

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 357**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2015 PCT/EP2015/077420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087259**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2015 E 15804348 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3227423**

54 Título: **Agente de lavado y de limpieza con principio activo polimérico**

30 Prioridad:

05.12.2014 DE 102014017962

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

08.03.2019

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HELLMUTH, HENDRIK;
LUNEAU, BENOIT;
BODE, NICOLE;
SCHULZ, ALEXANDER;
BUHL, ANDREAS;
AUST, SYLVIA;
WILLEMSSEN, YVONNE;
LASCHEWSKY, ANDRÉ;
WISCHERHOFF, ERIK y
PÄCH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 357 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 principio activo polimérico

- 5 La presente invención se refiere al uso de determinados polímeros que presentan unidades de sulfobetaina para reforzar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras, en particular frente a suciedades que contienen aceite y/o grasa, y a agentes de lavado y de limpieza que contienen tales polímeros.
- 10 Los agentes de lavado contienen, aparte de los ingredientes imprescindibles para el proceso de lavado, tales como tensioactivos y materiales adyuvantes, por norma general otros constituyentes que se pueden resumir bajo la expresión coadyuvantes de lavado y que comprenden así diferentes grupos de principios activos, tales como reguladores de espuma, inhibidores del agrisado, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo e inhibidores de la transferencia del color. A tales coadyuvantes pertenecen también sustancias cuya presencia intensifica el poder de lavado de tensioactivos sin que tengan que presentar, por norma general, ellas mismas un marcado comportamiento de tensioactivo. Lo mismo se aplica en este sentido también a agentes de limpieza para superficies duras. Tales sustancias se denominan con frecuencia intensificados del poder de lavado o, debido a su efecto particularmente marcado frente a suciedades basadas en aceite o grasa, "fat booster".
- 15
- 20 Por la solicitud internacional de patente WO 01/57171 A1 se conocen agentes de lavado o de enjuagado posterior que contienen, aparte de tensioactivo, copolímeros de monómeros aniónicos y catiónicos así como dado el caso adicionalmente monómeros no iónicos.
- 25 Por la solicitud internacional de patente WO 00/56849 A1 se conoce el efecto de conservación de color y forma de polímeros de carga catiónica al lavar materiales textiles.
- El efecto de lavado facilitado de copolímeros de bloques de monómeros etilénicamente insaturados y óxidos de alquileo, alquilenglicoles o éteres cíclicos se conoce por la solicitud internacional de patente WO 03/054044 A2.
- 30 La solicitud internacional de patente WO 03/066791 A1 describe polímeros asociados a superficies de sustrato que están compuestos en al menos el 1 % en moles de monómeros que contienen grupos amida.
- Sorprendentemente, se ha encontrado que los polímeros con unidades de sulfobetaina que se derivan de N,N-dialilamina tienen propiedades de intensificación del poder de lavado primario particularmente buenas.
- 35 Es objeto de la invención el uso de polímeros que se pueden obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras en particular frente a suciedades que contienen aceite y/o grasa.
- 40 Los polímeros esenciales para la invención se pueden obtener mediante copolimerización por radicales de N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonatos con N-vinil-2-pirrolidona, que se puede llevar a cabo mediante copolimerización por bloques o preferentemente estadística. Además de las unidades que proceden de los monómeros mencionados no presentan otras unidades, pudiendo estar presentes, debido a la preparación, en los extremos del polímero unidades procedentes del iniciador por radicales. Entre los grupos alquilo-C₁₋₁₂ en los N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonatos se prefiere el grupo metilo y el grupo etilo. Entre los grupos alquilo-C₁₋₄ en los N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonatos se prefiere el grupo etilo y el grupo propilo, estando unido el último preferentemente a C3 al átomo de nitrógeno y llevando en C1 el grupo sulfonato.
- 45
- 50 En la polimerización se emplean N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona preferentemente en relaciones de peso en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 50:50 a 20:80, de tal manera que en el polímero esencial para la invención están presentes las unidades procedentes de estos monómeros asimismo en las relaciones en peso mencionadas. El principio activo polimérico presenta preferentemente un peso molecular medio (aquí y en lo sucesivo en indicaciones de peso molecular medio: media en número) en el intervalo
- 55 de 1000 g/mol a 300000 g/mol, en particular de 2000 g/mol a 200000 g/mol.
- Cuando se introduce un polímero esencial para la invención junto con un alquilbencenosulfonato lineal en agua, se observa un aumento de la tensión superficial en la región de la concentración crítica de formación de micelas (de aproximadamente 0,1 g/l), un aumento de la tensión superficial en presencia del polímero en comparación con la misma concentración de tensioactivo en ausencia del polímero. Sin desear quedar ligado a esta teoría, esto permite la suposición de que en caso de presencia del polímero mediante formación de un agregado de tensioactivo-polímero con actividad de limpieza está presente más tensioactivo en la solución y, por lo tanto, menos tensioactivo en la superficie límite agua-aire y, por tanto, aumenta la tensión superficial. Por tanto, otro objeto de la invención es el uso de una combinación de polímero que se puede obtener de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona y alquilbencenosulfonato con grupos alquilo C₇₋₁₅ lineales, en particular grupos alquilo C₉₋₁₃ lineales, para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar
- 60
- 65

5 materiales textiles o al limpiar superficies duras en particular frente a suciedades que contienen aceite y/o grasa. Los
 10 alquilbencenosulfonatos poseen contracciones del grupo de los iones de metal alcalino y/o iones amonio,
 prefiriéndose iones sodio, potasio, NH_4^+ y/o $(\text{N}(\text{R}^1))_4^+$ con $\text{R}^1 =$ hidrógeno, alquilo C_{1-4} y/o hidroxialquilo C_{2-4} . En estas
 15 combinaciones, la relación de peso de alquilbencenosulfonato lineal con respecto a polímero esencial para la
 invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 20:1 a 1:1, en particular de 8:1 a 3:1. El empleo del
 principio activo usado de acuerdo con la invención conduce a una disolución significativamente mejor de suciedades
 en particular de grasa y productos cosméticos sobre superficies duras y sobre materiales textiles, también aquellos
 de algodón o con una parte de algodón, de lo que es el caso con el uso de compuestos conocidos hasta la fecha
 para este fin. Como alternativa se pueden ahorrar cantidades significativas de tensioactivos con una capacidad
 constante de desprendimiento de grasa. El uso de acuerdo con la invención se puede realizar en el marco de un
 proceso de lavado o de limpieza de tal modo que se añade el polímero esencial para la invención a un baño acuoso
 que contiene agente de lavado o de limpieza o al introducirse preferentemente como constituyente de un agente de
 lavado o de limpieza en el baño, encontrándose la concentración del principio activo en el baño preferentemente en
 el intervalo de 0,01 g/l a 0,5 g/l, en particular de 0,02 g/l a 0,2 g/l. Otro objeto de la invención es un procedimiento
 para eliminar suciedades en particular que contienen aceite y/o grasa de materiales textiles o superficies duras
 mediante la puesta en contacto del material textil o de la superficie dura con un baño acuoso, en el que se emplea
 un agente de lavado o de limpieza que contiene alquilbencenosulfonato con cadenas de alquilo C_{7-15} lineales y un
 principio activo polímero mencionado. Este procedimiento se puede llevar a cabo de forma manual o a máquina, por
 ejemplo, con ayuda de una lavadora doméstica o un lavaplatos. A este respecto es posible aplicar al mismo tiempo o
 sucesivamente el agente de lavado o de limpieza en particular líquido y el principio activo. La aplicación simultánea
 se puede llevar a cabo de forma particularmente ventajosa mediante el empleo de un agente que contiene el
 principio activo.

25 Por tanto, otro objeto de la invención es un agente de lavado o de limpieza que contiene alquilbencenosulfonato con
 grupos alquilo C_{7-15} lineales y un polímero que se puede obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil- C_{1-12} -
 amonio-N-alquil- C_{1-4} -sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona. Los agentes de lavado o de limpieza que contienen un principio
 activo que se va a usar de acuerdo con la invención o se usan junto con el mismo o se emplean en el procedimiento
 de acuerdo con la invención pueden contener todos los demás constituyentes habituales de tales agentes que no
 interaccionen de forma indeseada con el principio activo esencial para la invención. Preferentemente se incorpora un
 principio activo polimérico que se ha definido anteriormente en cantidades del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en
 particular del 0,5 % en peso al 2 % en peso en agentes de lavado o de limpieza.

35 Un agente que contiene un principio activo que se va a usar de acuerdo con la invención o que se usa junto con el
 mismo o que se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente tensioactivo
 aniónico sintético del tipo sulfato y/o sulfonato, en particular alquilbencenosulfonato, sulfato de alquilo graso, éter
 sulfato de alquilo graso, alquil- y/o dialquilsulfosuccinato, éster de ácido sulfograso y/o disales de ácido sulfograso,
 en particular en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso y de forma particularmente preferente
 del 5 % en peso al 15 % en peso. Preferentemente, el tensioactivo aniónico se selecciona de los
 alquilbencenosulfonatos, de los alquil- o alqueniilsulfatos y/o los alquil- o alquenietersulfatos, en los que el grupo
 alquilo o alqueniilo posee de 8 a 22, en particular de 12 a 18 átomos de C. En su caso no se trata habitualmente de
 sustancias individuales, sino de cortes o de mezclas. Entre estos se prefieren aquellos cuya proporción en
 compuestos con restos de cadena más larga en el intervalo de 16 a 18 átomos de C asciende a más del 20 % en
 peso. Es particularmente preferente la presencia de la combinación que se ha mencionado anteriormente de
 polímero esencial para la invención y alquilbencenosulfonato con grupos alquilo C_{7-15} lineales, en particular grupos
 alquilo C_{9-13} lineales en los agentes.

50 Otra forma de realización de tales agentes comprende la presencia de tensioactivo no iónico, seleccionado de
 alquilpoliglucósidos grasos, alquilpolialcoxilatos grasos, en particular etoxilatos y/ propoxilatos, polihidroxiamidas de
 ácido grasos y/o productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, alquilésteres de
 ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos, así como sus mezclas, en particular en una cantidad en el intervalo del
 2 % en peso al 25 % en peso.

55 A los tensioactivos no iónicos en cuestión pertenecen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos, de
 alcoholes saturados o de monoinsaturados a poliinsaturados lineales o de cadena ramificada con 10 a 22 átomos de
 C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C. El grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra a este respecto
 por norma general entre 1 y 20, preferentemente entre 3 y 10. 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. De
 acuerdo con esto son útiles los alcoxilatos, en particular los etoxilatos, de alcoholes primarios con restos lineales, en
 particular restos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. 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. También se tienen en consideración los
 productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de ésteres de alquilo de ácidos grasos así como
 polihidroxiamidas de ácidos grasos. Los denominados alquilpoliglucósidos adecuados para la incorporación 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 glicosa 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; 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 alquilo de grasa de coco, es decir mezclas con esencialmente $R^{12} =$ dodecilo y $R^{12} =$ tetradecilo.

El tensioactivo no iónico está contenido en agentes que contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención o que se emplean en el marco del uso de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 1 % en peso al 30 % en peso, en particular del 1 % en peso al 25 % en peso, encontrándose 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 menores de hasta el 5 % en peso.

Los agentes pueden contener, en lugar de esto o adicionalmente, otros tensioactivos, preferentemente tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato o sulfonato. Como tensioactivos aniónicos sintéticos particularmente adecuados para el empleo en tales agentes cabe mencionar, aparte de los alquilbencenosulfonatos ya mencionados, los alquil- y/o alqueniilsulfatos con 8 a 22 átomos de C que llevan un ion de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo como contracción. 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 alquil- y alqueniilsulfatos se pueden preparar de forma conocida mediante reacción del correspondiente componente de alcohol con un reactivo de sulfatación habitual, en particular trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y la posterior neutralización con bases de metal alcalino, amonio o amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo. Entre los tensioactivos que se pueden emplear del tipo sulfato se encuentran también los productos de alcoxilación sulfatados de los alcoholes mencionados, los denominados etersulfatos. Preferentemente, tales etersulfatos contienen de 2 a 30, en particular de 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados del tipo sulfonato pertenecen los α -sulfoésteres que se pueden obtener mediante reacción de ésteres de ácido graso 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 12 a 18 átomos de C, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de C, preferentemente 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos que se producen mediante saponificación formal de los mismos. Son tensioactivos aniónicos preferentes también las sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, que se denominan también alquilsulfosuccinatos o dialquilsulfosuccinatos, y los monoésteres o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso Cs a C₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferentes contienen un resto alcohol graso etoxilado que, considerado en sí mismo, representa un tensioactivo no iónico. A este respecto, a su vez se prefieren en particular sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución de homólogos estrechada.

Como otros ingredientes tensioactivos facultativos se consideran jabones, siendo adecuados jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico, así como los jabones derivados de mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiste o sebo. En particular se prefieren las mezclas de jabones que están compuestas por del 50 % en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ saturados y hasta 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 un principio activo usado de acuerdo con la invención pueden estar contenidas sin embargo mayores cantidades de jabón de, por norma general, hasta el 20 % en peso.

En caso deseado, los agentes pueden contener también tensioactivos de betaína y/o tensioactivos catiónicos que se emplean, en caso de que están presentes, preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 7 % en peso. Entre los mismos se prefieren en particular los esterquats discutidos más adelante.

Los agentes pueden contener en caso deseado agente de blanqueo a base de peróxígeno, en particular en cantidades en el intervalo del 5 % en peso al 70 % en peso, así como dado el caso activador de blanqueo, en particular en cantidades en el intervalo del 2 % en peso al 10 % en peso. Los agentes de blanqueo que se consideran son preferentemente los compuestos de peróxígeno usados por norma general en agentes de lavado, tales como ácidos percarboxílicos, por ejemplo, perácido dodecanodioico o ácido ftaloilaminoperoxicaproico,

peróxido de hidrógeno, perborato de metal alcalino, que puede estar presente como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persulfato, que están presentes por norma general como sales de metal alcalino, en particular como sales de sodio. Tales agentes de blanqueo están presentes en agentes de lavado que contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 25 % en peso, en particular de hasta el 15 % en peso y de forma particularmente preferente del 5 % en peso al 15 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente, empleándose en particular percarbonato. El componente presente de forma facultativa de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, en particular isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos, tales como sales de trimetilamonioacetnitrilo. Los activadores de blanqueo, para evitar la interacción con los compuestos de tipo per en el almacenamiento, de forma conocida se pueden haber granulado y/o revestido con sustancias de envuelta, prefiriéndose en particular tetracetilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños de grano acilados, en particular 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada y/o trialquilamonio acetnitrilo confeccionado en forma de partícula. En agentes de lavado, tales activadores de blanqueo están contenidos preferentemente en cantidades de hasta el 8 % en peso, en particular del 2 % en peso al 6 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

En otra forma de realización, el agente contiene adyuvante soluble en agua y/o insoluble en agua, seleccionado en particular de aluminosulfato de metal alcalino, sulfato de metal alcalino cristalino con un módulo superior a 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 adyuvante orgánico y/o inorgánico, soluble en agua y/o insoluble en agua. A las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pertenecen particularmente los de la clase de los ácidos policarboxílicos, especialmente ácido cítrico y ácidos sacáricos, así como de los ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, particularmente los policarboxilatos obtenibles mediante la oxidación de polisacáridos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de estos, que también pueden contener menores porcentajes de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico incorporadas por polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5000 g/mol y 200000 g/mol, la de los copolímeros entre 2000 g/mol y 200000 g/mol, preferentemente de 50000 g/mol a 120000 g/mol, en cada caso con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico particularmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50000 g/mol a 100000 g/mol. Son compuestos adecuados, aunque menos preferentes, de esta clase los copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con viniléteres, tales como vinilmetiléteres, vinilésteres, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua también pueden utilizarse terpolímeros que contienen como monómeros dos ácidos carboxílicos y/o sus sales así como, 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, siendo especialmente preferente ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso por alcohol vinílico y/o preferentemente un alcohol vinílico esterificado. Especialmente, son preferentes derivados de alcohol vinílico que representan un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo, de ácidos carboxílicos C₁-C₄, con alcohol vinílico. A este respecto, los terpolímeros preferentes contienen del 60 % en peso al 95 % en peso, en particular del 70 % en peso al 90 % en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, de forma particularmente preferente ácido acrílico y/o acrilato, y ácido maleico 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. A este respecto se prefieren muy en particular los terpolímeros en los que la relación de peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato a ácido maleico y/o maleato se encuentra entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y en particular entre 2:1 y 2,5:1. A este respecto, tanto las cantidades como las relaciones de peso se refieren a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal también puede ser un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo, preferentemente con un resto alquilo C₁-C₄, o un resto aromático que se deriva, preferentemente, de benceno o de derivados de benceno. A este respecto, los terpolímeros preferentes contienen del 40 % en peso al 60 % en peso, en particular del 45 al 55 % en peso de ácido (met)acrílico y/o de (met)acrilato, de forma particularmente preferente ácido acrílico y/o acrilato, del 10 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido metalilsulfónico y/o metalilsulfonato 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. A este respecto, este hidrato de carbono puede ser, por ejemplo, un mono-, di-, oligo- o polisacárido, prefiriéndose mono-, di- u oligosacáridos, se prefiere en particular sacarosa. Gracias al empleo del tercer monómero se incorporan probablemente puntos de rotura controlada en el polímero, que son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros presentan en general una masa molecular relativa entre 1000 g/mol y 200000 g/mol, preferentemente entre 2000 g/mol y 50000 g/mol y en particular entre 3000 g/mol y 10000 g/mol. Pueden emplearse, en particular para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones

acuosas del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos (poli)carboxílicos mencionados se emplean por norma general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales de metal alcalino.

5 Las sustancias adyuvantes 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 forma particularmente preferente del 1 % en peso al 5 % en peso. Cantidades cercanas al límite superior mencionado se utilizan preferentemente en agentes pastosos o líquidos, especialmente que contienen agua.

10 Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua y dispersables en agua se utilizan especialmente aluminosilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente de no más del 40 % en peso, y en agentes líquidos especialmente del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos cristalinos en calidad para agentes de lavado, en particular zeolita NaA y dado el caso NaX. Se usan cantidades próximas al límite superior mencionado, preferentemente en agentes sólidos, en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan especialmente partículas con un tamaño de grano mayor
15 μm . Su capacidad de unión a calcio se encuentra en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos de metal alcalino cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos. Los silicatos de metal alcalino que pueden aprovecharse como sustancias soporte en los agentes presentan preferentemente una relación molar de óxido de metal alcalino respecto a SiO_2 por debajo de 0,95, especialmente de 1:1,1 a 1:12, y pueden estar presentes en forma amorfa o cristalina. Silicatos de metal alcalino preferentes son los silicatos de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Los silicatos alcalinos amorfos de este tipo están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre Portil®. Aquellos con una proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,9 a 1:2,8 se añaden en el contexto de la preparación preferentemente como sólido y no en forma
20 de una solución. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos se utilizan preferentemente filossilicatos cristalinos de la Fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20, y 2, 3 o 4 son valores preferentes para x. Filossilicatos cristalinos, que se encuentran bajo esta fórmula general, se describen por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Filossilicatos cristalinos preferentes son aquellos en los que x en la Fórmula general mencionada adopta los valores 2 o 3. Especialmente, son preferentes tanto los β - como los δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O). También pueden utilizarse silicatos de metal alcalino cristalinos prácticamente anhidros producidos a partir de silicatos de metal alcalino amorfos de la fórmula general anteriormente mencionada, en la que x representa un número de 1,9 a 2,1, en agentes que contienen un principio activo que va a usarse de acuerdo con la invención. En otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención se utiliza un filossilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se utilizan en una forma de realización preferente adicional de agentes de lavado que contienen un principio activo usado 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 anhidra. En el caso de que como sustancia adyuvante adicional también esté presente aluminosilicato de metal alcalino, especialmente zeolita, el contenido en silicato de metal alcalino asciende preferentemente a del 1 % en peso al 15 % en peso y en particular a del 2 % en peso al 8% en peso, con respecto a la sustancia activa anhidra. La relación de peso de aluminosilicato respecto a silicato, en cada caso con respecto a las sustancias activas anhidras, asciende entonces preferentemente a de 4:1 a 10:1. En agentes que contienen silicatos de metal alcalino tanto amorfos como cristalinos, la relación de peso de silicato de metal alcalino amorfo respecto a silicato de metal alcalino cristalino asciende preferentemente a de 1:2 a 2:1 y especialmente a de 1:1 a 2:1.

50 Adicionalmente al adyuvante inorgánico mencionado pueden estar contenidas otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua en los agentes, que contienen un principio activo que se va a usar de acuerdo con la invención, que se usan junto con el mismo o que se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención. En este contexto son adecuados los carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino y sulfatos de metal alcalino así como sus mezclas. Tal material inorgánico adicional puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso.

55 Adicionalmente, los agentes pueden contener otros constituyentes habituales en agentes de lavado o de limpieza. A estos constituyentes facultativos pertenecen en particular enzimas, estabilizantes de enzimas, complejantes para metales pesados, por ejemplo, ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de espuma, por ejemplo organopolisiloxanos o parafinas, disolventes y blanqueadores ópticos, por ejemplo derivados de ácido estilbenodisulfónico. Preferentemente, en los agentes que contienen un principio activo usado 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 ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-tri-amino-s-triazinil)-estilben-2,2'-disulfónicos sustituidos, hasta el 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 2 % en peso de complejantes 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 a todo el agente.

Los disolventes que se pueden emplear en particular en agentes líquidos, aparte de agua, son preferentemente aquellos que son miscibles con agua. A estos pertenecen los alcoholes inferiores, por ejemplo etanol, propanol, isopropanol y los butanoles isoméricos, glicerina, glicoles inferiores, por ejemplo etilen- y propilenglicol y los éteres que se pueden derivar de las clases de compuestos mencionadas. En tales agentes líquidos, los principios activos usados de acuerdo con la invención por norma general están presentes de forma disuelta o en forma suspendida.

Las enzimas dado el caso presentes se seleccionan preferentemente del grupo que comprende proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa, pectinasa y mezclas de las mismas. En primera línea se considera la proteasa obtenida de microorganismos, tales como bacterias u hongos. Se puede obtener de forma conocida mediante procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados. Las proteasas están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®. La lipasa que se puede emplear se puede obtener por ejemplo de *Humicola lanuginosa*, de especies de *Bacillus*, de especies de *Pseudomonas*, de especies de *Fusarium*, de especies de *Rhizopus* o de especies de *Aspergillus*. Están disponibles en el mercado lipasas adecuadas, por ejemplo, con los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, lipasa Amano®, lipasa Toyo-Jozo®, lipasa Meito® y lipasa Diosynth®. Estas disponibles en el mercado amilasas adecuadas por ejemplo con el nombre Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® y Purafect® OxAm. La celulasa que se puede emplear puede ser una enzima que se puede obtener de bacterias u hongos, que presenta un óptimo de pH preferentemente en el intervalo de débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5. Tales celulasas están disponibles en el mercado con los nombres Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®. Se pueden obtener pectinasas adecuadas por ejemplo con el nombre Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® o Pectaway® de Novozymes, con el nombre Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, 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 presentes dado el caso en particular en agentes líquidos pertenecen aminoalcoholes, por ejemplo, mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos inferiores, ácido bórico, boratos de metal alcalino, combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, éster 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 ácido graso, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y sus mezclas que además pueden contener ácido silícico microfino, dado el caso silanizado o hidrofobizado de otro modo. Para el empleo en agentes en forma de partículas, tales inhibidores de espuma están unidos preferentemente a sustancias de soporte solubles en agua, granuladas.

A los polímeros con capacidad de desprendimiento de suciedad con actividad de poliéster como es sabido, que se pueden emplear adicionalmente a los principios activos esenciales para la invención, pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico o ácido tereftálico, dioles, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol y polidioles, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol. A los poliésteres con capacidad de desprender suciedad empleados preferentemente pertenecen aquellos compuestos que son accesibles de forma formal mediante esterificación de dos partes de monómeros, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y el segundo monómero un diol HO-(CHR¹¹-)_aOH, que puede estar presente también como diol polimérico H-(O-(CHR¹¹-)_a)_bOH. Allí, Ph se refiere a 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, en los poliésteres obtenibles a partir de los mismos están presentes tanto unidades de diol monoméricas -O-(CHR¹¹-)_aO- como unidades de diol poliméricas -O-(CHR¹¹-)_aO-. La proporción molar de unidades de diol monoméricas a unidades de diol poliméricas preferentemente es de 100:1 a 1:100, en particular 10:1 a 1:10. En las unidades de diol poliméricas, el grado de polimerización b preferentemente se encuentra en el intervalo de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o el peso molecular medio o el máximo de la distribución del peso molecular de poliésteres con capacidad de desprender suciedad preferentes se encuentra en el intervalo de 250 g/mol a 100000 g/mol, en particular de 500 g/mol a 50000 g/mol. El ácido en el que se basa el resto Ph se selecciona preferentemente de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Mientras que sus grupos ácido no sean parte de los enlaces éster en el polímero, preferentemente se encuentran en forma de sal, en particular de la sal de metal alcalino o de amonio. Entre las mismas se prefieren en particular las sales de sodio y potasio. En caso deseado, en lugar del monómero HOOC-Ph-COOH pueden estar contenidas partes reducidas, en particular no más del 10 % en moles en relación con la parte de Ph con el significado que se ha indicado anteriormente, de otros ácidos que presentan al menos dos grupos carboxilo en el poliéster con capacidad de desprender la suciedad. A estos pertenecen, por ejemplo, ácidos alquilen- y alquencilcarboxílicos, tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferentes HO-(CHR¹¹-)_aOH pertenecen aquellos en los que R¹¹ es hidrógeno y a es un número de 2 a 6 y aquellos en los que a presenta el valor 2 y R¹¹ se selecciona entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular de 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles que se han mencionado en último lugar se prefieren particularmente aquellos de la Fórmula HO-CH₂-CHR¹¹-OH en la que R¹¹

posee el significado que se ha mencionado anteriormente. Son ejemplos de componentes de diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos es particularmente preferente polietilenglicol con una masa molar media en el intervalo de 1000 g/mol a 6000 g/mol.

En caso deseado, estos poliésteres, compuestos tal como se ha descrito anteriormente, pueden estar también protegidos con un grupo terminal, considerándose como grupos terminales grupos alquilo con 1 a 22 átomos de C y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos terminales unidos a través de enlaces éster pueden tener como base ácidos alquil-, alqueni- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de C, en particular 5 a 18 átomos de C. A estos pertenecen ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecénico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselinico, ácido petroselinidico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido elosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúrico, ácido brasidínico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido benzoico que pueden llevar de 1 a 5 sustituyentes con un total de hasta 25 átomos de C, en particular de 1 a 12 átomos C, por ejemplo ácido *tert*-butilbenzoico. Los grupos terminales pueden estar basados también en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de C a los que pertenecen, por ejemplo ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, su producto de hidrogenación ácido hidroxiesteárico, así como ácido *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos, a su vez, pueden estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo y, por tanto, estar presentes varias veces en un grupo terminal. Preferentemente, la cantidad de las unidades de ácido hidroximonocarboxílico por grupo terminal, es decir, su grado de oligomerización, se encuentra en el intervalo de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una configuración preferente de la invención se usan polímeros de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno) en los que las unidades de polietilenglicol presentan pesos moleculares de 750 g/mol a 5000 g/mol y la proporción molar de tereftalato de etileno a tereftalato de poli(óxido de etileno) asciende a de 50:50 a 90:10, en combinación con un principio activo esencial para la invención.

Los polímeros con capacidad de desprendimiento de suciedad preferentemente son solubles en agua, habiéndose de entender por la expresión "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. Los polímeros empleados preferentemente en estas condiciones presentan 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 dificultades y puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose eventualmente por separado posteriormente enzimas y otros ingredientes térmicamente sensibles eventuales, tal como por ejemplo agentes de blanqueo. Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención con elevada densidad aparente, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presente una etapa de extrusión.

Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención en forma de pastillas, que pueden estar constituidas 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 de una capa, en una mezcladora y se prensa la mezcla por medio de prensas de pastillas 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 pastillas 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 pastillas 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, una pastilla producida de esta manera presenta un peso de 10 g a 50 g, en particular de 15 g a 40 g. La forma espacial de las pastillas es discrecional y puede ser redonda, ovalada o angulosa, siendo posibles también formas intermedias. Las esquinas y los bordes están ventajosamente redondeados. Las pastillas redondas presentan preferentemente un diámetro de 30 mm a 40 mm. En particular el tamaño de pastillas angulosas o configuradas en forma de ortoedro, 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.

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

En una forma de realización preferente, un agente en el que se incorpora el principio activo que se va a usar 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 adyuvante 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 complejante para metales pesados, tal como fosfonato y, además de enzima contenida dado el caso, estabilizante de enzima, colorante y/o fragancia, agua y/o disolvente miscible en agua.

5 En otra forma de realización preferente, un agente, en el que se incorpora el principio que se va a usar de acuerdo con la invención tiene 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 de metal 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 coadyuvante inorgánico, hasta el 10 % en peso, en particular del 2 % en peso al 8 % en peso de coadyuvante 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
10 tensioactivo no iónico y hasta el 25 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 25 % en peso de sales inorgánicas, en particular carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino.

Ejemplos

15 Ejemplo 1: preparación de poli(3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato-co-N-vinilpirrolidona)

a) Se pusieron 6,8 g de 3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato, 3,2 g de N-vinil-2-pirrolidona y 410 mg de azobis-[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] con 9,8 ml de agua y 4,2 ml de etanol en matraces Schlenk; se retiró oxígeno mediante un lavado de 30 minutos con nitrógeno. A continuación se agitó la mezcla de
20 reacción durante 24 h a 65 °C. El aislamiento del polímero V1 se realizó después de dilución con agua mediante liofilización.

b) Se pusieron 6,8 g de 3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato, 3,2 g de N-vinil-2-pirrolidona y 102 mg de azobis-[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] con 9,8 ml de agua y 4,2 ml de etanol en matraces Schlenk; se retiró oxígeno mediante un lavado de 30 minutos con nitrógeno. A continuación se agitó la mezcla de
25 reacción durante 24 h a 65 °C. El aislamiento del polímero V2 se realizó después de dilución con agua mediante liofilización.

c) Se pusieron 3,5 g de 3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato, 6,5 g de N-vinil-2-pirrolidona y 506 mg de azobis-[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] con 9,8 ml de agua y 4,2 ml de etanol en matraces Schlenk; se retiró oxígeno mediante un lavado de 30 minutos con nitrógeno. A continuación se agitó la mezcla de
30 reacción durante 24 h a 65 °C. El aislamiento del polímero V3 se realizó después de dilución con agua mediante liofilización.

d) Se pusieron 3,5 g de 3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato, 6,5 g de N-vinil-2-pirrolidona y 126 mg de azobis-[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] con 9,8 ml de agua y 4,2 ml de etanol en matraces Schlenk; se retiró oxígeno mediante un lavado de 30 minutos con nitrógeno. A continuación se agitó la mezcla de
35 reacción durante 24 h a 65 °C. El aislamiento del polímero V4 se realizó después de dilución con agua mediante liofilización.

40 Entre las variantes preparadas de este modo de poli(3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato-co-N-vinilpirrolidona) con las relaciones molares indicadas en la Tabla 1 de 3-(N,N-dialil-N-metil-amonio-)N-propan-1-sulfonato a N-vinil-2-pirrolidona, los polímeros V1 y V3 presentaron una menor masa molecular que los polímeros V2 y V4.

45

Polímero	Relación molar
V1	50:50
V2	50:50
V3	20:80
V4	20:80

Ejemplo 2:

Tabla 2: composiciones de agentes de lavado (indicaciones en % en peso)

	A	B	C	D	E	F	G	H
alquilbencenosulfonato C ₉₋₁₃ , sal de Na	9	10	6	7	5	15	15	9
alcohol graso C ₁₂₋₁₈ con 7 OE	8	9	6	7	5	6	11	10
sulfato de alcohol graso C ₁₂₋₁₄ con 2 OE	-	-	8	7	10	2	2	5
ácido graso C ₁₂₋₁₈ , sal de Na	4	3	3	3	4	2	4	7
ácido cítrico	2	3	3	2	2	2	2	3
hidróxido de sodio, 50 %	3	3	2	3	3	3	3	4
ácido bórico	1	1	1	1	1	1	1	1
enzima (amilasa, proteasa, celulasa)	+	+	+	+	+	+	+	+
perfume	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1
glicerina	3	2	2	2	2	-	-	2

	A	B	C	D	E	F	G	H
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	-	-	-	-	-
blanqueador óptico	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
ácido alquilaminofosfónico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
polímero esencial para la invención	2	2	2	2	2	2	2	2
agua	hasta 100							

Ejemplo 3: ensayos de lavado

5 Se lavaron materiales textiles de ensayo provistos de suciedades normalizadas (A: C-02, negro de humo/aceite de oliva; B: 10D, pigmento/sebo; C: C-03, leche chocolateada/negro de humo; D: 10WB, jugo de arándanos; E: 10BB, zumo de mora; disponible en Center for Testmaterials BV y wfk Cleaning Technology Institute e.V.) de algodón a 25 °C con el agente de lavado C indicado en el Ejemplo 2 con, en cada caso, un polímero V1 a V4 preparado en el Ejemplo 1 con una dosificación del agente de lavado de, en cada caso, 4,2 g/l durante 1 hora. Después del lavado con agua y el secado mediante tendido de los materiales textiles de ensayo se determinó su grado de blancura mediante espectrofometría (Minolta® CR400-1). En la siguiente Tabla 3 están indicadas las diferencias de los valores de remisión (en cada caso en %) con respecto al mismo empleo del agente de lavado por lo demás de la misma composición sin los principios activos mencionados como valores medios de 5 determinaciones.

Tabla 3: resultados de lavado (diferencia de remisión)

suciedad/polímero	V1	V2	V3	V4
A	1,2	5,1	2,6	0,2
B	n.d.	2,3	2,4	3,3
C	2,2	2,0	3,1	2,8
D	n.d.	n.d.	2,9	2,9
E	n.d.	n.d.	2,2	2,5
n.d.: no determinado				

15 Los agentes de lavado con los principios activos que se van a usar de acuerdo con la invención mostraron un rendimiento de lavado primario claramente mejor que un agente de composición por lo demás igual, en el que faltan los mismos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de polímeros que se pueden obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras frente a a suciedades.
- 10 2. Uso de una combinación de polímero que se puede obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona con alquilbencenosulfonato con grupos alquilo C₇₋₁₅ lineales para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras frente a suciedades.
- 15 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la relación de peso de alquilbencenosulfonato lineal con respecto a polímero se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:1, en particular de 8:1 a 3:1.
- 20 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso de las suciedades se trata de suciedades que contienen aceite y/o grasa.
- 25 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se añade el polímero a un baño acuoso que contiene agente de lavado o de limpieza o se introduce como constituyente de un agente de lavado o de limpieza en el baño, encontrándose la concentración de polímero en el baño en el intervalo de 0,01 g/l a 0,5 g/l, en particular de 0,02 g/l a 0,2 g/l.
- 30 6. Procedimiento para eliminar suciedades que contienen en particular aceite y/o grasa de materiales textiles o superficies duras mediante la puesta en contacto del material textil o de la superficie dura con un baño acuoso, en el que se emplea un agente de lavado o de limpieza que contiene alquilbencenosulfonato con grupos alquilo C₇₋₁₅ lineales y un polímero que se puede obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona.
- 35 7. Agente de lavado o de limpieza que contiene alquilbencenosulfonato con grupos alquilo C₇₋₁₅ lineales y un polímero que se puede obtener a partir de los monómeros N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y N-vinil-2-pirrolidona.
- 40 8. Agente de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que contiene del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en particular del 0,5 % en peso al 2 % en peso del polímero.
9. Uso, procedimiento o agente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el polímero están presentes las unidades procedentes del monómero N,N-dialil-N-alquil-C₁₋₁₂-amonio-N-alquil-C₁₋₄-sulfonato y las procedentes del monómero N-vinil-2-pirrolidona en relaciones de peso en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 50:50 a 20:80.
10. Uso, procedimiento o agente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero presenta un peso molecular medio en el intervalo de 1000 g/mol a 300000 g/mol, en particular de 2000 g/mol a 200000 g/mol.