se introduce el polímero soluble en agua en una cavidad de conformación. El llenado y el sellado de las cápsulas se realizan o bien de forma sincrónica o en etapas sucesivas, realizándose en el último caso el llenado de las cápsulas a través de una pequeña abertura. A este respecto, el llenado de las cápsulas se realiza por ejemplo a través de una cuña de llenado, que está dispuesta por encima de dos tambores que giran en sentido opuesto, que presentan semicubiertas de esfera sobre su superficie. Los tambores llevan cintas de polímero, que cubren las cavidades de semicubierta de esfera. En las posiciones en las que la cinta de polímero de uno de los tambores se encuentra con la cinta de polímero del tambor opuesto tiene lugar un sellado. En paralelo a esto se inyecta el material de llenado en la cápsula que se configura, presionando la presión de inyección del líquido de llenado las cintas de polímero al interior de las cavidades de semicubierta de esfera. Un procedimiento para la producción de cápsulas solubles en agua, en el que se realiza en primer lugar el llenado y a continuación el sellado, se basa en el denominado procedimiento de Bottle-Pack®. En este caso se conduce una preforma de tipo tubo flexible en una cavidad de dos partes. La cavidad se cierra, sellándose la sección inferior del tubo flexible, a continuación se hincha el tubo flexible para la configuración de la fórmula de cápsula en la cavidad, se llena y finalmente se sella.

El material de envuelta usado para la producción de la porción soluble en agua es preferentemente un termoplástico polimérico soluble en agua, seleccionado de forma particularmente preferente del grupo de poli(alcohol vinílico) (dado el caso parcialmente acetalizado), copolímeros de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), gelatinas, celulosa y sus derivados, almidón y sus derivados, combinados y compuestos, sales inorgánicas y mezclas de los materiales mencionados, preferentemente hidroxipropilmetilcelulosa y/o combinados de poli(alcohol vinílico). Los poli(alcoholes vinílicos) están disponibles en el mercado, por ejemplo con la marca comercial Mowiol® (Clariant). Los poli(alcoholes vinílicos) particularmente adecuados en el marco de la presente invención son por ejemplo Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 así como Clariant L648. El termoplástico soluble en agua usado para la producción de la porción puede presentar adicionalmente dado el caso polímeros seleccionados del grupo que comprende polímeros que contienen ácido acrílico, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolona, poliestirenosulfonatos, poliuretanos, poliésteres, poliéteres y/o mezclas de los anteriores polímeros. Se prefiere que el termoplástico soluble en agua usado comprenda un poli(alcohol vinílico), cuyo grado de hidrólisis represente del 70 % en moles al 100 % en moles, preferentemente del 80 % en moles al 90 % en moles, de forma particularmente preferente del 81 % en moles al 89 % en moles y en particular del 82 % en moles al 88 % en moles. Además se prefiere que el termoplástico soluble en agua usado comprenda un poli(alcohol vinílico), cuyo peso molecular se encuentre en el intervalo de 10 000 g/mol a 100 000 g/mol, preferentemente de 11 000 g/mol a 90 000 g/mol, de forma particularmente preferente de 12 000 g/mol a 80 000 g/mol y en particular de 13 000 g/mol a 70 000 g/mol. Además se prefiere que los termoplásticos estén presentes en cantidades de al menos el 50 % en peso, preferentemente de al menos el 70 % en peso, de forma particularmente preferente de al menos el 80 % en peso y en particular de al menos el 90 % en peso, en cada caso con respecto al peso del termoplástico polimérico soluble en agua.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de un copolímero de cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio con metacrilato de MPEG (P1)

En un matraz redondo de 350 ml con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y equipo de dosificación se dispusieron 95 g de agua desmineralizada y se inertizaron con hidrogeno. A continuación se calentó el contenido del

matraz a 90 °C. Una mezcla homogénea de los monómeros, compuesta por 56,25 g de metacrilato de metilpolietilenglicol 350 (MPEGMA) (67 % en moles) y 23,44 g de cloruro de 2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio (80 % en agua, 33 % en moles) así como una solución de 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (0,6 % con respecto a los monómeros) en 10 g de agua se preparó mediante mezcla. Esta mezcla se suministró en el intervalo de 3 h al recipiente de reacción; a este respecto se mantuvo la temperatura en 90 °C. Después del final de la dosificación se siguió agitando la mezcla de reacción a de 80 °C a 90 °C. El producto final se filtró después del enfriamiento a través de un tamiz de 125 µm. Se obtuvo un líquido viscoso prácticamente incoloro. Según el análisis de RMN, la conversión de los monómeros de acrilato fue completa.

10 Contenido en P1: 30,2 %
GPC: $M_n = 26\,400$ g/mol, $M_w = 51\,200$ g/mol
Color: 2,9 unidades Gardner

Ejemplo 2: ensayos de lavado

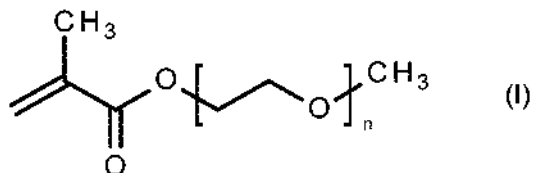
15 Se lavaron formaciones planas textiles con 108 suciedades normalizadas distintas a 20 °C con baños de lavado que contenían 4,61 g/l de un agente de lavado líquido de alto rendimiento V1 (contenido de tensioactivo no jabonoso con respecto a sustancia activa 23 % en peso), 4,11 g/l de un agente de lavado líquido V2 (contenido de tensioactivo no jabonoso con respecto a sustancia activa 18 % en peso) o 4,11 g/l de un denominado agente de lavado líquido de bajo coste V3 (contenido de tensioactivo no jabonoso con respecto a sustancia activa 10 % en peso) o con baños de lavado por lo demás iguales, a los que se había añadido adicionalmente el polímero P1 preparado en el ejemplo 1 en una concentración del 1 % en peso con respecto al agente correspondiente, y a continuación se secaron. Se determinaron los valores de luminosidad (valores Y) resultantes. Con adición del polímero, los resultados de lavado en V1 en 7 suciedades, en V2 en 16 suciedades y en V3 en 21 suciedades fueron significativamente mejores que sin su adición.

20

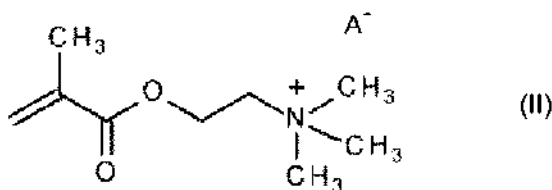
25

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros, que se pueden obtener mediante la copolimerización por radicales de al menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que n se refiere a un número en el intervalo de 3 a 120, con al menos un compuesto de la fórmula (II),



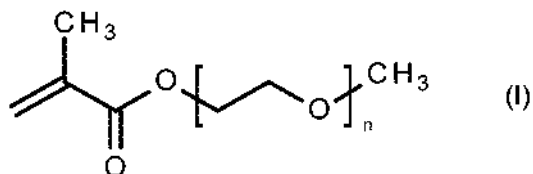
en la que A⁻ se refiere a un anión, en particular seleccionado de halogenuros tales como fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, sulfato de alquilo tal como sulfato de metilo y mezclas de los mismos, en relaciones molares de compuesto de acuerdo con la fórmula general (I) a compuesto de acuerdo con la fórmula general (II) en el intervalo de 1:99 a 75:25, encontrándose el peso molecular medio (media en peso) del polímero en el intervalo de 10 000 g/mol a 100 000 g/mol, para la intensificación del poder de lavado primario de agentes de lavado durante el lavado de materiales textiles en líquido de lavado en particular acuoso y que contiene tensioactivo frente a suciedades.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de las suciedades se trata de suciedades sensibles a tensioactivos o enzimas.

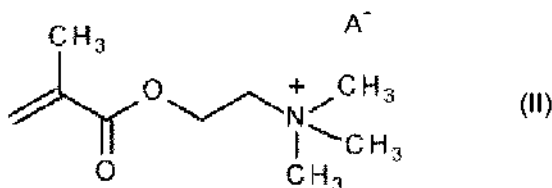
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se realiza mediante adición del polímero a un agente exento del correspondiente polímero o a un baño de lavado, que contiene un agente exento del correspondiente polímero.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que la cantidad de adición del polímero, con respecto a la cantidad de agente exento del correspondiente polímero, se encuentra en el intervalo del 0,0001 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 10 % en peso.

5. Procedimiento para la eliminación de suciedades en particular sensibles a tensioactivos o enzimas de materiales textiles, caracterizado por que se emplea un polímero, que se puede obtener mediante la copolimerización por radicales de al menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que n se refiere a un número en el intervalo de 3 a 120, con al menos un compuesto de la fórmula (II),



en la que A⁻ se refiere a un anión, en particular seleccionado de halogenuros tales como fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, sulfato de alquilo tal como sulfato de metilo y mezclas de los mismos,

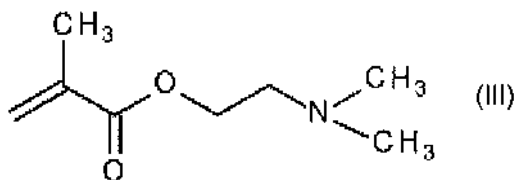
en relaciones molares de compuesto de acuerdo con la fórmula general (I) a compuesto de acuerdo con la fórmula general (II) en el intervalo de 1:99 a 75:25, encontrándose el peso molecular medio (media en peso) del polímero en el intervalo de 10 000 g/mol a 100 000 g/mol, en un baño de lavado en particular acuoso y que contiene tensioactivo.

5 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que la concentración del polímero en el baño de lavado acuoso asciende a de 0,001 g/l a 5 g/l, en particular de 0,01 g/l a 2 g/l.

10 7. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los polímeros se pueden obtener mediante la copolimerización del compuesto de acuerdo con la fórmula general (I) y el compuesto de acuerdo con la fórmula general (II) en relaciones molares en el intervalo de 5:95 a 70:30.

15 8. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el compuesto de la fórmula general (I), n se refiere a un número en el intervalo de 5 a 50.

9. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una parte de la cantidad de compuestos de la fórmula general (II), en particular no más del 60 % en moles, está sustituida por el correspondiente compuesto no cuaternizado de la fórmula (III),



20 10. Uso o procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el peso molecular medio (media en peso) del polímero se encuentra en el intervalo de 20 000 g/mol a 70 000 g/mol.