

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 329**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 1/825 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/EP2013/076303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13805851 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2931858**

54 Título: **Agente de lavado y de limpieza con poliamina polialcoxilada y tensioactivo no iónico adaptado**

30 Prioridad:

17.12.2012 DE 102012223336

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

08.03.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

VOCKENROTH, INGA KERSTIN;

PLATH, NICOLE y

WIKKER, EVA-MARIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 329 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

Agente de lavado y de limpieza con poliamina polialcoxilada y tensioactivo no iónico adaptado

- 5 La presente invención se refiere al uso de poliaminas alcoxiladas en combinación con tensioactivos no iónicos poco alcoxilados para el refuerzo de la fuerza de lavado primaria de agentes de lavado o de limpieza durante el lavado de materiales textiles o limpieza de superficies duras frente a en particular suciedades que contienen proteína, y a agentes de lavado y de limpieza que contienen una combinación de este tipo.
- 10 Los agentes de lavado, además de las sustancias constitutivas esenciales para el proceso de lavado tales como tensioactivos y materiales ayudantes contienen por regla general otras partes constituyentes que pueden englobarse con el término coadyuvantes de lavado y que comprenden así distintos grupos de principios activos tal como reguladores de espuma, inhibidores del agrisado, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo e inhibidores de la transferencia de color. A los coadyuvantes de este tipo pertenecen también sustancias cuya presencia refuerza la fuerza de lavado de tensioactivos, sin que deban presentar por regla general incluso un comportamiento
- 15 tensioactivo. Lo mismo se aplica de manera respectiva también para agentes de limpieza para superficies duras. Las sustancias de este tipo se designan con frecuencia como agentes de refuerzo de la fuerza de lavado.
- 20 Las poliaminas alcoxiladas y su uso en agentes de lavado y de limpieza se conocen por ejemplo a partir de las solicitudes de patente internacionales WO 95/32272 A1 y WO 2006/108857 A1. Por la solicitud de patente internacional WO 2006/108856 A1 se conocen poliaminas alcoxiladas solubles en agua anfífilas con un bloque de polioxietileno interno y un bloque de polioxipropileno externo.
- 25 Sorprendentemente se encontró que las poliaminas alcoxiladas presentan propiedades especialmente buenas de refuerzo de la fuerza de lavado primaria cuando se combinan con determinados tensioactivos no iónicos.
- 30 Por tanto, el objeto de la invención es el uso de una combinación de poliaminas polialcoxiladas que pueden obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileno, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, con alcoholes C₈-C₁₈ alcoxilados con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 4, en agentes de lavado o de limpieza para el refuerzo de la fuerza de lavado o de limpieza primaria durante el lavado de materiales textiles o durante la limpieza de superficies duras frente a suciedades. Preferentemente, la relación en peso de poliamina polialcoxilada con respecto al alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio de 1 a 5 se encuentra en el intervalo de 1:3 a 3:1, en particular de 1:2 a 2:1.
- 35 Otro objeto de la invención es el uso de poliaminas polialcoxiladas que pueden obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileno, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, para el refuerzo de la fuerza de lavado o de limpieza primaria de agentes de lavado o de limpieza que contienen alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 4, durante el lavado de materiales textiles o durante la limpieza de superficies duras.
- 40 Como ventaja especial de la invención ha de mencionarse que el efecto de refuerzo de la fuerza de lavado primaria está especialmente marcado cuando se tiene como objetivo la eliminación de suciedades que contienen proteína.
- 45 Una forma de realización de la invención es por tanto el correspondiente uso para la eliminación de suciedades que contienen proteína, tal como por ejemplo sangre, huevo, leche, o suciedades de preparaciones que contienen proteína, tal como por ejemplo chocolate, café con leche, pudín.
- 50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la eliminación de suciedades, en particular suciedades que contienen proteína o suciedades de preparaciones que contienen proteína, de materiales textiles o superficies duras, en el que se usan un agente de lavado o de limpieza y una combinación mencionada de poliamina polialcoxilada y alcohol poco alcoxilado. Este procedimiento puede realizarse a mano o a máquina, por ejemplo con ayuda de una lavadora doméstica o máquina lavavajillas. A este respecto es posible aplicar el agente en particular líquido y la combinación de principios activos al mismo tiempo o sucesivamente. La aplicación simultánea puede realizarse de manera especialmente ventajosa mediante el uso de un agente que contiene la combinación de principios activos.
- 55 La concentración de la poliamina polialcoxilada mencionada en el baño de lavado o de limpieza en particular acuoso asciende preferentemente a de 1 mg/l a 500 mg/l, en particular a de 5 mg/l a 200 mg/l; la concentración del alcohol poco alcoxilado mencionado en el baño de lavado o de limpieza en particular acuoso asciende preferentemente a de 1 mg/l a 500 mg/l, en particular a de 5 mg/l a 200 mg/l.
- 60 En el caso de la poliamina polialcoxilada en el contexto de la presente invención y sus aspectos individuales se trata de un polímero con una estructura principal que contiene átomos de N, que lleva en los átomos de N grupos polialcoxi. La poliamina presenta en los extremos funciones amino primario y en el interior preferentemente tanto funciones amino secundario como también terciario; eventualmente puede presentar ésta en el interior también únicamente funciones amino secundario, de modo que no resulte una poliamina de cadena ramificada, sino una poliamina lineal. La relación de grupos amino primarios con respecto a secundarios en la poliamina se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:0,5 a 1:1,5, en particular en el intervalo de 1:0,7 a 1:1. La relación de grupos
- 65

amino primarios con respecto a terciarios en la poliamina se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:0,2 a 1:1, en particular en el intervalo de 1:0,5 a 1:0,8. Preferentemente presenta la poliamina una masa molar promedio en el intervalo de 500 g/mol a 50000 g/mol, en particular de 550 g/mol a 5000 g/mol. En el caso de las masas molares promedio indicadas aquí y más adelante eventualmente para otras sustancias constitutivas poliméricas se trata de masas molares M_w promediadas en peso que pueden determinarse básicamente por medio de cromatografía de permeación en gel con ayuda de un detector RI, realizándose la medición de manera conveniente frente a un patrón externo. Los átomos de N en la poliamina están separados uno de otro mediante grupos alquileo, alquilenilo, arileno y/o alquilarileno, preferentemente mediante grupos alquileo con 2 a 12 átomos de C, en particular 2 a 6 átomos de C, no debiendo presentar todos los grupos el mismo número de átomos de C. Se prefieren especialmente grupos etileno, grupos 1,2-propileno, grupos 1,3-propileno, y sus mezclas. Las funciones amino primarias en la poliamina pueden llevar 1 o 2 grupos polialcoxi y las funciones amino secundarias pueden llevar 1 grupo polialcoxi, no debiendo estar cada función amino sustituida con alcoxi. El número promedio de grupos alcoxi por función amino primario y secundario en la poliamina polialcoxilada asciende preferentemente a de 1 a 100, en particular a de 5 a 70. En el caso de los grupos alcoxi en la poliamina polialcoxilada se trata de grupos alcoxi, preferentemente grupos propoxi y/o etoxi, que están unidos directamente a átomos de N y eventualmente de grupos alcoxi, preferentemente grupos propoxi- y/o etoxi, que están unidos a restos alcoxi. Las poliaminas polialcoxiladas son accesibles mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, preferentemente óxido de propileno y/u óxido de etileno, pudiéndose usar varios óxidos de alquileo, preferentemente óxido de propileno y óxido de etileno, de manera conjunta o en primer lugar uno y después el otro, preferentemente óxido de propileno y a continuación óxido de etileno o en primer lugar óxido de etileno y a continuación óxido de propileno. En el caso deseado puede estar sustituida la función OH terminal al menos de algunos de los sustituyentes de polialcoxi por una función alquiléter con 1 a 10, en particular 1 a 3 átomos de C.

Los alcoholes C_8-C_{18} alcoxilados en el contexto de la presente invención y sus aspectos individuales son accesibles mediante reacción de correspondientes alcoholes con óxido de alquileo, prefiriéndose alcoholes primarios lineales o de cadena ramificada. Son útiles de acuerdo con esto los alcoxilatos de alcoholes primarios con restos lineales, en particular restos decilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. En formas de realización preferentes de la invención tiene el alcohol como máximo 16 átomos de C, en particular de 12 a 14 átomos de C. El grado de alcoxilación, es decir el número promedio de grupos alcoxi por función alcohol, del alcohol poco alcoxilado puede adoptar valores numéricos enteros o fraccionados y se encuentra preferentemente en el intervalo de 2 a 4, en particular de 2 a 3,5. Los grupos alcoxi preferentes son grupos etoxi, propoxi y butoxi, en particular grupos etoxi y mezclas de grupos etoxi y propoxi.

El uso de acuerdo con la invención de la combinación mencionada de poliamina polialcoxilada y alcohol alcoxilado se realiza en agentes de lavado o de limpieza preferentemente debido a que se usa poliamina polialcoxilada en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,2 % en peso al 1,5 % en peso, y el mencionado alcohol alcoxilado en una cantidad del 0,2 % en peso al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,5 % en peso al 5 % en peso, refiriéndose en este caso y a continuación la indicación de “% en peso” en cada caso al peso de todo el agente de lavado o de limpieza, siempre que no se indique lo contrario. Otro objeto de la invención es, por tanto, un agente de lavado o de limpieza que contiene una combinación de poliamina polialcoxilada que puede obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, con alcohol C_8-C_{18} alcoxilado con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5.

Los agentes de lavado o de limpieza que contienen los principios activos que van a usarse en combinación de acuerdo con la invención o se usan de manera conjunta con éstos o se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden contener todas las otras partes constituyentes habituales de agentes de este tipo que no interaccionan de manera indeseada con un principio activo esencial de la invención. Preferentemente, el agente de lavado o de limpieza contiene una combinación de principios activos anteriormente definida en cantidades del 0,3 % en peso al 20 % en peso, en particular del 0,7 % en peso al 6,5 % en peso.

Sorprendentemente se encontró que los principios activos de este tipo influyen positivamente en la acción de otras sustancias constitutivas determinadas de agentes de lavado y de limpieza y que a la inversa la acción de la combinación de principios activos se refuerza aun adicionalmente mediante otras sustancias constitutivas determinadas. Estos efectos se producen en particular en caso de tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, prefiriéndose por tanto el uso al menos de éstos y eventualmente de una o varias de las otras sustancias constitutivas mencionadas junto con la combinación de principios activos que va a usarse de acuerdo con la invención.

Un agente que contiene una combinación de principios activos que va a usarse de acuerdo con la invención o se usa conjuntamente con ésta o se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención, contiene preferentemente tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato o sulfonato en cantidades de preferentemente no más del 20 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 18 % en peso, en cada caso con respecto al agente total. Como tensioactivos aniónicos sintéticos especialmente adecuados para su uso en agentes de este tipo pueden mencionarse los sulfatos de alquilo y/o alquilenilo con 8 a 22 átomos de C, que llevan un ion alcalino, de amonio o de amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo como contracatión. Se prefieren los derivados de los alcoholes grasos con en particular 12 a 18 átomos de C y sus análogos de cadena ramificada, los denominados oxoalcoholes. Los

sulfatos de alquilo y alquenilo pueden prepararse de manera conocida mediante reacción del correspondiente componente alcohol con un reactivo de sulfatación habitual, en particular trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y posterior neutralización con bases alcalinas, de amonio o de amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo. A los tensioactivos del tipo sulfato que pueden usarse de manera especialmente preferente pertenecen los productos de alcoxilación sulfatados mencionados anteriormente de los alcoholes mencionados, los denominados etersulfatos. Preferentemente contienen los etersulfatos de este tipo de 2 a 30, en particular de 4 a 10, grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados del tipo sulfonato pertenecen los α -sulfoésteres que pueden obtenerse mediante reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y posterior neutralización, en particular los productos de sulfonación que se derivan de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de C, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos que resultan de éstos mediante saponificación formal. Entre los tensioactivos aniónicos que pueden usarse están incluidas también las sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, que se designan también como sulfosuccinatos de alquilo o sulfosuccinatos de dialquilo, y los monoésteres o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos de alcohol graso C_8 a C_{18} o mezclas de estos. Los sulfosuccinatos preferentes en particular contienen un resto de alcohol graso etoxilado, que representa considerado individualmente un tensioactivo no iónico. A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos, cuyos restos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos concentrada. Como otro tensioactivo aniónico sintético se tiene en cuenta alquilbencenosulfonato.

Otra forma de realización de los agentes comprende la presencia de otro tensioactivo no iónico, seleccionado de alquilpoliglicósidos grasos, polialcoxilatos de alquilo grasos, que se diferencian del alcohol C_8 - C_{22} alcoxilado esencial de la invención mencionado anteriormente con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, polihidroxiamidas de ácidos grasos y/o productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, ésteres alquílicos de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, en particular en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso.

A los tensioactivos no iónicos que se tienen en cuenta pertenecen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos, de alcoholes saturados o de monoinsaturado a poliinsaturado lineales o de cadena ramificada con 10 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, en los que el grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra por debajo de 20, preferentemente por debajo de 10. Éstos pueden prepararse de manera conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alquileo. Son adecuados, en particular, los derivados de los alcoholes grasos, aunque pueden usarse también sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes, para la preparación de alcoxilatos que pueden usarse. Además pueden usarse correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácido carboxílico, que con respecto a la parte de alquilo corresponden a los alcoholes mencionados. Además se tienen en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de ésteres alquílicos de ácidos grasos así como polihidroxiamidas de ácidos grasos. Los denominados alquilpoliglicósidos adecuados para la introducción en los agentes de acuerdo con la invención son compuestos de fórmula general $(G)_n-OR^{12}$, en la que R^{12} significa un resto alquilo o alquenilo con 8 a 22 átomos de C, G significa una unidad de glicósido y n significa un número entre 1 y 10. En el caso del componente glicósido $(G)_n$ se trata de oligómeros o polímeros de monómeros de aldosa o cetosa que se producen naturalmente, a los que pertenecen en particular glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros que están constituidos por monómeros de este tipo enlazados glicosídicamente se caracterizan, aparte de por el tipo de los azúcares contenidos en los mismos, por su número, el denominado grado de oligomerización. El grado de oligomerización n adopta, como dimensión que va a determinarse de manera analítica, en general valores numéricos fraccionados; éste se encuentra en valores entre 1 y 10, en los glicósidos usados preferentemente por debajo de un valor de 1,5, en particular entre 1,2 y 1,4. El módulo de monómero preferente es glucosa debido a la buena disponibilidad. La parte de alquilo o alquenilo R^{12} de los glicósidos procede de manera preferente igualmente de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, en particular de alcoholes grasos, aunque pueden usarse también sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes, para la preparación de glicósidos que pueden usarse. De acuerdo con esto son útiles en particular los alcoholes primarios con restos lineales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Los alquilglicósidos especialmente preferentes contienen un resto cocoalquilo graso, es decir mezclas con esencialmente $R^{12} =$ dodecilo y $R^{12} =$ tetradecilo.

El tensioactivo no iónico está contenido en agentes que contienen una combinación de principios activos usadas de acuerdo con la invención o se usan en el contexto del uso de acuerdo con la invención, con inclusión de la cantidad de alcohol C_8 - C_{18} poco alcoxilado de la combinación de principios activos esenciales de la invención, preferentemente en cantidades del 1 % en peso al 30 % en peso, en particular del 1 % en peso al 25 % en peso, pudiéndose encontrar cantidades en la parte superior de este intervalo más bien en agentes de lavado líquidos y conteniendo los agentes de lavado en forma de partículas preferentemente más bien cantidades más bajas de hasta el 5 % en peso.

Como otras sustancias constitutivas tensioactivas facultativas se tienen en consideración jabones, siendo adecuados jabones de ácidos grasos saturados, tal como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido

esteárico, así como jabones derivados de mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. En particular se prefieren aquellas mezclas de jabones que están compuestas en del 50 % en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ saturados y en hasta el 50 % en peso de jabón de ácido oleico. Preferentemente está contenido el jabón en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso. En particular en agentes líquidos que contienen una combinación de principios activos usada de acuerdo con la invención, pueden estar contenidas sin embargo también cantidades de jabón más altas de por regla general hasta el 20 % en peso.

En el caso deseado pueden contener los agentes también betaínas y/o tensioactivos catiónicos que se usan - en el caso de que estén presentes - preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 7 % en peso. Entre éstos se prefieren especialmente esterquats.

Los agentes pueden contener en el caso deseado agentes de blanqueo a base de peroxígeno, en particular en cantidades en el intervalo del 5 % en peso al 70 % en peso, así como eventualmente activador de blanqueo, en particular en cantidades en el intervalo del 2 % en peso al 10 % en peso. Los agentes de blanqueo que se tienen en consideración son preferentemente los compuestos de peroxígeno usados en agentes de lavado por regla general tal como ácidos percarboxílicos, por ejemplo perácido dodecandioico o ácido ftaloilaminoperoxicaprónico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, que puede encontrarse como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persulfato, que se encuentran por regla general como sales alcalinas, en particular como sales de sodio. Los agentes de blanqueo de este tipo están presentes en agentes de lavado que contienen una combinación de principio activo usada de acuerdo con la invención, preferentemente en cantidades de hasta el 25 % en peso, en particular hasta el 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 5 % en peso al 15 % en peso, en cada caso con respecto al agente total, usándose en particular percarbonato. El componente existente de manera facultativa de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo alquilendiaminas aciladas de manera múltiple, en particular tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, en particular isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos tal como sales de trimetilamonioacetónitrilo. Los activadores de blanqueo pueden haberse recubierto de manera conocida con sustancias de envoltura para evitar la interacción con los percompuestos durante el almacenamiento y/o pueden haberse granulado, prefiriéndose especialmente tetraacetilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños de grano promedio de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o trialquilamonioacetónitrilo confeccionado en forma de partícula. En agentes de lavado están contenidos los activadores de blanqueo de este tipo preferentemente en cantidades de hasta el 8 % en peso, en particular del 2 % en peso al 6 % en peso, en cada caso con respecto al agente total.

En otra forma de realización, el agente contiene ayudantes solubles en agua y/o insolubles en agua, en particular seleccionados de aluminosilicato alcalino, silicato alcalino cristalino con módulo por encima 1, policarboxilato monomérico, policarboxilato polimérico y sus mezclas, en particular en cantidades en el intervalo del 2,5 % en peso al 60 % en peso.

El agente contiene preferentemente del 20 % en peso al 55 % en peso de ayudante soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánico y/o inorgánico. A las sustancias ayudantes orgánicas solubles en agua pertenecen en particular aquellas de la clase de los ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos sacáridos, así como de los ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos accesibles mediante oxidación de polisacáridos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de éstos, que pueden contener de manera polimerizada también bajas proporciones de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico. 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 especialmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50.000 g/mol a 100000 g/mol. Los compuestos de esta clase adecuados, aunque también menos preferentes son copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos, tales como vinilmetiléteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que la proporción del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias ayudantes orgánicas solubles en agua pueden usarse también terpolímeros, que contienen como monómeros dos ácidos carboxílicos y/o sus sales y como tercer monómero alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en particular de ácido (met)-acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, prefiriéndose especialmente ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso de alcohol vinílico y/o preferentemente un alcohol vinílico esterificado. En particular se prefieren derivados de alcohol vinílico que representan un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo de ácidos carboxílicos C₁-C₄, con alcohol vinílico. Los polímeros preferentes contienen a este respecto del 60 % en peso al 95 % en peso, en particular del 70 % en peso al 90 % en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, de manera especialmente preferente ácido acrílico y/o acrilato, y ácido maleico y/o maleinato así como del 5 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Se prefieren muy especialmente a este respecto terpolímeros, en los que la proporción

- en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato con respecto a ácido maleico y/o maleinato se encuentra entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y en particular entre 2:1 y 2,5:1. A este respecto se refieren tanto las cantidades como también las proporciones en peso a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal puede ser también un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en la posición 2 con un resto alquilo, preferentemente con un
- 5 resto alquilo C₁-C₄, o un resto aromático, que se deriva preferentemente de benceno o derivados de benceno. Los terpolímeros preferentes contienen a este respecto del 40 % en peso al 60 % en peso, en particular del 45 % al 55 % en peso de ácido (met)acrílico o bien (met)acrilato, de manera especialmente preferente ácido acrílico o bien acrilato, del 10 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido
- 10 metalilsulfónico y/o sulfonato de metalilo y como tercer monómero del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 20 % en peso al 40 % en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser a este respecto por ejemplo un mono-, di-, oligo- o polisacárido, prefiriéndose mono-, di- u oligosacáridos, prefiriéndose especialmente sacarosa. Mediante el uso del tercer monómero se incorporan supuestamente sitios de rotura teórica en el polímero, que son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros
- 15 presentan en general una masa molecular relativa entre 1.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferentemente entre 2.000 g/mol y 50.000 g/mol y en particular entre 3.000 g/mol y 10.000 g/mol. Éstos pueden usarse, en particular para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas a del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos mencionados se usan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales alcalinas.
- 20 Las sustancias ayudantes orgánicas de este tipo están contenidas preferentemente en cantidades de hasta el 40 % en peso, en particular de hasta el 25 % en peso y de manera especialmente preferente del 1 % en peso al 5 % en peso. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se usan preferentemente en agentes en forma de pasta o líquidos, en particular que contienen agua.
- 25 Como materiales ayudantes inorgánicos insolubles en agua, que pueden dispersarse en agua se usan en particular aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente no superiores al 40 % en peso y en agentes líquidos en particular del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos cristalinos en calidad para agentes de lavado, en particular zeolita NaA y eventualmente NaX. Las cantidades próximas al límite superior mencionado se usan preferentemente en agentes
- 30 sólidos, en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan en particular partículas con un tamaño de grano superior a 30 µm y están constituidos preferentemente en al menos un 80 % en peso por partículas con un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de unión a calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la patente alemana DE 24 12837, se encuentra en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Los sustitutos o sustitutos parciales adecuados del aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos que pueden
- 35 encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden usarse en los agentes como sustancias soporte presentan preferentemente una proporción molar de óxido alcalino con respecto a SiO₂ por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden encontrarse de manera amorfa o cristalina. Los silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una proporción molar Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:2,8. Los silicatos alcalinos amorfos de este tipo pueden obtenerse en el comercio por ejemplo
- 40 con el nombre Portil®. Aquéllos con una proporción molar de Na₂O:SiO₂ de 1:1,9 a 1:2,8 se añaden en el contexto de la preparación preferentemente como sólido y no en forma de una solución. Como silicatos cristalinos que pueden encontrarse solos o en mezcla con silicatos amorfos se usan preferentemente silicatos estratificados cristalinos de fórmula general Na₂Si_xO_{2x+1} y H₂O, 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 son valores preferentes para x 2, 3 o 4. Los silicatos estratificados cristalinos, que se encuentran bajo esta fórmula general, se describen por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514.
- 45 Los silicatos estratificados cristalinos preferentes son aquéllos en los que x adopta en la fórmula general mencionada los valores 2 o 3. En particular se prefieren tanto β-disilicatos de sodio como δ-disilicatos de sodio (Na₂Si₂O₅ y H₂O). Pueden usarse en agentes que contienen una combinación de principios activos que va a usarse de acuerdo con la invención también silicatos alcalinos cristalinos prácticamente libres de agua, preparados a partir
- 50 de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general mencionada anteriormente, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención se usa un silicato estratificado de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal 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 usan en otra forma de realización preferente de agentes de lavado que contienen una combinación de principios activos usada de acuerdo con la invención. Su contenido en silicatos alcalinos asciende preferentemente a del 1 % en peso al 50 % en peso y en particular a del 5 % en peso al 35 % en peso, con respecto a la sustancia activa libre de agua. En caso de que esté presente como sustancia ayudante adicional también aluminosilicato alcalino, en particular zeolita, asciende el contenido en silicato alcalino preferentemente a del 1 % en peso al 15 % en peso y en particular a del 2 % en peso
- 55 al 8% en peso, con respecto a la sustancia activa libre de agua. La relación en peso de aluminosilicato con respecto a silicato, en cada caso con respecto a sustancias activas libres de agua, asciende entonces preferentemente a de 4:1 a 10:1. En agentes que contienen tanto silicatos alcalinos amorfos como también cristalinos, asciende la relación en peso de silicato alcalino amorfo con respecto a silicato alcalino cristalino preferentemente a de 1:2 a 2:1 y en particular a de 1:1 a 2:1.
- 60 De manera adicional al ayudante inorgánico mencionado pueden estar contenidas otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua en los agentes que contienen una combinación de principios activos que va a
- 65

usarse de acuerdo con la invención, se usan conjuntamente con ésta o se usan en procedimientos de acuerdo con la invención. Son adecuados en este contexto los carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos y sulfatos alcalinos así como sus mezclas. El material inorgánico adicional de este tipo puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso.

5 En una configuración preferente de la invención presenta un agente de acuerdo con la invención un bloque de ayudante soluble en agua. Mediante el uso del término "bloque de ayudante" debe expresarse según esto que los agentes no contienen otras sustancias ayudantes distintas de aquéllas que son solubles en agua, es decir todas las sustancias ayudantes contenidas en el agente están englobadas en el así caracterizado "bloque", excluyéndose en todo caso las cantidades de sustancias, que pueden estar contenidas de manera habitual en el comercio como impurezas o bien adiciones estabilizantes en bajas cantidades en las demás sustancias constitutivas de los agentes. Por el término "soluble en agua" debe entenderse a este respecto que se disuelve sin residuos el bloque de ayudante a la concentración que resulta mediante la cantidad de uso del agente que contiene éste en las condiciones habituales. Preferentemente está contenido 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 ayudante soluble en agua en los agentes de acuerdo con la invención. Éste se compone preferentemente de los componentes

- a) del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, que puede estar sustituido también al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- 20 b) hasta el 10 % en peso de silicato 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 alcalino,
- d) hasta el 50 % en peso de fosfato alcalino y
- e) hasta el 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

25 refiriéndose las indicaciones de cantidad a todo el agente de lavado o bien de limpieza.

En una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención contiene el bloque de ayudante soluble en agua al menos 2 de los componentes b), c), d) y e) en cantidades mayores del 0 % en peso.

30 Con respecto al componente a) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 15 % en peso al 25 % en peso de carbonato alcalino, que puede estar sustituido al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato 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 alcalino. En una forma de realización alternativa de los agentes de acuerdo con la invención está contenido como componente a) del 5 % en peso al 25 % en peso, en particular del 5 % en peso al 15 % en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino y hasta el 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 5 % en peso de carbonato alcalino, que puede estar sustituido al menos proporcionalmente por hidrogenocarbonato alcalino. En el caso de que estén presentes tanto carbonato alcalino como también hidrogenocarbonato alcalino, presenta el componente a) carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino preferentemente en la proporción en peso de 10:1 a 1:1.

40 Con respecto al componente b) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 1 % en peso al 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el intervalo de 1,8 a 2,5.

45 Con respecto al componente c) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 0,05 % en peso al 1 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino. Por ácidos fosfónicos se entienden a este respecto también eventualmente ácidos alquilfosfónicos sustituidos, que pueden presentar también varias agrupaciones de ácido fosfónico (los denominados ácidos polifosfónicos). Preferentemente se seleccionan éstos de los ácidos hidroxil- y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales alcalinas, tales como por ejemplo ácido dimetilaminometandifosfónico, ácido 3-aminopropano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenilmetanodifosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido N,N,N',N'-etilendiamin-tetrakis(metilenfosfónico) y derivados acilados del ácido fosforoso, que pueden usarse también en mezclas discrecionales.

50 Con respecto al componente d) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 15 % en peso al 35 % en peso de fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio.

55 Con respecto al componente e) está contenido en una forma de realización preferente de los agentes de acuerdo con la invención del 1,5 % en peso al 5 % en peso de policarboxilato polimérico, en particular seleccionado de los productos de polimerización o bien copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre éstos se prefieren especialmente los homopolímeros del ácido acrílico y entre éstos a su vez aquellos con una masa molar promedio en el intervalo de 5.000 g/mol a 15.000 g/mol (patrón de PA).

60 Adicionalmente pueden contener los agentes otras partes constituyentes habituales en agentes de lavado o de limpieza. A estas partes constituyentes facultativas pertenecen en particular enzimas, estabilizadores de enzimas, agentes formadores de complejo para metales pesados, por ejemplo ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de espuma, por

ejemplo organopolisiloxanos o parafina, disolventes y blanqueadores ópticos, por ejemplo derivados de ácido estilbenodisulfónico. Preferentemente, en agentes que contienen una combinación de principios activos usada de acuerdo con la invención, está contenido hasta el 1 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso de blanqueadores ópticos, en particular compuestos de la clase de los sustituyentes ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno-2,2'-disulfónico, hasta el 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 2 % en peso de agentes formadores de complejo para metales pesados, en particular ácidos aminoalquilenfosfónicos y sus sales y hasta el 2 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso de inhibidores de espuma, refiriéndose las proporciones en peso mencionadas en cada caso al agente total.

Los disolventes que pueden usarse en particular en agentes líquidos son además de agua preferentemente aquellos disolventes no acuosos que son miscibles en agua. A éstos pertenecen los alcoholes inferiores, por ejemplo etanol, propanol, iso-propanol, y los butanoles isoméricos, glicerina, glicoles inferiores, por ejemplo etilen- y propilenglicol, y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionadas. En agentes líquidos de este tipo, los principios activos usados de acuerdo con la invención se encuentran por regla general disueltos o en forma suspendida.

Las enzimas eventualmente presentes se seleccionan preferentemente del grupo que comprende proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa, pectinasa y mezclas de éstas. En primer lugar se tiene en cuenta proteasa obtenida de microorganismos, tal como bacterias u hongos. Éste puede obtenerse de manera conocida mediante procesos de fermentación de microorganismos adecuados. Las proteasas pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®. La lipasa que puede usarse puede obtenerse por ejemplo de *Humicola lanuginosa*, de especies *Bacillus*, de especies *Pseudomonas*, de especies *Fusarium*, de especies *Rhizopus* o de especies *Aspergillus*. Las lipasas adecuadas pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase y Dio-synth®-Lipase. Las amilasas adecuadas son habituales en el comercio, por ejemplo, con el nombre Maxamyl®, Termamyl® y Purafect® OxAm. La celulasa que puede usarse puede ser una enzima que puede obtenerse de bacterias u hongos, que presenta un valor óptimo de pH preferentemente en el intervalo débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5. Las celulasas de este tipo son habituales en el comercio con el nombre Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®. Las pectinasas adecuadas pueden obtenerse por ejemplo con los nombres Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® o Pectaway® de Novozymes, con el nombre Rohapect UF®, Rohapect TPL®, RohapectPTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® de AB Enzymes y con el nombre Pyrolase® de Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU..

A los estabilizadores de enzimas habituales eventualmente presentes, en particular en agentes líquidos pertenecen aminoalcoholes, por ejemplo mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos inferiores, ácido bórico, boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, ésteres de ácido bórico, derivados de ácido borónico, sales de calcio, por ejemplo combinación de Ca-ácido fórmico, sales de magnesio y/o agentes de reducción que contienen azufre.

A los inhibidores de espuma adecuados pertenecen jabones de cadena larga, en particular jabón behénico, amidas de ácidos grasos, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y sus mezclas, que pueden contener además ácido silícico microfino, eventualmente silanado o hidrofobizado de otra manera. Para su uso en agentes en forma de partículas están unidos los inhibidores de espuma de este tipo preferentemente a sustancias de soporte granulares, solubles en agua.

A los polímeros que pueden desprender la suciedad en particular de poliéster activo, que pueden usarse adicionalmente a la combinación de principios activos esenciales de la invención, 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 que pueden desprender la suciedad usados preferentemente pertenecen aquéllos compuestos que son accesibles formalmente mediante esterificación de dos partes monoméricas, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol HO-(CHR¹¹)_aOH, que puede encontrarse también como diol polimérico H-(O-(CHR¹¹)_a)_bOH. En esto significa Ph un resto o-, m- o p-fenileno, 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, R¹¹ 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 se encuentran en los poliésteres que pueden obtenerse a partir de éstos tanto unidades de diol monoméricas -O-(CHR¹¹)_aO- como también unidades de diol poliméricas -(O-(CHR¹¹)_a)_bO-. La relación molar de unidades de diol monoméricas con respecto a unidades de diol poliméricas asciende preferentemente a de 100:1 a 1:100, en particular a de 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas se encuentra el grado de polimerización b preferentemente en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular promedio o el máximo de la distribución del peso molecular de poliésteres preferentes que pueden desprender la suciedad se encuentra en el intervalo de 250 g/mol a 100.000 g/mol, en particular de 500 g/mol a 50000 g/mol. El ácido que se basa en 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. Siempre que sus grupos ácidos no sean parte de los enlaces éster en el polímero, se encuentran

éstos preferentemente en forma de sal, en particular como sal alcalina o de amonio. Entre éstas se prefieren especialmente las sales de sodio y de potasio. En caso deseado pueden estar contenidas en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH bajas proporciones, en particular no más del 10 % en mol con respecto a la proporción de Ph con el significado indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo, en el políéster que puede desprender la suciedad. A estos pertenecen por ejemplo ácidos alquilen- y alqueniendicarboxílicos tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico. A los dioles preferentes HO-(CHR¹¹)_aOH pertenecen aquéllos en los que R¹¹ es hidrógeno y a es un número de 2 a 6 y aquéllos en los que a presenta el valor 2 y R¹¹ se selecciona entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles mencionados en último lugar se prefieren especialmente aquéllos de fórmula HO-CH₂-CHR¹¹-OH, en la que R¹¹ tiene el significado mencionado anteriormente. Ejemplos de componentes diol son 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. Se prefiere especialmente entre los dioles poliméricos polietilenglicol con una masa molar promedio en el intervalo de 1000 g/mol a 6000 g/mol. En el caso deseado, los poliésteres pueden estar cerrados también con grupos terminales, teniéndose en cuenta 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 basarse en ácidos alquil-, alqueniil- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de C, en particular de 5 a 18 átomos de C. A éstos pertenecen ácido valérico, ácido caprónico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecenoico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselínico, ácido petroselaidínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúcico, ácido brassídico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido benzoico, que puede llevar 1 a 5 sustituyentes con en total hasta 25 átomos de C, en particular de 1 a 12 átomos de C, por ejemplo ácido terc-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden basarse también en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de C, a los que pertenecen por ejemplo ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaprónico, ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación ácido hidroxisteárico así como ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden estar unidos entre sí por su parte a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo y con ello se encuentran de manera múltiple en un grupo terminal. Preferentemente se encuentra el número de las unidades de ácido hidroximonocarboxílico por grupo terminal, es decir su grado de oligomerización, en el intervalo de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una configuración preferente de la invención se usan polímeros de tereftalato de etileno y poli(óxido de etileno)-tereftalato, en los que las unidades de polietilenglicol presentan pesos molares de 750 g/mol a 5000 g/mol y la relación molar de tereftalato de etileno con respecto a poli(óxido de etileno)-tereftalato asciende a de 50:50 a 90:10, junto con una combinación de principios activos esenciales de la invención. Los polímeros que pueden desprender la suciedad son preferentemente solubles en agua, debiéndose entender por el término "soluble en agua" una solubilidad de al menos 0,01 g, preferentemente al menos 0,1 g del polímero por litro de agua a temperatura ambiente y pH 8. Preferentemente, los polímeros usados presentan con estas condiciones sin embargo una solubilidad de al menos 1 g por litro, en particular al menos 10 g por litro.

La preparación de agentes sólidos de acuerdo con la invención no ofrece ninguna dificultad y puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose eventualmente por separado más tarde enzimas y otras sustancias constitutivas posibles térmicamente sensibles, tal como por ejemplo agentes de blanqueo. Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención con densidad aparente elevada, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión.

Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención en forma de comprimidos, que pueden estar constituidos en una fase o varias fases, en un solo color o varios colores y en particular por una capa o por varias, en particular por dos capas, se procede preferentemente de modo que se mezclan entre sí todas las partes constituyentes (eventualmente en cada caso una capa) en una mezcladora y se prensa la mezcla por medio de prensas de comprimidos convencionales, por ejemplo prensas excéntricas o prensas de plataforma rotativa, con fuerzas de prensado en el intervalo de aproximadamente 50 a 100 kN, preferentemente con 60 a 70 kN. En particular en el caso de comprimidos de varias capas puede ser ventajoso cuando se prensa previamente al menos una capa. Esto se realiza preferentemente con fuerzas de prensado entre 5 y 20 kN, en particular con 10 a 15 kN. Así se obtienen sin problemas comprimidos resistentes a la rotura y sin embargo solubles de manera suficientemente rápida en condiciones de aplicación con resistencias a la rotura y al doblado de normalmente 100 a 200 N, preferentemente sin embargo por encima de 150 N. Preferentemente, un comprimido preparado de esta manera presenta un peso de 10 g a 50 g, en particular de 15 g a 40 g. La forma espacial de los comprimidos es discrecional y puede ser redonda, ovalada o cuadrada, siendo posibles también formas intermedias. Las esquinas y los bordes están ventajosamente redondeados. Los comprimidos redondos presentan preferentemente un diámetro de 30 mm a 40 mm. En particular el tamaño de los comprimidos cuadrados o configurados en forma de paralelepípedo, que se introducen predominantemente por medio del dispositivo de dosificación por ejemplo de la máquina lavavajillas, depende de la geometría y del volumen de este dispositivo de dosificación. Las formas de realización preferentes a modo de ejemplo presentan una base de (20 a 30 mm) x (34 a 40 mm), en particular de 26x36 mm o de 24x38 mm.

65

Las soluciones que contienen agentes de acuerdo con la invención líquidos o pastosos en forma de disolventes habituales, en particular agua se preparan por regla general mediante mezclado sencillo de las sustancias constitutivas, que pueden añadirse en sustancia o como solución en una mezcladora automática.

5 En una forma de realización preferente, un agente en el que se incorpora la combinación de principios activos que va a usarse de acuerdo con la invención, es líquido y contiene del 1 % en peso al 15 % en peso, en particular del 2 % en peso al 10 % en peso de tensioactivo no iónico, del 2 % en peso al 30 % en peso, en particular del 5 % en peso al 20 % en peso de tensioactivo aniónico sintético, hasta el 15 % en peso, en particular del 2 % en peso al 12,5 % en peso de jabón, del 0,5 % en peso al 5 % en peso, en particular del 1 % en peso al 4 % en peso de ayudante orgánico, en particular policarboxilato tal como citrato, hasta el 1,5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso de agentes formadores de complejo para metales pesados, tal como fosfonato y además de enzima, estabilizador de enzimas, colorante y/o aroma eventualmente contenidos agua y/o disolvente miscible en agua.

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

Ejemplos

25 Ejemplo 1: Agente de lavado

Tabla 1: Composiciones de agente de lavado (indicaciones en % en peso)

	A	B	C	D	E	F	G	H
bencenosulfonato de alquilo C9-13, sal de Na	9	10	6	6	5	15	15	9
alcohol graso C12-18, 7 OE	8	9	6	6	5	6	6	10
sulfato de alcohol graso C12-14 con 2 OE	-	-	8	8	10	2	2	5
ácido graso C12-18, sal de Na	4	3	3	-	4	2	-	7
ácido cítrico	2	3	3	3	2	2	2	3
hidróxido de sodio	3	3	2	2	3	3	3	4
ácido bórico	1	1	1	1	1	1	1	1
enzimas	+	+	+	+	+	+	+	+
perfume	1	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
propanodiol	-	-	-	-	-	5	5	-
etanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5
copolímero de PVA/ácido maleico	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
blanqueadores ópticos	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
agentes de enturbiamiento	0,2	-	-	-	-	-	-	-
ácido fosfónico, sal de Na	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
polietilenimina 1300, 45 OE	1	1	1	1	1	1	1	1
alcohol graso C12-14, 3 OE	1	1	1	1	1	1	1	1
agua	hasta 100							

30 Ejemplo 2: Ensayos de lavado

Se cargaron lavadoras domésticas (Miele® W 1514) con 3,5 kg de colada concomitante limpia así como con materiales textiles de prueba de algodón que se habían dotado de 108 suciedades estandarizadas distintas, entre las cuales la suciedad de leche con chocolate/hollín, y lastre de suciedad. Se dosificaron 66 ml del agente de lavado C mencionado en el ejemplo 1 y se lavó a 40 °C. Tras un secado tendido y calandrado de los materiales textiles de prueba se determinó su grado de blancura mediante espectrofotometría (Minolta® CR400). En la siguiente tabla 2 están indicados los totales de los grados de blancura (valores Y) de todas las 108 suciedades para el agente C, para un agente de lavado (V1) por lo demás compuesto igual sin la combinación de principios activos, para un agente de lavado (V2) por lo demás compuesto igual, que contenía solo la polietilenimina etoxilada y para un agente de lavado (V3) por lo demás compuesto igual, que contenía solo 3 veces el alcohol etoxilado, y para leche con chocolate/hollín únicamente la diferencia de los valores de remisión de C, V2 y V3 con respecto al agente V1 libre de principios activos en cada caso como valores promedio de 6 determinaciones.

Tabla 2: Resultados de lavado

	C	V1	V2	V3
108 suciedades	6822	6775	6795	6766
leche con chocolate/hollín	2,1	/	1,1	0,4

El agente de lavado con una combinación de principios activos que va a usarse de acuerdo con la invención mostró una potencia de lavado primaria claramente mejor que los agentes por lo demás compuestos igual con solo una parte constituyente de la combinación o sin ésta

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una combinación de poliaminas polialcoxiladas que pueden obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, con alcoholes C₈-C₁₈ alcoxilados con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 4, en agentes de lavado o de limpieza para el refuerzo de la fuerza de lavado o de limpieza primaria durante el lavado de materiales textiles o durante la limpieza de superficies duras frente a suciedades.
- 10 2. Uso de poliaminas polialcoxiladas que pueden obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, para el refuerzo de la fuerza de lavado o de limpieza primaria de agentes de lavado o de limpieza que contienen alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 4, durante el lavado de materiales textiles o durante la limpieza de superficies duras.
- 15 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en el caso de las suciedades se trata de aquellas preparaciones que contienen proteína.
- 20 4. Procedimiento para la eliminación de suciedades, en particular suciedades que contienen proteína o suciedades de preparaciones que contienen proteína, de materiales textiles o superficies duras, en el que se usan un agente de lavado o de limpieza y una combinación de poliaminas polialcoxiladas que pueden obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, con alcoholes C₈-C₁₈ alcoxilados con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 4, en la que la relación en peso de poliamina polialcoxilada con respecto al alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio de 1 a 5 se encuentra en el intervalo de 1:3 a 3:1.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la concentración de la poliamina polialcoxilada en el baño de lavado o de limpieza en particular acuoso asciende a de 1 mg/l a 500 mg/l, en particular a de 5 mg/l a 200 mg/l, y/o por que la concentración del alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5 asciende a de 1 mg/l a 500 mg/l, en particular a de 5 mg/l a 200 mg/l.
- 30 6. Agente de lavado o de limpieza que contiene una combinación de poliamina polialcoxilada que puede obtenerse mediante reacción de poliaminas con óxido de alquileo, con alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio en el intervalo de 1 a 5, en la que la relación en peso de poliamina polialcoxilada con respecto a alcohol C₈-C₁₈ alcoxilado con grado de alcoxilación promedio de 1 a 5 se encuentra en el intervalo de 1:3 a 3:1, en particular en cantidades del 0,3 % en peso al 20 % en peso.
- 35 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, procedimiento según la reivindicación 4 o 5, o agente según la reivindicación 6, caracterizado por que los átomos de N en la poliamina están separados uno de otro mediante grupos alquileo con 2 a 12 átomos de C, en particular de 2 a 6 átomos de C, no debiendo presentar todos los grupos alquileo el mismo número de átomos de C.
- 40 8. Uso, procedimiento o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la poliamina presenta una masa molar promedio en el intervalo de 500 g/mol a 50.000 g/mol, en particular de 550 g/mol a 5.000 g/mol y/o por que el número promedio de grupos alcoxi por función amino primaria y secundaria en la poliamina polialcoxilada asciende a de 1 a 100, en particular a de 5 a 70.
- 45 9. Uso, procedimiento o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el alcohol tiene como máximo 16 átomos de C, en particular de 12 a 14 átomos de C.
- 50 10. Uso, procedimiento o agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grado de alcoxilación del alcohol se encuentra en el intervalo de 2 a 4, en particular de 2 a 3,5.