

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 304**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/755** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 1/00** (2006.01)

**C11D 1/74** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2012 PCT/EP2012/050421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12095481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2012 E 12700080 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2663625**

54 Título: **Uso de tioéteres de alcoholalcoxilatos dado el caso oxidados en detergentes y agentes de limpieza**

30 Prioridad:

**13.01.2011 EP 11150875**

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

**17.10.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MAITRO-VOGEL, SOPHIE;  
TROPSCH, JÜRGEN;  
SPIEGLER, WOLFGANG;  
RAETHER, ROMAN BENEDIKT y  
BITTNER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 686 304 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

Uso de tioéteres de alcoholalcoxilatos dado el caso oxidados en detergentes y agentes de limpieza

5 La presente invención se refiere al uso de tioéteres (oxidados) de alcoholalcoxilatos en detergentes y agentes de limpieza, en particular en detergentes para lavaplatos, y detergentes y agentes de limpieza, en particular detergentes para lavaplatos, que contienen tioéteres (oxidados) de alcoholalcoxilatos. El respecto, éstos tioéteres (oxidados) son adecuados en particular como tensioactivos con función de enjuague claro (tensioactivos de enjuague claro). "Oxidado" se refiere al átomo de azufre en el tioéter, el cual puede estar presente en forma oxidada como sulfóxido (SO) o sulfonilo (SO<sub>2</sub>).

10 Los tensioactivos son sustancias que pueden reducir la tensión superficial. Normalmente, los tensioactivos disponen de una construcción característica y exhiben al menos un grupo funcional hidrofílico y al menos un grupo funcional hidrófobo. Cuando ambas partes de la molécula están en mutuo equilibrio, la sustancia se acumula y alinea en una interfaz, es decir los grupos hidrofílicos apuntan por ejemplo a una fase acuosa y los grupos hidrófobos apuntan en dirección de otra fase sólida, líquida o gaseosa. Otra particularidad de los tensioactivos es la formación de agregados mayores, las denominadas micelas. En éstas, las moléculas de tensioactivo se disponen de modo que los grupos polares forman por ejemplo una concha esférica. Esto causa que las sustancias como partículas de suciedad en una solución acuosa, por formación de micelas, se tornen solubles. Por ello, los tensioactivos son adecuados en particular para la limpieza de superficies y como adición en detergentes.

15 Los tensioactivos, que exhiben un bloque hidrófobo y uno hidrofílico, están ampliamente difundidos. Su tendencia a la formación de espuma los hace sin embargo inútiles o sólo condicionadamente útiles para muchas aplicaciones. Para aplicaciones en las cuales no se desea una fuerte formación de espuma, se desarrollaron por ello tensioactivos no iónicos, que exhiben un segundo bloque hidrófobo, lo cual limita el volumen de espuma.

20 El segundo bloque hidrófobo puede derivarse por ejemplo de un alcohol graso. Sin embargo, el uso de detergentes para lavaplatos que contienen un tensioactivo así, en particular de detergentes para lavaplatos para máquinas lavadoras, conduce frecuentemente a que permanezcan residuos sobre la vajilla lavada con ellos (formación de cobertura; denominado "manchado" en el caso de la formación de coberturas puntuales o "formación de película" en el caso de coberturas de tipo película).

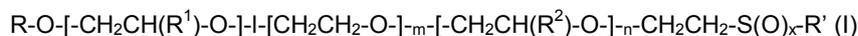
25 De modo alternativo, el segundo bloque hidrófobo puede derivarse de un ácido graso. En detergentes para lavaplatos que contienen tales tensioactivos, incluso el problema de la formación de recubrimientos ya no es tan grande; sin embargo, debido a los grupos éster, estos tensioactivos son sensibles a la hidrólisis lo cual limita fuertemente su aplicabilidad en formulaciones alcalinas y a elevadas temperaturas, en particular para procesos de lavado prolongados.

30 Los tioéteres de alcoholalcoxilatos y su forma oxidada (es decir los sulfóxidos y sulfonas) son básicamente conocidos; por ejemplo a partir del documento US 3.627.845. Este documento describe el uso de tales compuestos como agentes con eficacia biológica, por ejemplo como fungicidas, acaricidas y antihelmínticos, y como sustancias con actividad superficial en formulaciones agroquímicas y agentes de recubrimiento. No se menciona un uso como detergente o agente de limpieza.

35 El documento DE-A-4406441 describe poliglicoléteres de alcohol graso que tienen azufre, con grupo terminal bloqueado, que en el átomo de azufre portan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Estos son usados como agentes con actividad superficial, en particular en limpiadores para todo propósito y detergentes para lavaplatos.

40 Fue objetivo de la presente invención preparar compuestos, que no exhiba las desventajas de los tensioactivos del estado de la técnica. En particular, los compuestos no deberían tener ninguna tendencia o ninguna tendencia fuerte a la formación de espuma; deberían dejar poco residuo, en particular residuos de manchado, sobre la vajilla lavada con ellos, y no deberían ser o por lo menos deberían ser menos propensos a la hidrólisis, que los tensioactivos a bases de ésteres de ácidos grasos. En particular, sin embargo los compuestos deberían tener un punto de fusión tan alto como fuera posible, de modo que pudieran ser confeccionados también en detergentes y agentes de limpieza sólidos.

El objetivo es logrado mediante el uso de los compuestos de la fórmula I



en la que

50 R representa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>;

R' representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro e independientemente de su respectiva aparición, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

m representa un número de 25 a 50;

l y n representan independientemente uno de otro un número de 0 a 15; y

5 x representa 0, 1 o 2;

en detergentes o agentes de limpieza, que son elegidos de entre detergentes para lavaplatos.

Además, la invención se refiere a detergentes o agentes de limpieza, que son detergentes para lavaplatos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la definición anterior.

10 En el marco de la presente invención, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo e isómeros de posición de ellos.

Alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 6 a 18 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo e isómeros de posición de ellos.

15 Alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 8 a 24 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, henicosisilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo e isómeros de posición de ellos.

20 Alquilos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> ramificados son los isómeros de posición de octilo, como 2-etilhexilo, los isómeros de posición de n-nonilo, los isómeros de posición de n-decilo, como 2-propilheptilo, los isómeros de posición de n-undecilo, los isómeros de posición de n-dodecilo, los isómeros de posición de n-tridecilo, los isómeros de posición de n-tetradecilo, los isómeros de posición de n-pentadecilo, los isómeros de posición de n-hexadecilo, los isómeros de posición de n-heptadecilo, los isómeros de posición de n-octadecilo, los isómeros de posición de n-nonadecilo, los isómeros de posición de n-eicosilo, los isómeros de posición de n-henicosisilo, los isómeros de posición de n-docosilo, los isómeros de posición de n-tricosilo y los isómeros de posición de n-tetracosilo.

Alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 10 a 14 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo e isómeros de posición de ellos.

30 Alquilos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> ramificados son los isómeros de posición de n-decilo, como 2-propilheptilo, los isómeros de posición de n-undecilo, los isómeros de posición de n-dodecilo, los isómeros de posición de n-tridecilo y los isómeros de posición de n-tetradecilo.

Alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 10 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo e isómeros de posición de ellos.

35 Alquilos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> ramificados son los isómeros de posición de n-decilo, como 2-propilheptilo, los isómeros de posición de n-undecilo, los isómeros de posición de n-dodecilo, los isómeros de posición de n-tridecilo, los isómeros de posición de n-tetradecilo y los isómeros de posición de n-pentadecilo.

Alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado con 8 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos los radicales mencionados anteriormente para alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> así como octilo, 2-etilhexilo, nonilo e isómeros de posición de ellos.

40 Alquilos C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> ramificados son los isómeros de posición de octilo, como 2-etilhexilo, los isómeros de posición de n-nonilo, los isómeros de posición de n-decilo, como 2-propilheptilo, los isómeros de posición de n-undecilo, los isómeros de posición de n-dodecilo, los isómeros de posición de n-tridecilo, los isómeros de posición de n-tetradecilo y los isómeros de posición de n-pentadecilo.

Alquilo C<sub>12</sub> representa dodecilo y sus isómeros de posición.

45 Las siguientes declaraciones para formas preferidas de realización, en particular para formas preferidas de realización de los compuestos I, su uso y los agentes que las contienen, son válidas tanto cuando se hacen solas, como también en toda combinación mutua imaginable. Las realizaciones son válidas, en tanto no se mencione lo contrario, tanto para el uso de acuerdo con la invención como también para los detergentes y agentes de limpieza de acuerdo con la invención.

Los compuestos I que están para el uso de acuerdo con la invención pueden ser sustancias químicas puras o mezclas de diferentes compuestos I. Por regla general, debido a su procedimiento de preparación y los reactivos usados para ella, que pueden ser productos o mezclas de productos técnicos, son mezclas de diferentes compuestos I, que se diferencian por ejemplo en el significado de las variables R, R', l, m, n y/o x.

5 En los compuestos I, R representa preferiblemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, de modo particular representa preferiblemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> y en especial representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. En una forma especial de realización, el radical alquilo R es ramificado. Ejemplos especiales para R son 2-propilheptilo, tridecilo y sus isómeros de posición, como isotridecilo (es decir radicales tridecilo ramificados y mezclas de ellos), n-dodecilo (laurilo), n-tetradecilo (miristilo) y mezclas de ellos.

10 R' representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> y en particular alquilo C<sub>12</sub> (dodecilo); en especial representa n-dodecilo.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro preferiblemente metilo.

m representa un número de 25 a 50, preferiblemente de 25 a 45 y en particular de 25 a 40.

l y n representan independientemente uno de otro preferiblemente un número de 0 a 5 y de modo particular preferiblemente 0, 1, 2 o 3. En particular l y n representan 0.

15 Cuando por lo menos uno de los índices l o n no representa 0, entonces las unidades de repetición de oxietileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) y las unidades de repetición (-CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>1</sup>)-O- y/o (-CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>2</sup>)-O-) diferentes de ellas, pueden estar dispuestas de manera aleatoria o en bloque. Preferiblemente están dispuestas en forma de bloque; es decir todas las l unidades de repetición -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>1</sup>)-O- dado el caso presentes forman un bloque, al cual sigue el bloque oxietileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>m</sub>, al cual siguen como bloque todas las n unidades de repetición -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>2</sup>)-O- dado el caso presentes.

20

x representa preferiblemente 0 o 1.

Los compuestos I se distinguen por un punto de fusión relativamente alto. Preferiblemente el punto de fusión es por lo menos 35 °C, por ejemplo 35 a 50 °C, preferiblemente 35 a 47 °C y en particular 35 a 45 °C; de modo particular preferiblemente por lo menos 38 °C, por ejemplo 38 a 50 °C, preferiblemente 38 a 47 °C y en particular 38 a 45 °C; y en particular por lo menos 40 °C, por ejemplo 40 a 50 °C, preferiblemente 40 a 47 °C y en particular 40 a 45 °C.

25

Los procedimientos para la preparación de compuestos I son básicamente conocidos; por ejemplo a partir del documento US 3.627.845. Así, para el caso en que l sea diferente de 0, un alcohol R-OH puede reaccionar con un epóxido

30



y a continuación con óxido de etileno.

Para el caso en que n sea diferente de 0, el producto obtenido puede ser llevado a reacción con un epóxido



35 al cual sigue la reacción con un mercaptoetanol R'-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH hasta el compuesto I. Cuando x debiera representar 1 o 2, el tioéter obtenido es oxidado a continuación.

La reacción con los epóxidos ocurre preferiblemente en medio anhidro bajo catálisis básica. Preferiblemente la reacción ocurre bajo atmósfera de gas inerte, como nitrógeno o argón. Preferiblemente la reacción es ejecutada en ausencia de solvente, es decir sin otro solvente. Son bases adecuadas por ejemplo bases inorgánicas, como hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido de litio, sodio o potasio, hidróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo hidróxido de magnesio o de calcio, carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo carbonato de litio, sodio o potasio, o carbonatos de metales alcalinotérreos, por ejemplo carbonato de magnesio o de calcio. Se prefieren hidróxido de sodio y potasio. La temperatura de reacción es preferiblemente 50 a 200 °C, de modo particular preferiblemente 100 a 150 °C. La reacción ocurre preferiblemente bajo presión elevada, por ejemplo a 110 a 1.000 kPa o 120 a 500 kPa, la cual es establecida por el gas inerte y/o el epóxido (en particular óxido de etileno). En una forma preferida de realización, antes de la introducción del epóxido, se establece una presión previa con gas inerte, por regla general nitrógeno. Preferiblemente ésta presión previa está en el intervalo de 110 a 500 kPa, de modo particular preferiblemente de 120 a 300 kPa y en particular de 120 a 200 kPa. La

40

45

adición del epóxido (en particular óxido de etileno) conduce entonces por regla general a otra elevación de la presión. Durante la verdadera reacción, la presión está en el intervalo de preferiblemente 120 a 1.000 kPa, de modo particular preferiblemente de 200 a 800 kPa. Una vez ocurrida la reacción, en caso de desearse puede neutralizarse la mezcla de producto obtenida.

5 La condensación con el mercaptoetanol ocurre preferiblemente bajo catálisis ácida. Son ácidos adecuados por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico e intercambiadores ácidos de iones. Preferiblemente durante la reacción se elimina el agua de reacción formada, por ejemplo mediante destilación azeotrópica o arrastre con un gas inerte. Si el agua de reacción debiera ser eliminada mediante destilación azeotrópica, entonces la condensación es ejecutada de manera ventajosa en un solvente que con agua forma un azeótropo mínimo, como tolueno o los xilenos. Una vez ocurrida la reacción, en caso de desearse puede neutralizarse la mezcla de producto obtenida.

10 La oxidación del átomo de azufre en el tioéter obtenido hasta dar sulfóxido ( $x = 1$ ) o sulfona ( $x = 2$ ) puede ocurrir por medio de agentes oxidantes comunes, como peróxido de hidrógeno, dióxido de manganeso, un permanganato, ácido m-cloroperbenzoico o un perclorato. Si la oxidación transcurre hasta el sulfóxido o hasta la sulfona, puede ser determinado entre otros por la elección del agente oxidante, su concentración y por la temperatura de reacción.

15 Los compuestos I pueden ser usados de acuerdo con la invención en forma de la solución que surge para su preparación. Sin embargo, preferiblemente son aislados y, en caso de desearse, purificados mediante procedimientos comunes.

20 Los ejemplos de detergentes para lavaplatos, que contienen los compuestos I, comprenden detergentes para lavado manual de vajillas o detergentes para lavado de vajillas en máquina (= detergente para lavaplatos para las máquinas lavadoras de platos).

25 De acuerdo con la invención, los compuestos I se usan en detergentes para lavaplatos. De modo particular preferiblemente son usados en detergentes para lavado de vajillas en máquina. Entre ellos se prefieren los detergentes para lavaplatos, en particular detergentes para lavado de vajillas en máquina, con función de ayuda de enjuague.

Preferiblemente, los detergentes y agentes de limpieza, que contienen los compuestos I, son sólidos a temperatura ambiente (20 °C).

30 Los detergentes y agentes de limpieza sólidos pueden ser productos en polvo o productos en forma de comprimidos ("tabletas"). Preferiblemente son productos en forma de comprimidos ("tabletas"), es decir son detergentes en forma de comprimidos para lavaplatos, en particular son detergentes en forma de comprimidos para lavado de vajillas en máquina.

35 Los detergentes en forma de comprimidos para lavaplatos pueden ser comprimidos simples o también los denominados productos "2 en 1", "3 en 1", "5 en 1", "7 en 1" y similares (productos multifuncionales; a los que en general se alude como productos "x en 1" con  $x =$  número entero). En Hermann G. Hauthal, G. Wagner (editor), Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003, capítulo 4.2, páginas 161-184 se encuentran particularidades de estas formulaciones. Los productos "2 en 1" contienen aparte de los componentes corrientes de detergentes para lavado de vajillas en máquina, adicionalmente una ayuda de enjuague. Los productos "3 en 1" contienen además un agente para eliminar dureza del agua. Los productos "5 en 1" contienen por regla general además un agente protector del vidrio y un agente para fortalecer la fuerza de enjuague. Los productos "7 en 1" contienen además un agente para el brillo de acero inoxidable y un agente para eliminar incrustaciones.

Preferiblemente se usan los compuestos I en detergentes multifuncionales en forma de comprimidos, para lavado de vajillas en máquina, donde se reemplazan total o parcialmente las ayudas corrientes de enjuague.

45 Los compuestos I tienen tanto una acción como tensioactivos y también como agentes para ayuda de enjuague. Por ello, la invención se refiere también al uso de los compuestos I como tensioactivos y/o como agentes de ayuda de enjuague. En particular, la invención se refiere al uso de los compuestos I como tensioactivos con efecto de ayuda de enjuague o como tensioactivo de ayuda de enjuague.

50 Los compuestos I usados de acuerdo con la invención se distinguen en particular por un sobresaliente efecto inhibidor de cobertura, en el uso en el ciclo de enjuague claro de la lavadora de platos. Al respecto, actúan inhibiendo tanto contra los recubrimientos inorgánicos como también contra los recubrimientos orgánicos. Los recubrimientos inorgánicos son en particular fosfato, carbonato, silicato y/o fosfonato de calcio y de magnesio, que surgen de las sales de calcio y magnesio presentes en el agua y de los agentes auxiliares de lavado presentes en detergentes corrientes para lavaplatos. Los recubrimientos orgánicos son en particular componentes de la

5 suciedad del licor de lavado, como por ejemplo recubrimientos de proteína, almidones y grasa. Los compuestos I usados de acuerdo con la invención son eficaces también contra los denominado recubrimientos de transferencia, que provienen de cantidades residuales de agua en el fondo de la lavadora de platos y contienen entre otros residuos de detergente para lavaplatos y eventualmente también aún residuos de suciedad del ciclo precedente de lavado de la lavadora de platos.

Otro objetivo de la invención son detergentes o agentes de limpieza, los cuales son detergentes para lavaplatos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I. respecto a detergentes o agentes de limpieza adecuados, se remite a las realizaciones anteriores.

10 De acuerdo con la invención, los detergentes y agentes de limpieza son detergentes para lavaplatos, entre los cuales se prefieren los detergentes para lavado de vajillas en máquina. En particular son detergentes para lavaplatos, en particular detergentes para lavado de vajillas en máquina, con función de ayuda de enjuague.

15 El detergente y agente de limpieza de acuerdo con la invención es preferiblemente sólido a temperatura ambiente (20 °C). Respecto a detergentes y agentes de limpieza adecuados, se remite a las realizaciones anteriores. En particular los detergentes y agentes de limpieza de acuerdo con la invención son detergentes multifuncionales en forma de comprimidos para lavado de vajillas en máquina. En estos, los compuestos I pueden estar presentes en las ayudas de enjuague; sin embargo, preferiblemente están presentes como sólidos en el detergente en forma de comprimido para lavaplatos.

El detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención comprende preferiblemente los siguientes componentes:

- a) por lo menos un compuesto de la fórmula I;
- 20 b) por lo menos un agente auxiliar de lavado (también denominado como agente secuestrante, material estructural, formadores de complejos, formadores de quelatos, agentes para formación de quelatos o agentes para eliminar la dureza);
- c) dado el caso por lo menos una enzima; y
- d) dado el caso por lo menos un blanqueador; y
- 25 e) dado el caso por lo menos otro aditivo, el cual es elegido preferiblemente de entre tensioactivos, que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias odoríferas, materiales de relleno, agentes auxiliares de formación de comprimido, agentes de desintegración, espesantes, promotores de solubilidad, solventes orgánicos y agua.

30 Preferiblemente estos componentes están presentes en las siguientes relaciones de cantidad, en el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención:

- a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;
- b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 5 a 80 % en peso;
- c) por lo menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;
- d) por lo menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; y
- 35 e) por lo menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e) completan hasta 100 % en peso.

De modo particular preferiblemente el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención comprende por lo menos una enzima.

40 De modo particular preferiblemente, los componentes mencionados anteriormente están presentes en el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención, en las siguientes relaciones de cantidades:

- a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;
- b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 20 a 80 % en peso;
- c) por lo menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;
- 45 d) por lo menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; y

e) por lo menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e) completan hasta 100 % en peso.

5 Con fuerte preferencia, el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención comprende además por lo menos un blanqueador.

Con fuerte preferencia, los componentes mencionados anteriormente están presentes en las siguientes relaciones de cantidades en el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención:

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 20 a 80 % en peso;

10 c) por lo menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;

d) por lo menos un blanqueador: de 5 a 25 % en peso; y

e) por lo menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e) completan hasta 100 % en peso.

15 Respecto a compuestos I adecuados y preferidos, se remite a las realizaciones previas.

Los agentes auxiliares de lavado, que son denominados también parcialmente como agentes secuestrantes, sustancias estructurales, formadores de complejos, quelantes, agentes formadores de quelatos o agentes para eliminar la dureza, ligan metales alcalinotérreos y otras sales metálicas solubles en agua, sin precipitar. Ayudan a romper la suciedad, dispersan partes de la suciedad, ayudan a despegar la suciedad y tienen parcialmente un efecto propio de lavado. Además, cuando son sólidos y se usan en formulaciones en polvo, mantienen fluido el polvo.

25 Los agentes auxiliares de lavado adecuados pueden ser de naturaleza tanto orgánica como también inorgánica. Son ejemplos los aluminosilicatos, carbonatos, fosfatos y polifosfatos, ácidos policarboxílicos, policarboxilatos, ácidos hidroxycarboxílicos, ácidos fosfónicos, por ejemplo ácidos hidroxialquilfosfónicos, fosfonatos, ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y compuestos poliméricos que tienen grupos ácido carboxílico y sus sales.

30 Son agentes auxiliares de lavado inorgánicos adecuados por ejemplo aluminosilicatos cristalinos o amorfos con propiedades de intercambio de iones, como zeolitas. Son adecuados diferentes tipos de zeolitas, en particular zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma sódica o en formas en las cuales el Na esté intercambiado parcialmente por otros cationes como Li, K, Ca, Mg o amonio. En el documento US-A-4604224 se describen por ejemplo zeolitas adecuadas. Son silicatos cristalinos adecuados como agentes auxiliares de lavado, por ejemplo disilicatos o silicatos en capas, por ejemplo  $5\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  o  $\text{B-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (SKS 6 o SKS 7). Los silicatos pueden ser usados en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, preferiblemente como silicatos de Na, Li y Mg. Así mismo, pueden usarse silicatos amorfos como por ejemplo metasilicato de sodio, el cual exhibe una estructura polimérica, o disilicato amorfo (Britesil® H 20 fabricante: Akzo). Entre ellos se prefiere disilicato de sodio.

35 Las sustancias inorgánicas a base de carbonato adecuadas que son agentes auxiliares de lavado, son carbonatos e hidrogenocarbonatos. Estos pueden ser usados en forma de sus sales de metal alcalino, alcalinotérreo o amonio. Preferiblemente se usan carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, Li y Mg, en particular carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio.

40 Los fosfatos corrientes, usados como agentes inorgánicos auxiliares de lavado son ortofosfatos y/o polifosfatos de metales alcalinos como por ejemplo trifosfato de pentasodio.

Son agentes inorgánicos auxiliares de lavado adecuados, por ejemplo ácidos  $\text{C}_4\text{-C}_{30}$  di-, tri- y tetracarboxílicos, como por ejemplo ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquil- y alqueniilsuccínicos con radicales alquilo o alqueniilo  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ .

45 Son agentes orgánicos auxiliares de lavado adecuados además ácidos hidroxycarboxílicos y ácidos polihidroxycarboxílicos (ácidos de azúcar). Entre ellos se cuentan ácidos  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -hidroxycarboxílicos como por ejemplo ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido múcico, ácido láctico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartrónico, ácido glucoheptónico, ácido lactobiónico y ácido sacarosamono-, - di- y -tricarboxílico. Entre ellos, se prefiere ácido cítrico y sus sales.

Son agentes orgánicos auxiliares de lavado adecuados además ácidos fosfónicos, como por ejemplo ácidos hidroxialquilfosfónicos, ácidos aminofosfónicos y las sales de ellos. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácido fosfonobutanotricarboxílico, ácido aminotris-metilenfosfónico, ácido etilendiaminotetraetilenfosfónico, ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, ácido morfolino-metanodifosfónico, ácidos 1-hidroxialquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> 1,1-difosfónicos como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Entre ellos se prefiere ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y sus sales.

Son agentes orgánicos auxiliares de lavado adecuados además ácidos aminopolicarboxílicos, como ácido nitrilotriacético (NTA), ácido nitrilomonoacético dipropiónico, ácido nitrilotripropiónico, ácido β-alanindiacético (β-ADA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, ácido 1,3-propilendiaminotetraacético, ácido 1,2-propilendiaminotetraacético, ácido N-(alquil)-etilendiaminotriacético, ácido N-(hidroxialquil)-etilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotriacético, ácido ciclohexileno-1,2-diaminotetraacético, ácido iminodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido serindiacético, ácido isoserindiacético, ácido L-asparagindiacético, ácido L-glutamindiacético, ácido metilglicindiacético (MGDA) y las sales de los ácidos aminopolicarboxílicos mencionados previamente. Entre ellos se prefieren ácido L-glutamindiacético, ácido metilglicindiacético y sus sales.

Son agentes orgánicos auxiliares de lavado adecuados además, compuestos poliméricos que tienen grupos ácido carboxílico, como homopolímeros de ácido acrílico. Estos exhiben preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo de 800 a 70.000 g/mol, de modo particular preferiblemente de 900 a 50.000 g/mol, en particular de 1.000 a 20.000 g/mol, en especial 1.000 a 10.000 g/mol. El concepto de homopolímero de ácido acrílico comprende al respecto también polímeros en los cuales los grupos ácido carboxílico están presentes en forma total o parcialmente neutralizada. Entre ellos se cuentan homopolímeros de ácido acrílico, en los cuales los grupos ácido carboxílico están presentes parcial o completamente en forma de sales de metal alcalino. Se prefieren homopolímeros de ácido acrílico, en los cuales los grupos ácido carboxílico están protonados o en los cuales los grupos ácido carboxílico están presentes parcial o totalmente en forma de sales de sodio.

Son compuestos poliméricos adecuados que tienen grupos ácido carboxílico también los ácidos oligomaleicos, como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 451 508 y EP-A 396 303.

Son compuestos poliméricos adecuados que tienen grupos ácido carboxílico también terpolímeros de ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxílicos insaturados, en los que como comonómeros pueden estar copolimerizados monómeros con una insaturación etilénica, del grupo (i) indicado posteriormente en cantidades de hasta 95 % en peso, del grupo (ii) en cantidades de hasta 60 % en peso y del grupo (iii) en cantidades de hasta 20 % en peso. Como ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxílicos insaturados son adecuados aquí por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Se prefiere ácido maleico. El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> con una insaturación etilénica como por ejemplo acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético. Preferiblemente, del grupo (i) se usan ácido acrílico y ácido metacrílico. El grupo (ii) comprende olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> con una insaturación etilénica, vinilalquiléteres con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, estireno, vinilésteres de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferiblemente, del grupo (ii) se usan olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, vinilalquiléteres con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, vinilacetato y vinilpropionato. En caso que los polímeros del grupo (ii) contengan copolimerizados vinilésteres, éstos pueden estar presentes también parcial o completamente hidrolizados hasta unidades estructurales de vinilalcohol. Por ejemplo, a partir de los documentos US-A 3887806 así como DE-A 4313909 se conocen también co- y terpolímeros adecuados. El grupo (iii) comprende (met)acrilésteres de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas de aminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, N-vinilformamida y N-vinilimidazol.

Son compuestos poliméricos adecuados que tienen grupos ácido carboxílico, también homopolímeros de los ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxílicos con una insaturación etilénica, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético, en particular del ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en la relación de peso 10:90 a 95:5, de modo particular preferiblemente aquellas en la relación de peso 30:70 a 90:10 con masas molares de 1.000 a 150.000; terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un viniléster de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en la relación de peso 10 (ácido maleico) :90 (ácido acrílico + viniléster) a 95 (ácido maleico) :10 (ácido acrílico + viniléster), en los que la relación en peso de ácido acrílico al viniléster puede variar en el intervalo de 30:70 a 70:30; copolímeros de ácido maleico con olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> en la relación molar 40:60 a 80:20, en los que se prefieren de modo particular copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobuteno en la relación molar 50:50.

Son compuestos poliméricos adecuados que tienen grupos ácido carboxílico además copolímeros de 50 a 98 % en peso de ácidos carboxílicos débiles con una insaturación etilénica, con 2 a 50 % en peso de ácidos sulfónicos con insaturación etilénica, como se describen por ejemplo en el documento EP-A-0877002. Son ácidos carboxílicos débiles adecuados con insaturación etilénica en particular ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, como ácido acrílico y ácido metacrílico. Son ácidos sulfónicos adecuados con insaturación etilénica ácido 2-acetilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrílicoamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-

5 hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de estos ácidos. Los copolímeros pueden contener además copolimerizados 0 a 30 % en peso de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> con insaturación etilénica, como ácido maleico, así como 0 a 30 % en peso de por lo menos un monómero que está copolimerizado con los monómeros mencionados anteriormente. Este último es por ejemplo alquiléster C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido (met)acrílico, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éster de ácido (met)acrílico, acrilamida, acrilamida sustituida con alquilo, acrilamida sustituida con N,N-dialquilo, ácido vinilfosfónico, 10 vinilacetato, alilalcoholes, alilalcoholes sulfonados, estireno y otros compuestos vinilaromáticos, acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol o N-vinilpiridina. El promedio ponderado de peso molecular de estos copolímeros está en el intervalo de 3.000 a 50.000. De modo particular son adecuados los copolímeros con aproximadamente 77 % en peso de por lo menos un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> con insaturaciones etilénicas y aproximadamente 23 % en peso de por lo menos un ácido sulfónico con insaturaciones etilénicas.

15 Así mismo, son adecuados los polímeros injertos de ácidos carboxílicos insaturados sobre hidratos de carbono o hidratos de carbono hidrogenados de bajo peso molecular, véanse los documentos US-A 5227446, DE-A 4415623 y DE-A 4313909. Son ácidos carboxílicos insaturados adecuados aquí por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico, que están injertos en cantidades de 40 a 95 % en peso, referidas a los componentes que van a injertarse. Para la modificación pueden estar presentes adicionalmente hasta 30 % en peso, referido a los componentes que van a injertarse, de otros monómeros con una insaturación etilénica. Son 20 monómeros adecuados que modifican, los monómeros mencionados anteriormente de los grupos (ii) y (iii). Como base de injerto son adecuados polisacáridos degradados como por ejemplo almidones, inulina o celulosa con degradación ácida o enzimática, hidrolizados de proteína de huevo y polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados con hidrogenación) como por ejemplo manitol, sorbitol, aminosorbitol y N-alquilglucamina, así como también polialquilenglicoles con masas molares con hasta M<sub>w</sub> = 5.000 como por ejemplo polietilenglicoles, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, óxido de etileno/óxido de 25 butileno u óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> con uno o varios grupos alcoxilo (véase el documento US-A-5756456).

30 Así mismo, son adecuados ácidos poliglixílicos, como se describen por ejemplo en los documentos EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos terminales de los ácidos poliglixílicos pueden exhibir diferentes estructuras.

Además, son adecuados ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados; estos son conocidos por ejemplo a partir de los documentos EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A94/01486 y EP-A-581452.

35 También pueden usarse como compuestos poliméricos que contienen grupos ácido carboxílico, ácido poliasparagínico o cocondensados de ácido asparagínico con otros aminoácidos, ácidos mono o dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> y/o mono o diaminas C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>. De modo particular preferiblemente se usan ácidos poliasparagínicos modificados con ácidos mono o dicarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> o con mono- o diaminas C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, preparados en ácidos que tiene fósforo.

Entre los compuestos poliméricos que tienen grupos ácido carboxílico se prefieren ácidos poliacrílicos también en forma parcial o totalmente neutralizada.

40 Como agentes orgánicos auxiliares de lavado son adecuados además ácido iminodisuccínico, ácido oxidisuccínico, aminopolicarboxilatos, alquilpoliaminocarboxilatos, aminopolialquilenfosfonatos, poliglutamatos, ácido cítrico modificado para que sea hidrófobo, como por ejemplo ácido agarícico, ácido poli-[alpha]-hidroxiacrílico, N-aciletilendiaminotriacetatos como lauroiletilendiaminotriacetato y alquilamidas del ácido etilendiaminotetraacético como EDTA-amida de sebo.

45 Además, como agentes orgánicos auxiliares de lavado pueden usarse también almidones oxidados.

Preferiblemente, como componente b) se usa una mezcla de diferentes agentes auxiliares de lavado.

50 Preferiblemente, la mezcla contiene diferentes agentes auxiliares de lavado de por lo menos dos de los siguientes componentes: por lo menos un carbonato (por ejemplo carbonato de sodio), por lo menos un silicato (por ejemplo disilicato de sodio), por lo menos un compuesto polimérico que tiene grupos ácido carboxílico o por lo menos un compuesto polimérico que tiene grupos ácido carboxílico, en el cual los grupos ácido carboxílico están presentes en forma parcial o totalmente neutralizada (por ejemplo ácido poliacrílico), por lo menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal de él (por ejemplo ácido cítrico o un citrato), por lo menos un ácido aminopolicarboxílico o una sal de él (por ejemplo ácido metilglicindiacético o una sal de él, por ejemplo una sal de sodio de él), por lo menos un ácido fosfónico (por ejemplo ácido 1-hidroxietano 1-(1,1-difosfónico); HEDP), por lo 55 menos un fosfato. De modo particular preferiblemente, la mezcla contiene por lo menos un carbonato, por lo

5 menos un silicato y por lo menos un compuesto polimérico que tiene grupos ácido carboxílico, dado el caso (parcialmente) neutralizado, así como opcionalmente por lo menos uno de los siguientes componentes: por lo menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal de él, por lo menos un ácido fosfónico, por lo menos un fosfato. En especial, la mezcla contiene por lo menos un carbonato, por lo menos un silicato, por lo menos un compuesto polimérico que tiene grupos ácido carboxílico dado el caso (parcialmente) neutralizado, por lo menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal de él y por lo menos un ácido fosfónico, así como opcionalmente por lo menos un fosfato.

En una mezcla así, están presentes los componentes preferiblemente en las siguientes cantidades:

- b1) por lo menos un carbonato: 10 a 50 % en peso;
- 10 b2) por lo menos un silicato: 1 a 10 % en peso;
- b3) por lo menos un compuesto polimérico que tiene grupos ácido carboxílico, dado el caso (parcialmente) neutralizado: 5 a 20 % en peso;
- b4) por lo menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal de él: 0 a 50 % en peso;
- b5) por lo menos un ácido aminopolicarboxílico o una sal de él: 0 a 60 % en peso;
- 15 b6) por lo menos un ácido fosfónico: 0,2 a 1 % en peso;
- b7) por lo menos un fosfato: 0 a 60 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total de los agentes auxiliares de lavado. Las cantidades en peso de b1) a b7) completan hasta 100 % en peso.

20 Las enzimas son elegidas preferiblemente de entre hidrolasas, como proteasas, esterases, glucosidasas, lipasas, amilasas, celulasas, mananasas, otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas previamente. Todas estas hidrolasas contribuyen a la desunión y eliminación de la suciedad, de suciedades que contienen proteína, grasa o almidón. Para el blanqueo pueden usarse también oxirreductasas. De modo particular son bien adecuados los principios activos enzimáticos obtenidos de cepas de bacterias u hongos, como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*.

25 Son hidrolasas adecuadas por ejemplo  $\alpha$ -glucosidasas (Número EC 3.2.1.20), proteasas (Ovozyme® (de Novozymes); número EC 3.2.1.20), amilasas [Purastar® (de Genencor), Termamil® (de Novozymes), Stainzyme® (de Novozymes), Duramyl® (de Novozymes)], mananasas [Purabrite® (de Genencor), Mannastar® (de Genencor), Mannaway® (de Novozymes)] y celulasas [Carezyme® (de Novozymes), Celluzyme® (de Novozymes), endolasa, Puradax® (de Genencor)]. Entre las amilasas adecuadas se cuentan en particular  $\alpha$ -amilasas (Número EC 30 3.2.1.1), iso-amilasas, pululanasa y pectinasas. Como celulasas se usan preferiblemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y  $\beta$ -glucosidasas, las mencionadas también celobiasas o mezclas de estas. Puesto que diferentes tipos de celulasa se diferencian por sus actividades de CMCasa y avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas de las celulasas, mediante mezclas focalizadas.

35 Son lipasas adecuadas las esterases, como Lipex y Lipolase. Son ejemplos de enzimas con acción lipolítica las conocidas cutinasas.

También, en algunos casos han probado ser adecuadas las peroxidasas u oxidasas.

Preferiblemente, el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención contiene por lo menos una proteasa y/o amilasa.

40 Preferiblemente, el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención contiene una mezcla de enzimas. Por ejemplo se prefieren mezclas de enzimas, que contienen las siguientes enzimas o consisten en ellas:

- proteasa y amilasa,
- proteasa y lipasa (o enzimas con efecto lipolítico),
- proteasa y celulasa,
- amilasa, celulasa y lipasa (o enzimas con efecto lipolítico),
- 45 •proteasa, amilasa y lipasa (o enzimas con efecto lipolítico)

•proteasa, lipasa (o enzimas con efecto lipolítico) y celulasa.

De modo particular se prefieren mezclas que contienen proteasa y/o amilasa. Preferiblemente como proteasas en las mezclas mencionadas anteriormente, están proteasas del tipo subtilisina (savinasa, etc.; número EC 3.4.21.62).

- 5 Las enzimas pueden ser adsorbidas sobre materiales de soporte, para protegerlas contra la descomposición prematura.

Dado el caso, los detergentes y agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener aún estabilizantes de enzimas, por ejemplo propionato de calcio, formiato de sodio o ácidos bóricos o sus sales, y/o agentes que impiden la oxidación.

- 10 Los blanqueadores d) son preferiblemente sistemas de blanqueo que, aparte de blanqueadores contienen dado el caso activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo y/o estabilizantes de blanqueo.

Los blanqueadores adecuados son por ejemplo ácidos percarboxílicos, por ejemplo ácido diperoxododecanodicarboxílico, ácido ftalimidopercaproico o ácido monoperoxoftálico o -tereftálico, sales de los ácidos percarboxílicos, por ejemplo percarbonato de sodio, productos de adición de peróxido de hidrógeno sobre sales inorgánicas, por ejemplo monohidrato de perborato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio, perhidrato de carbonato de sodio o perhidrato de fosfato de sodio, productos de adición de peróxido de hidrógeno sobre compuestos orgánicos, por ejemplo perhidrato de urea, o de peroxosales inorgánicas, por ejemplo persulfatos, o peroxodisulfatos de metales alcalinos.

- 20 Como activadores de blanqueo son adecuados por ejemplo azúcares poliacilados, por ejemplo pentaacetilglucosa; ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o p-benzoiloxibenceno sulfonato de sodio;

- aminas N,N-diaciladas y N,N,N',N'-tetraaciladas, por ejemplo N,N,N',N'-tetraacetilmetilendiamina y -etilendiamina (TAED), N,N-diacetilaniлина, N,N-diacetil-ptoluidina o hidantoina 1,3-diacilada como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoina; N-alquil-N-sulfonilcarbonamidas, por ejemplo N-metil-N-mesilacetamida o N-metil-N-mesilbenzamida; hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles o urazoles acilados, por ejemplo hidrazida del ácido monoacetilácido maleico; hidroxilaminas O,N,N-trisustituídas, por ejemplo O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina o O,N,N-triacetilhidroxilamina; N,N'-diacilsulfurilamidas, por ejemplo N,N'-dimetil-N,N'-diacetilsulfurilamida o N,N'-dietil-N,N'-dipropionilsulfurilamida; lactamas aciladas como por ejemplo acetilcaprolactama, octanoilcaprolactama, benzoilcaprolactama o carbonilbiscaprolactama; derivados de antranilo como por ejemplo 2-metil-antranilo o 2-fenil-antranilo; triacilcianuratos, por ejemplo triacetilcianurato o tribenzoilcianurato; ésteres de oxima y ésteres de bisoxima como por ejemplo O-acetilacetoxima o bisisopropiliminocarbonato; anhídridos de ácidos carboxílicos, por ejemplo anhídrido acético, anhídrido benzoico, anhídrido de ácido m-clorobenzoico o anhídrido de ácido ftálico; enolésteres como por ejemplo isopropenilacetato; 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolininas, por ejemplo 1,3-diacetil-4,5-diacetoxiimidazolina; tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo; 2,5-dicetopiperazina diacilada, por ejemplo 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina; nitrilos sustituidos con amonio como por ejemplo N-metilmorfolinio acetonitrilometilsulfato; productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetil-propilendiurea, por ejemplo tetraacetilpropilendiurea;  $\alpha$ -aciloxipoliacilmalonamidas, por ejemplo  $\alpha$ -acetoxi-N,N'-diacetilmalonamida; diacildioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina; benz-(4H)1,3-oxazin-4-ona con radicales alquilo, por ejemplo metilo, o radicales aromáticos por ejemplo fenilo, en la posición 2.

Un sistema de blanqueo de blanqueadores y activadores de blanqueo puede contener dado el caso también catalizadores de blanqueo. Son catalizadores adecuados de blanqueo por ejemplo iminas y sulfoniminas transformadas en cuaternarias, que son descritas por ejemplo en los documentos US-A 5 360 569 y EP-A 453 003. Son catalizadores de blanqueo eficaces de modo particular los complejos de manganeso, que son descritos por ejemplo en el documento WO-A 94/21777. Tales compuestos son incorporados, en el caso de su uso, en los detergentes y agentes de limpieza en cantidades máximas de hasta 1,5 % en peso, en particular a 0,5 % en peso, en el caso de complejos de manganeso muy activos en cantidades de hasta 0,1 % en peso. Aparte de sistema de blanqueo descrito de blanqueadores, activadores de blanqueo y dado el caso catalizadores de blanqueo, para los detergentes y agentes de limpieza de acuerdo con la invención, es posible también el uso de sistemas con liberación enzimática de peróxido o de sistemas de blanqueo con foto activación.

Los tensioactivos del grupo e), que son diferentes del componente a), pueden ser catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados son por ejemplo alcoholes alcoxilados, de manera ventajosa etoxilados, en particular primarios con preferiblemente 8 a 18 átomos de C y en promedio 1 a 20, preferiblemente 1 a 12 mol de

óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el radical alcohol puede ser lineal o preferiblemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener en la mezcla radicales lineales y ramificados con metilo, así como estar presentes comúnmente en radicales oxoalcohol. En particular se prefieren sin embargo alcoholetoxilatos con radicales lineales de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, palma, grasa de sebo u oleilo, y en promedio 2 a 8 EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con 7 EO, alcoholes C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de estos, como mezclas de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 EO y alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 7 EO. Los grados indicados de etoxilación representan valores estadísticos medios, que para un producto especial puede ser un número entero o fraccionario. Son adecuados también alcoholetoxilatos, que exhiben una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Son ejemplos de ello alcohol de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO o 30 EO. También pueden usarse tensioactivos no iónicos, que contienen los grupos EO y PO conjuntamente en la molécula. Para ello aquí pueden usarse copolímeros de bloque con unidades de bloque EO-PO o unidades de bloque PO-EO, pero también copolímeros de EOPO-EO o copolímeros de PO-EO-PO. Evidentemente pueden usarse también notensioactivos alcoxilados mixtos, en los cuales las unidades EO y PO no están distribuidas en bloque, sino de manera aleatoria. Tales productos son obtenibles mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

Además, como otros tensioactivos no iónicos pueden usarse también alquilglicósidos de la fórmula general (1)

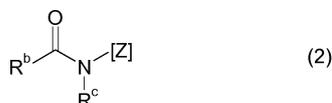


en la que R<sup>a</sup> representa un radical alifático primario de cadena recta o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad glicósido con 5 o 6 átomos de C, preferiblemente representa glucosa. El grado y de oligomerización, el cual indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; preferiblemente y está en 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados, que son usados como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son alquilésteres alcoxilados de ácidos grasos, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en particular metilésteres de ácidos grasos, como se describen por ejemplo en el documento alemán JP 58/217598 o que son preparados preferiblemente de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento internacional WO-A-90/13533.

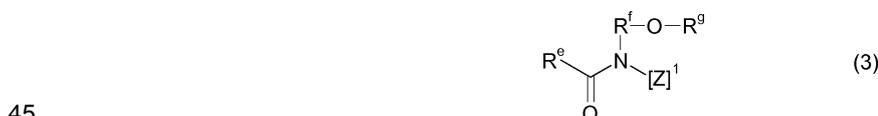
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-alquil coco-N,N-dimetilamina y óxido de N-alquil sebo-N,N-dihidroxietilamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. Las cantidades de estos tensioactivos no iónicos son preferiblemente no mayores a las de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no mayores a la mitad de ellas.

Otros tensioactivos adecuados son polihidroxiamidas grasas de la fórmula (2),



en la que R<sup>b</sup>C(=O) representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>c</sup> representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las polihidroxiamidas grasas son sustancias conocidas, que pueden ser obtenidas comúnmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y subsiguiente acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las polihidroxiamidas grasas pertenecen también compuestos de la fórmula (3)



en la que R<sup>e</sup> representa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>f</sup> representa un radical alqueno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o un radical arileno con 6 a 8 átomos de carbono y R<sup>g</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo o un radical

oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en los que se prefieren los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, y [Z]<sup>1</sup> representa un radical polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena alquilo esta sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados de este radical. [Z]<sup>1</sup> es obtenido preferiblemente mediante aminación reductora de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi sustituidos o N-ariloxi sustituidos pueden entonces ser transformados por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331, mediante reacción con metilésteres de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, en las polihidroxi-amidas grasas deseadas.

Son tensioactivos aniónicos adecuados por ejemplo aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato entran al respecto en consideración preferiblemente alquil C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-bencenosulfonatos, olefinsulfonatos, es decir mezclas de alqueno e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con enlace doble interior o terminal, mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida del producto de sulfonación. Son adecuados también alcanosulfonatos, que son obtenidos a partir de alcanos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con subsiguiente hidrólisis o neutralización. Así mismo son adecuados los ésteres de ácidos α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los metilésteres α-sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, núcleo de palma o de sebo.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina y ácidos grasos sulfatados. Se entiende por ésteres de glicerina y ácidos grasos los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, como son obtenidos en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina y ácidos grasos sulfatados preferidos son al respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo el ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como alqu(en)ilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y en particular de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, lauril-, miristil-, cetil- o estearilalcohol o los oxoalcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> y sus semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren alq(en)ilsulfatos de las longitudes de cadena mencionadas, que contienen un radical alquilo de cadena recta sintético, preparado sobre base petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo al de los compuestos adecuados a base de materias primas de química grasa. Por interés técnico en el lavado se prefieren los alquil C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-sulfatos y alquil C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-sulfatos así como alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-sulfatos. También son tensioactivos aniónicos adecuados los alquil 2,3-sulfatos, que son preparados por ejemplo de acuerdo con los documentos de EEUU 3.234.258 o 5.075.041 y pueden ser obtenidos como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub> de cadena recta o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, como alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> ramificados con metilo en 2, con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 1 a 4 EO. Debido a su elevado comportamiento de espuma, son usados en detergentes sólo en cantidades relativamente bajas, por ejemplo en cantidades de 1 a 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y que representan monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen radicales alcohol graso C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> o mezclas de estos. En particular, los sulfosuccinatos preferidos contienen un radical alcohol graso, el cual se deriva de alcoholes grasos etoxilados. Al respecto, a su vez se prefieren de modo particular sulfosuccinatos, cuyo radical alcohol graso se deriva de alcoholes grasos etoxilados con distribución homóloga estrecha. Así mismo, también es posible usar ácidos alq(en)ilsuccínicos con preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo, o sus sales.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son además jabones. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico (hidrogenado) y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, núcleo de palma, aceite de oliva o grasa de sebo.

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

Los tensioactivos catiónicos son por ejemplo sales de amonio, como halogenuros de dialquil C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-dimetil

amonio, halogenuros de dialcoxidimetilamonio o sales de imidazolinio con radical alquilo de cadena larga.

Son tensioactivo anfóteros por ejemplo derivados de aminas secundarias o terciarias como por ejemplo alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-betainas o alquil C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-sulfobetainas u óxidos de amina como óxido de alquildimetilamina.

5 Los solventes presentes en el componente e) provienen por ejemplo del grupo de alcoholes mono o polivalentes, alcanolaminas o glicoléteres. Preferiblemente son elegidos de entre etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicol-metiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -  
10 etil- o -propiléter, dipropilenglicolmonometil- o -etiléter, diisopropilenglicolmonometil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, i-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como mezclas de estos solventes.

Como inhibidores de espuma o antiespumantes del componente e) entran en consideración por ejemplo jabones, parafinas o aceites de silicona, que dado el caso pueden estar aplicados sobre materiales de soporte.

Son bases adecuadas del componente e) en particular los carbonatos mencionados previamente para los agentes auxiliares de lavado.

15 En una forma de realización alternativa preferida de la invención, los detergentes y agentes de limpieza de acuerdo con la invención tienen forma de gel, es decir preferiblemente los detergentes y agentes de limpieza son detergente para lavaplatos en forma de gel, entre los cuales se prefieren de modo muy particular detergentes en forma de gel para lavado de vajillas en máquina. En particular son detergentes en forma de gel para lavaplatos, preferiblemente detergentes para lavado de vajillas en máquina, con función de ayuda de enjuague.

20 Se entiende por detergentes y agentes de limpieza en forma de gel, agentes fluidos que a temperatura ambiente (20 °C) exhiben una viscosidad que es mayor a la del agua, que tienen tal capacidad de fluir que pueden ser dosificados sin problema con agentes auxiliares de dosificación corrientes. Preferiblemente, los detergentes y agentes de limpieza en forma de gel de acuerdo con la invención exhiben una viscosidad de 0,5 a 100, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 50 y en particular de 1 a 30 Pa·s a 20 °C.

25 El detergente para lavaplatos en forma de gel de acuerdo con la invención comprende preferiblemente los siguientes componentes:

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado (también denominado como agente de secuestrante, sustancia estructural, formador de complejos, agente quelante, agente formador de quelatos o sustancia para eliminar la dureza);  
30

c) dado el caso por lo menos una enzima;

d) dado el caso por lo menos un blanqueador;

e1) agua;

e2) por lo menos un espesante; y

35 e3) dado el caso por lo menos otro aditivo, el cual es elegido preferiblemente de entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias odoríferas, agentes auxiliares de lavado, promotores de solubilidad y solventes orgánicos.

Preferiblemente estos componentes están presentes en las siguientes relaciones de cantidad en el detergente para lavaplatos en forma de gel de acuerdo con la invención:

40 a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 5 a 80 % en peso;

c) por lo menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;

d) por lo menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso;

e1) agua: de 10 a 90 % en peso;

45 e2) por lo menos un espesante: de 0,1 a 8 % en peso; y

e3) por lo menos otro aditivo: de 0 a 25 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e3) completan hasta 100 % en peso.

5 De modo particular preferiblemente el detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención comprende por lo menos una enzima.

De modo particular preferiblemente los componentes mencionados anteriormente están presentes en las siguientes relaciones de cantidad en el detergente para lavaplatos en forma de gel de acuerdo con la invención:

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 5 a 60 % en peso;

10 c) por lo menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;

d) por lo menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; y

e1) agua: de 10 a 90 % en peso;

e2) por lo menos un espesante: de 0,1 a 6 % en peso; y

e3) por lo menos otro aditivo: de 0 a 25 % en peso.

15 Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e3) completan hasta 100 % en peso.

Con fuerte preferencia, los componentes mencionados anteriormente están presentes en las siguientes relaciones de cantidades, en el detergente para lavaplatos en forma de gel de acuerdo con la invención:

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;

20 b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: de 5 a 40 % en peso;

c) por lo menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;

d) por lo menos un blanqueador: de 0 a 25 % en peso; y

e1) agua: de 20 a 80 % en peso;

e2) por lo menos un espesante: de 0,3 a 5 % en peso; y

25 e3) por lo menos otro aditivo: de 0 a 25 % en peso.

Los datos de % en peso se refieren al respecto al peso total del detergente para lavaplatos. Las cantidades en peso de a) a e3) completan hasta 100 % en peso.

Los espesantes sirven para impartir al detergente para lavaplatos de acuerdo con la invención, la viscosidad deseada.

30 Son adecuados básicamente cada uno de los espesantes conocidos (agentes modificadores de la reología), en tanto no ejerzan una influencia negativa en la acción del detergente para lavaplatos. Los espesantes adecuados pueden ser tanto de origen natural como también de naturaleza sintética.

Son ejemplos de espesantes de origen natural xantano, harina de algarrobo, harina de guar, carragenina, agar, tragacanto, goma arábica, alginatos, almidones modificados, como hidroxietilalmidón, fosfatoéster de almidón o acetato de almidón, dextrinas, pectinas y derivados de celulosa, como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa y similares.

35 Los espesantes de origen natural son también espesantes inorgánicos, como ácidos polisilícicos y minerales de arcilla, por ejemplo silicatos en placas, como también los silicatos mencionados para los agentes auxiliares de lavado.

40 Son ejemplos de espesantes sintéticos los compuestos de poliacrilo y polimetacrilo, como homopolímeros entrecruzados (parcialmente) de ácido acrílico, por ejemplo con un aliléter de sacarosa o pentaeritritol u homopolímeros entrecruzados con propileno del ácido acrílico (Carbomer), por ejemplo la marca Carbopol® de BF

Goodridge (por ejemplo Carbopol® 676, 940, 941, 934 y similares) o la marca Polygel® de 3V Sigma (por ejemplo Polygel® DA), copolímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica, por ejemplo terpolímeros de ácido de acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico con metil- o etilacrilato y un (met)acrilato, que se deriva de alcoholes etoxilados de cadena larga, por ejemplo la marca Acusol® de Rohm & Haas (por ejemplo Acusol® 820 o 1206A), copolímero de dos o más monómeros que son elegidos de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ésteres, por ejemplo copolímeros de ácido metacrílico, butilacrilato y metilmetacrilato o de butilacrilato y metilmetacrilato, por ejemplo las marcas Aculyn® y Acusol® de Rohm & Haas (por ejemplo Aculyn® 22, 28 o 33 y Acusol® 810, 823 y 830), o copolímeros de ácido acrílico entrecruzados de alto peso molecular, por ejemplo copolímero de alquil C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-acrilatos entrecruzados de sacarosa o pentaeritritol con un aliléter con uno o varios comonómeros que son elegidos de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ésteres (por ejemplo Carbopol® ETD 2623, Carbopol® 1382 o Carbopol® AQUA 30 de Rohm & Haas).

Son además ejemplos de espesantes sintéticos productos de reacción de polímeros de ácido maleico con alcoholes etoxilados de cadena larga, por ejemplo la serie Surfonic L de Texaco Chemical Co. o Gantrez AN-119 de ISP; polietilenglicoles, poliamidas, poliiminas y ácidos policarboxílicos.

15 Son adecuadas también mezclas de los espesantes mencionados anteriormente.

Son espesantes preferidos los xantanos y los compuestos de poliacrilo y polimetacrilo mencionados anteriormente.

Respecto a los componentes a) a d) y e3) adecuados y preferidos, se hace referencia a las realizaciones anteriores.

20 Los compuestos I usados de acuerdo con la invención se distinguen por un punto de fusión alto en comparación con tensioactivos corrientes del estado de la técnica, lo cual permite su uso en detergentes y agentes de limpieza sólidos. No poseen ninguna o ninguna tendencia fuerte a la formación de espuma, tienen un buen efecto inhibidor de recubrimiento sobre la vajilla lavada con ellos, en particular respecto al manchado, y no son lábiles a la hidrólisis.

El documento es ilustrado adicionalmente ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

25 Ejemplos

1. Ejemplos de síntesis

Instructivo general

1.1 Preparación de alquiloxtetilenglicoldodecilmercaptoetanoles

1.1.1 preparación del alcoholtoxilato:

30 En un autoclave de 2 litros de la compañía Mettler se añade al alcohol que va a ser alcoxlado (isotridecanol, 2-propilheptanol o alcohol C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>; 1,0 eq) una solución acuosa de KOH que contiene 50 % en peso de KOH. Al respecto, la cantidad de KOH es 0,2 % en peso del producto que va a ser preparado. Bajo agitación se elimina el agua de la mezcla a 100°C y 2 kPa por 2 h. A continuación se purga tres veces con N<sub>2</sub>, se ajusta una presión previa de aproximadamente 130 Pa de N<sub>2</sub> y se eleva a la temperatura a 120 °C. Se dosifica el óxido de etileno (n mol eq.) de modo que la temperatura permanece entre 125 a 135 °C. A continuación se agita adicionalmente por 5 h a 125 °C, se purga con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. Se elimina el gas del producto crudo, en el evaporador rotativo por 2h a 100 °C (< 20 kPa de vacío). Este producto básico crudo puede ser desionizado con silicatos de Mg corrientes, los cuales son a continuación separados por filtración. De modo alternativo puede ejecutarse la neutralización también con ayuda de ácido acético. El producto claro es caracterizado con ayuda de un espectro <sup>1</sup>HRMN en CDCl<sub>3</sub> y una cromatografía de permeación en gel así como una determinación del número de OH y se determina el rendimiento (> 98 %).

1.1.2 Reacción con dodecilmercaptoetanol

45 En un aparato de 500 mL con separador de agua se colocan previamente en el alcoxlato del ejemplo 1.1.1 (1 mol eq.), ácido para-toluenosulfónico (0,005 mol eq.) y tolueno. Se calienta la mezcla de reacción hasta reflujo. Se añade gota a gota dodecilmercaptoetanol (x mol eq.). El agua que se forma es eliminada mediante un separador de agua durante la noche. Se enfría la mezcla de reacción, se neutraliza con carbonato de sodio (0,005 mol eq.), se filtra y se libera completamente de solvente 100 °C y 600 Pa. Se obtiene un producto sólido blanco. La estructura fue determinada con TAI-RMN (% de grupos OH que reaccionaron). Se determina la cantidad residual de tolueno (siempre < 0.5 %) y dodecilmercaptoetanol, por medio de GC.

Nombre	Estructura	n	x	Rendimiento [%]*	Radical dodecilmercaptoetanol [%]**
B	i-C <sub>13</sub> - 35 EO - Dodecilmercaptoetanol	35	1,0	93	0,1
C	2PH - 35 EO - Dodecilmercaptoetanol	35	1,2	94	0,1
E	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> alcohol - 27 EO - Dodecilmercaptoetanol	27	1,2	94	0,1
(Cont.)					
Nombre	Estructura	n	x	Rendimiento [%]*	Radical dodecilmercaptoetanol [%]**
F	i-C <sub>13</sub> - 40 EO - Dodecilmercaptoetanol	40	1,0	84	0,1
* de acuerdo con TAI-RMN					
** de acuerdo con GC cuant.					
i-C13 = "Isotridecanol"; mezcla de diferentes isómeros de tridecanol					
EO = óxido de etileno					
PO = óxido de propileno					
2PH = 2-propilheptanol					

## 1.2. Oxidación del producto C hasta el correspondiente sulfóxido D

5 En un matraz de 250mL se fundieron 71,6 g del producto C descrito anteriormente (40 mmol, 1 mol eq.), se colocaron en agua y se calentó a 70°C. Se añadió gota a gota peróxido de hidrógeno (al 50%) (4,1 g, 60 mmol, 1,5 mol eq.). Se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a 70 °C por 2 horas, después se enfrió y se concentró a 100 °C y 600 Pa. Se obtuvieron 69,2 g (rendimiento de 96 %) de un producto sólido amarillo. Se comprobó la ausencia de peróxido de hidrógeno mediante IR y se determinó el rendimiento (100 %) mediante <sup>1</sup>H RMN.

Descripción de procedimientos para TAI-RMN:

10 Para poder determinar (cuantitativamente) en el espectro <sup>1</sup>H RMN señales superpuestas de alcoholes primarios y/o secundarios, a una muestra en CDCl<sub>3</sub> con se añade un exceso de TAI (tricloracetilisocianato). Al respecto, el isocianato reacciona de inmediato con los grupos alcohol hasta dar carbamato. Los compuestos Cl<sub>3</sub>CC(O)NHC(O)-2CH<sub>2</sub>R o Cl<sub>3</sub>CC(O)NHC(O)-OCH-RR' allí presentes exhiben en el espectro <sup>1</sup>H RMN diferentes desplazamientos típicos para OCH<sub>2</sub> y OCHRR'.

15 El intervalo de desplazamiento típico para "carbamatos primarios" está en 4,0 a 4,5 ppm, mientras los de "carbamatos secundarios" están en 5,0 a 5,3 ppm.

## 2 Ejemplos de aplicación

En esta aplicación se probaron diferentes tensioactivos. A es un polímero de comparación.

Nombre	Tensioactivo
A	alcohol C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> - 1 PO - 20 EO - 1 DeO (de acuerdo con WO 94/22800)
B	i-C <sub>13</sub> - 35 EO - Dodecilmercaptoetanol
C	2PH - 35 EO - Dodecilmercaptoetanol
D	2PH - 35 EO - Dodecilmercaptoetanol oxidado hasta sulfóxido
E	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> alcohol - 27 EO - Dodecilmercaptoetanol

<b>F</b>	i-C <sub>13</sub> - 40 EO - Dodecilmercaptoetanol
PO = óxido de propileno	
EO = óxido de etileno	
DeO = óxido de 1,2-deceno	
i-C13 = "isotridecanol"; mezcla de diferentes isómeros de tridecanol	
2PH = 2-propilheptanol	

### 2.1 Determinaciones de punto de fusión

Los puntos de solidificación fueron medidos por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial).

<b>Tensioactivo</b>	A	B	C	D	E	F
<b>Punto de fusión [°C]</b>	33,1	40,1	41,8	41,1	44,1	44,9

### 5 2.2 Volumen de espuma en la máquina lavadora de platos

El volumen de espuma fue determinado indirectamente mediante la medición de la formación de espuma, con el número de revoluciones del brazo de atomización de la máquina lavadora de platos. Para ello se añadieron a la máquina lavadora de platos (Miele Desinfektor G 7735 CD MCU; aparato controlado por programa versión MCU S04.01) 10 ml de huevo batido, 19 g de un agente base para lavado de vajillas (48 partes de metasilicato de sodio x 5H<sub>2</sub>O, 45 partes de trifosfato de sodio, 5 partes de carbonato de sodio) y 1 g del tensioactivo (A-F). A diferentes temperaturas se midió entonces el número de revoluciones del brazo de atomización. Para elevado nivel de espuma se reduce la velocidad del brazo de atomización, para el bajo puede trabajarse con velocidad tan alta como sea posible (aproximadamente 125 rpm). El número de revoluciones de las puntas de la máquina lavadora está usualmente en aproximadamente 125 rpm, cuando no está presente espuma. El número máximo de revoluciones en la máquina lavadora de platos fue ajustado de manera artificial en el presente ensayo (mediante perforaciones en el brazo de atomización, colocación de las boquillas), para obtener un intervalo más amplio, el cual permita diferenciar mejor los productos.

La velocidad de revoluciones fue medida a 40, 50 y 60 °C. En la siguiente tabla se listan las velocidades de rotor en rpm a diferentes temperaturas.

<b>Temperatura</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
40 [°C]	119	99	128	122	84	89
50 [°C]	121	111	131	122	106	90
60 [°C]	122	117	122	122	117	101

### 2.3 Prueba de ayuda de enjuague

Todos los ejemplos fueron ejecutados con una formulación base de la siguiente composición:

1 parte en peso de proteasa (Ovozyme® 64 T)

0,2 parte en peso de amilasa (Stainzyme® 12 T)

25 3 partes en peso de tensioactivo

10 partes en peso de ácido poliacrílico con peso molecular 4.000 g/mol (Sokalan® PA 25 Cl)

10,5 partes en peso de percarbonato de sodio

4 partes en peso de tetraacetilendiamina

2 partes en peso de disilicato de sodio (Britesil® H 265 LC)

30 18,8 partes en peso de carbonato de sodio

## ES 2 686 304 T3

33 partes en peso de dihidrato de citrato de Na

15 partes en peso de sal trisódica de ácido metilglicindiacético (Trilon® M)

0,5 parte en peso de ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP; Cublen® K 8514 GR)

- 5 Ovozyme® y Stainzyme® son marcas comerciales de la compañía Novozymes, Sokalan® y Trilon® son marcas comerciales de la compañía BASF SE, Britesil® es una marca comercial de la compañía PQ Corp., Cublen® es una marca comercial de la compañía Zschimmer&Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG.

10 Todos los ensayos de ayuda de enjuague fueron ejecutados en una máquina para lavar platos de la compañía Miele (tipo G1222 SCL). Al respecto, se eligió el programa con 50 °C (tiempo R de 2) para el ciclo de lavado y 65 °C para el ciclo de ayuda de enjuague. Los ensayos fueron ejecutados con agua endurecida, con una dureza de 21 °dH (Ca/Mg):HCO<sub>3</sub> (3:1):1,35. No se añadió ningún agente auxiliar de enjuague separado y no se regeneró con sal de regeneración el suavizador de agua incorporado (intercambiador iónico). En cada caso se dosificaron 21 g de la formulación mencionada anteriormente. A cada ciclo de enjuague se añadieron 100 g de una carga de suciedad consistente en grasa, proteína y almidón. Como vajilla de prueba sirvieron en cada procedimiento de limpieza 15 cuchillos de Cromargan, platos de melamina azul, vasos para bebida y platos de porcelana. Entre los ciclos de enjuague se esperó en cada caso una hora, de ella 10 min con la puerta cerrada, 50 min con la puerta abierta.

Una vez terminado el sexto ciclo de enjuague, se observó la vajilla visualmente en una cámara oscurecida, bajo luz detrás de una abertura circular y se valoró de acuerdo con una escala de notas de 1 (= fuerte residuo) a 10 (= ningún residuo) respecto a manchas, tiras y cubrimiento en forma de película.

Calificación de manchado	A	B	C	D	E	F
Cuchillo	1	5	2	2	5	2
Vaso para beber	1	2	1	2	1	1
Plato de melamina	1	3	2	2	2	3
Suma	3	10	5	6	8	6

Calificación de formación de película	A	B	C	D	E	F
Cuchillo	6	6	5	6	5	6
Vaso para beber	6	5	5	7	5	5
Plato de melamina	6	7	7	9	7	7
Suma	18	18	17	22	17	18

20

### 2.4 Pruebas de estabilidad en el ámbito de aplicación

Ensayo análogo a 2.2. Se midió la velocidad de giro a temperatura máxima (57 °C - 70 °C) en un intervalo de tiempo de 2 h. En la siguiente tabla se lista la velocidad de giro revoluciones/min. Bajo la velocidad de giro se citan las temperaturas exactas en paréntesis angulares.

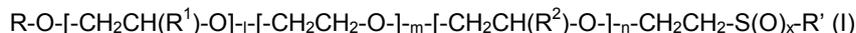
Tiempo [min]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
<b>A</b>	129 [60]	127 [61]	128 [62]	125 [64]	127 [64]	127 [65]	127 [67]	127 [68]	126 [68]	126 [68]	124 [68]	122 [69]
<b>B</b>	119 [57]	121 [58]	122 [59]	118 [60]	117 [61]	117 [62]	116 [63]	114 [64]	111 [65]	108 [66]	104 [67]	97 [68]
<b>C</b>	114 [58]	115 [60]	118 [61]	117 [62]	122 [63]	126 [64]	125 [65]	125 [66]	126 [67]	123 [68]	124 [69]	125 [70]
<b>D</b>	117 [58]	119 [60]	118 [61]	120 [62]	120 [64]	122 [65]	122 [66]	120 [67]	120 [68]	121 [68]	119 [69]	120 [70]
<b>E</b>	123 [59]	124 [60]	122 [61]	122 [63]	121 [64]	119 [65]	119 [66]	115 [67]	113 [68]	113 [69]	109 [70]	111 [70]

# ES 2 686 304 T3

<b>F</b>	103 [58]	97 [58]	97 [59]	99 [60]	104 [61]	102 [62]	105 [63]	104 [64]	104 [65]	105 [63]	104 [66]	102 [67]
----------	-------------	------------	------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de compuestos de la fórmula I



en la que

5 R representa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>;

R' representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro e independientemente de sus respectivas apariciones alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

m representa un número de 25 a 50;

10 l y n representan independientemente uno de otro un número de 0 a 15; y

x representa 0, 1 o 2;

en detergentes o agentes de limpieza, en donde los detergentes y los agentes de limpieza son elegidos de entre detergentes para lavaplatos.

15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los detergentes y los agentes de limpieza son elegidos de entre agentes para el lavado de vajillas en lavaplatos.

3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que los detergentes y los agentes de limpieza son elegidos de entre detergentes para lavaplatos con función de ayuda de enjuague.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos I son usados como tensioactivos.

20 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos I son usados como tensioactivo de ayuda de enjuague.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan metilo, independientemente uno de otro e independientemente de sus respectivas apariciones.

25 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que l y n representan 0.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que x representa 0 o 1.

10. Detergente o agente de limpieza, que es un detergente para lavaplatos, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la definición dada en una de las reivindicaciones 1 y 6 a 9.

30 11. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con la reivindicación 10, que es un agente para el lavado de vajillas en lavaplatos.

12. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, que es un detergente para lavaplatos con función de ayuda de enjuague.

13. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, que es sólido a temperatura ambiente.

35 14. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende los siguientes componentes:

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: del 0,1 al 20 % en peso;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: del 5 al 80 % en peso;

c) dado el caso por lo menos una enzima: del 0 al 8 % en peso;

40 d) dado el caso por lo menos un blanqueador: del 0 al 30 % en peso; y

## ES 2 686 304 T3

e) dado el caso por lo menos otro aditivo, el cual es elegido de entre tensioactivos, que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias odoríferas, cargas, agentes auxiliares de formación de comprimido, agentes de desintegración, espesantes, promotores de solubilidad, solventes orgánicos y agua: del 0 al 50 % en peso;

5 referido al peso total del detergente o del agente de limpieza.

15. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 y 14, que a temperatura ambiente tiene forma de gel.

16. Detergente o agente de limpieza de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende los siguientes componentes:

10 a) por lo menos un compuesto de la fórmula I: del 0,1 al 20 % en peso;

b) por lo menos un agente auxiliar de lavado: del 5 al 80 % en peso;

c) dado el caso por lo menos una enzima: del 0 al 8 % en peso;

d) dado el caso por lo menos un blanqueador: del 0 al 30 % en peso;

e1) agua: del 10 al 90 % en peso;

15 e2) por lo menos un espesante: del 0,1 al 8 % en peso; y

e3) dado el caso por lo menos otro aditivo que es elegido de entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias odoríferas, cargas, promotores de solubilidad y solventes orgánicos: del 0 al 25 % en peso;

referido al peso total del detergente o del agente de limpieza.