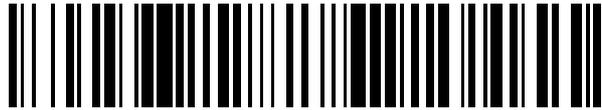


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 118**

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/EP2015/077418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2015 E 15798139 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3227421**

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

30 Prioridad:

05.12.2014 DE 102014017964

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

14.03.2019

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;
WILLEMSSEN, YVONNE;
LASCHEWSKY, ANDRÉ;
WISCHERHOFF, ERIK y
PÄCH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

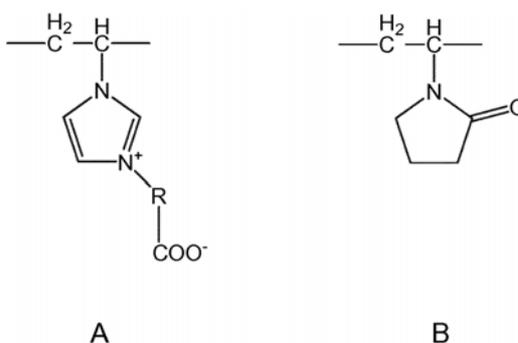
ES 2 704 118 T3

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 betaína 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 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.
- 20 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.
- 25 El efecto de lavado facilitado de copolímeros de bloques de monómeros etilénicamente insaturados y óxidos de alquileno, 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 betaína que se derivan de vinilimidazol tienen propiedades de intensificación del poder de lavado primario particularmente buenas.
- 35 El objeto de la invención es el uso de polímeros de las unidades A y B,



- 40 en las que R se refiere a un resto hidrocarburo de dos enlaces con 1 a 6, en particular 1 a 3 átomos de carbono 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.
- 45 Los polímeros esenciales para la invención se pueden obtener mediante copolimerización por radicales de 1-vinilimidazol con N-vinil-2-pirrolidona, que se puede llevar a cabo mediante copolimerización por bloques o preferentemente estadística, y la posterior reacción del copolímero que se ha obtenido de este modo con ácidos haloalcanoicos, tales como, por ejemplo, ácido clorofórmico, o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo ácido acrílico o ácido metacrílico. Aparte de las unidades A y B no presentan otras unidades, pudiendo estar contenidos, debido a la preparación, en todo caso en una cantidad de orden menor grupos
- 50 vinilimidazol no cuaternizados y pudiendo estar presentes en los extremos del polímero unidades procedentes del iniciador por radicales. La proporción de grupos vinilimidazol no cuaternizados, con respecto a la suma de grupos vinilimidazol cuaternizados y grupos vinilimidazol no cuaternizados en el polímero, asciende preferentemente a menos del 20 % en moles.

En el polímero esencial para la invención, las unidades A y B están presentes preferentemente en relaciones molares en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 50:50 a 80:20 y de forma particularmente preferente de aproximadamente 75:25. 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 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 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 polímeros de las unidades A y B mencionadas 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 materiales textiles o al limpiar superficies duras en particular frente a suciedades que contienen aceite y/o grasa. Los alquilbencenosulfonatos poseen contracciones del grupo de los iones de metal alcalino y/o iones amonio, prefiriéndose iones sodio, potasio, NH₄⁺ y/o (N(R¹))₄⁺ con R¹ = hidrógeno, alquilo C₁₋₄ y/o hidroxialquilo C₂₋₄. En estas 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 y un principio activo polimérico 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.

Por tanto, otro objeto de la invención es un agente de lavado o de limpieza que contiene un polímero de las unidades A y B mencionadas.

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.

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 alquenisulfatos y/o los alquil- o alquenietersulfatos, en los que el grupo alquilo o alquenido 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 C₉₋₁₃ lineales en los agentes.

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.

5 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
10 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
15 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 alquilpoliglicósidos 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 alquenido con 8 a 22 átomos de C, G significa una unidad de glicosa y n significa un número entre 1 y 10.

20 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
25 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 alquenido 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.
30

35 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.
40

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-
45 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 C_8 a C_{18} 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.
50
55
60
65

- 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 peroxígeno, 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 peroxígeno usados por norma general en agentes de lavado, tales como ácidos percarboxílicos, por ejemplo, perácido dodecanodioico o ácido ftaloilaminoperoxycaproico, peróxido de hidrógeno, perborato de metal alcalino, que puede estar presente como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, 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 trimetilamonioacetoniitrilo. 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 medios de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada y/o triaquilamonio acetoniitrilo 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 aluminosilicato de metal alcalino, silicato 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.

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.

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 que 30 µm, y constan, preferentemente en al menos el 80 % en peso, de partículas con un tamaño menor que 10 µm. Su capacidad de unión a calcio se encuentra 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 SiO₂ 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 Na₂O:SiO₂ 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 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 estar presentes en solitario o mezclados con silicatos amorfos se utilizan preferentemente filossilicatos cristalinos de la 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 2, 3 o 4 son valores preferentes para x.

Filosilicatos 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 (Na₂Si₂O₅·y H₂O). 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.

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.

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)-etilben-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 adipico, 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

5 unidades de diol monoméricas $-O-(CHR^{11})_aO-$ como unidades de diol poliméricas $-O-(CHR^{11})_aO-$. 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 alquenilendicarboxílicos, tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferentes $HO-(CHR^{11})_aOH$ pertenecen aquellos en los que R^{11} es hidrógeno y a es un número de 2 a 6 y aquellos en los que a presenta el valor 2 y R^{11} se selecciona entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 a 10, en particular de 1 a 3 átomos de C. Entre los dioles que se han mencionado en último lugar se prefieren particularmente aquellos de la Fórmula $HO-CH_2-CHR^{11}-OH$ en la que R^{11} posee el significado que se ha mencionado anteriormente. Son ejemplos de componentes de diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos es particularmente preferente polietilenglicol con una masa molar media en el intervalo de 1000 g/mol a 6000 g/mol.

25 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-, alquenil- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de C, en particular 5 a 18 átomos de C. A estos pertenecen ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecénico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petroselínico, ácido petroselaidínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidínico, ácido linolénico, ácido elosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, 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 *terc*-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 hidroxisteárico, así como ácido *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos, a su vez, pueden estar unidos entre sí a través de su grupo hidroxilo y su grupo carboxilo y, 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.

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 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

Ejemplo 1: preparación de poli(N-vinil-2-pirrolidon-co-1-vinil-3-(1-carboximetil)-imidazolio betaína)

Se purificaron mediante destilación al vacío N-vinil-2-pirrolidona y 1-vinilimidazol antes del uso (N-vinil-2-pirrolidona: 3-4 mbar, 100 °C baño de aceite, 77-83 °C temperatura de cabeza, aparato destilador con camisa de vacío; 1-vinilimidazol: 12 mbar, 90 °C baño de aceite, 70 °C temperatura de cabeza, aparato destilador con camisa de vacío). La cantidad indicada en la Tabla 1 de 1-vinilimidazol, la cantidad indicada en la Tabla 1 de N-vinil-2-pirrolidona y 250 ml de metanol se pesaron en un matraz Schlenk de 500 ml y se lavaron durante 25 minutos con nitrógeno.

Después se añadieron a las preparaciones previstas para la preparación de polímeros de bajo peso molecular V1 y V3 a las preparaciones previstas para la preparación de polímeros de mayor peso molecular V2 y V4 15 mg de azobisisobutironitrilo y se lavó durante otros 25 minutos con nitrógeno, a continuación, se agitaron las preparaciones durante 48 h a 60 °C. A las preparaciones previstas para la preparación de polímeros de mayor peso molecular V2 y V4 se añadió de nuevo después de este tiempo y una vez más después de un total de 72 horas la misma cantidad de azobisisobutironitrilo, se lavaron en cada caso de nuevo con nitrógeno y la polimerización se continuó a 60 °C hasta un periodo de tiempo total de 96 horas.

Después de la retirada del disolvente en el rotavapor se disolvió el residuo en agua y a continuación se liofilizó.

Los productos intermedios poliméricos obtenidos de este modo se disolvieron en 80 ml de dimetilacetamida a 75 °C, se añadieron 10 ml de éster de *terc*-butilo de ácido bromoacético y se agitó la mezcla de reacción a 75 °C durante 48 h. Después se aspiró el precipitado producido mediante adición de 600 ml de éter de dietilo con una frita de Schlenk con nitrógeno, se lavó varias veces con en cada caso 100 ml de éter de dietilo y se secó en una corriente de nitrógeno.

Para la retirada de los grupos protectores de *terc*-butilo se mezcló el producto intermedio obtenido de este modo con 30 ml de ácido trifluoroacético y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de la condensación del ácido trifluoroacético se disolvieron los polímeros en agua y se aislaron mediante liofilización.

Se sintetizaron las siguientes variantes de poli(N-vinil-2-pirrolidon-co-1-vinil-3-(1-carboximetil)-imidazolio betaínas) con las masas moleculares medias y relaciones molares indicadas en la Tabla 1 para los polímeros producidos de imidazolio betaína a vinilpirrolidona del siguiente modo:

Polímero	Cantidad de 1-vinilimidazol	Cantidad de N-vinil-2-pirrolidona	Masa molar	Relación molar
V1	36 g	14 g	5000 g/mol	50:50
V2	36 g	14 g	50000 g/mol	50:50
V3	11 g	39 g	5000 g/mol	75:25
V4	11 g	39 g	50000 g/mol	75:25

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
enzimas (amilasa, proteasa, celulasa)	+	+	+	+	+	+	+	+
perfume	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1
glicerina	3	2	2	2	2	-	-	2
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							

5

Ejemplo 3: ensayos de lavado

Se lavaron materiales textiles de ensayo provistos de suciedades normalizadas (A: C-S-46b, aceite de freír usado, B: C-01, negro de humo/aceite mineral; C: C-03, leche chocolateada/negro de humo; todos disponibles en Center for Testmaterials BV) 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 espectrofotometría (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 polímero esencial para la invención como valores medios de 5 determinaciones.

10

15

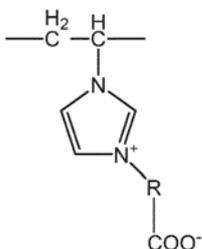
Tabla 3: resultados de lavado (diferencia de remisión)

Suciedad/polímero	V1	V2	V3	V4
A	1,2	n.d.	3,3	2,2
B	1,0	0,8	2,3	0,6
C	2,3	1,8	2,3	1,5
n.d.: no determinado				

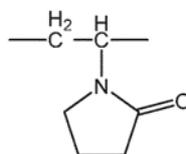
20 Los agentes de lavado con los principios activos que se van a usar de acuerdo con la invención mostraron un rendimiento de lavado primario claramente mejor que un agente de composición por lo demás igual, en el que faltan los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros de las unidades A y B,



A



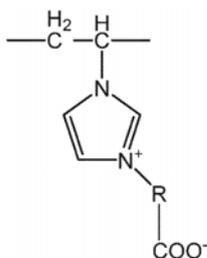
B

5

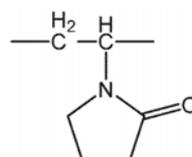
en las que R se refiere a un resto hidrocarburo de dos enlaces con 1 a 6, en particular 1 a 3 átomos de carbono para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras frente a suciedades.

10

2. Uso de una combinación de polímeros de las unidades A y B,



A



B

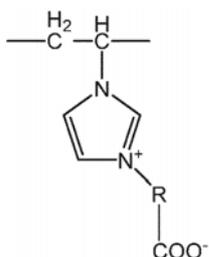
15 en las que R se refiere a un resto hidrocarburo de dos enlaces con 1 a 6, en particular 1 a 3 átomos de carbono, y alquilbencenosulfato con grupos alquilo C₇₋₁₅ lineales para intensificar el poder de lavado primario de agentes de lavado o de limpieza al lavar materiales textiles o al limpiar superficies duras frente a suciedades.

20 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la relación de peso de alquilbencenosulfonato lineal a polímero de las unidades A y B se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:1, en particular de 8:1 a 3:1.

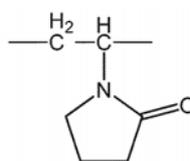
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso de las suciedades se trata de suciedades que contienen aceite y/o grasa.

25 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones a 1 a 4, caracterizado por que se añade el polímero de las unidades A y B 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 de las unidades A y B 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 y/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 y un polímero de las unidades A y B,



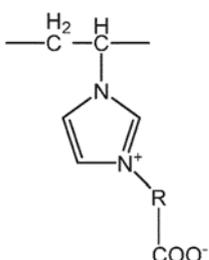
A



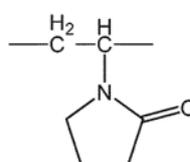
B

en donde R se refiere a un resto hidrocarburo de dos enlaces con 1 a 6, en particular de 1 a 3 átomos de carbono.

- 5 7. Agente de lavado o de limpieza, que contiene un polímero de las unidades A y B,



A



B

en donde R se refiere a un resto hidrocarburo de dos enlaces con 1 a 6, en particular de 1 a 3 átomos de carbono.

- 10 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 de polímero de las unidades A y B.
- 15 9. Uso, procedimiento o agente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el polímero las unidades A y B están presentes en relaciones molares en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 50:50 a 80:20.
- 20 10. Uso, procedimiento o agente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero de las unidades A y B 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.