

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 951**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014 PCT/EP2014/060697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014 E 14727784 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3004312**

54 Título: **Principios activos poliméricos que tienen grupos sulfonato que mejoran la fuerza primaria de lavado**

30 Prioridad:

05.06.2013 FR 1355178

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

17.07.2019

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LUNEAU, BENOIT;
VOCKENROTH, INGA KERSTIN;
PLATH, NICOLE;
TRAN, QUANG NGOC;
PHAN, TRANG;
GIGMES, DIDIER y
BERTIN, DENIS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 719 951 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

Principios activos poliméricos que tienen grupos sulfonato que mejoran la fuerza primaria de lavado

5 La presente invención se refiere al uso de determinados polímeros que tienen grupo sulfonato, para reforzar la fuerza primaria de lavado de detergentes o agentes de limpieza, en el lavado de textiles o en la limpieza de superficies duras, respecto en particular a suciedades que pueden ser blanqueadas o son sensibles a las enzimas, y detergentes y agentes de limpieza, que contienen tales polímeros.

10 Por regla general los detergentes contienen, aparte de los ingredientes indispensables para el proceso de lavado, como tensioactivos y agentes auxiliares de lavado, otros componentes que pueden ser agrupados bajo el concepto de agentes auxiliares de lavado y comprenden los diferentes grupos de principios activos, como reguladores de espuma, inhibidores de agrisamiento, blanqueadores, activadores de blanqueo e inhibidores de transferencia de color. A tales sustancias auxiliares pertenecen también sustancias cuya presencia fortalece la fuerza de lavado de tensioactivos, sin que por regla general tengan que exhibir en sí mismas un comportamiento pronunciadamente tensioactivo. Lo mismo es válido de manera análoga también para agentes de limpieza para superficies duras. Tales sustancias son denominadas frecuentemente como agentes de refuerzo de la fuerza de lavado.

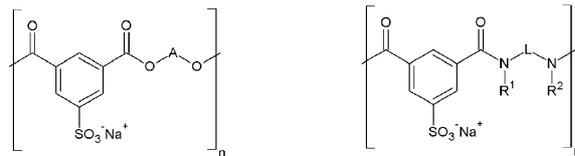
20 Lin, L.-H., Chiang, C.-Y., Liu, H.-J., Chen, K.-M.; J. Appl. Pol. Sci., 2002, 86, 2727-2731 describen colores en dispersión con poliésteres solubles en agua de polietilenglicol y ácido sulfoisoftálico.

25 A partir del documento internacional WO 02/18474 A1 se conocen oligoésteres capaces de fluir, anfífilos y no iónicos, que son obtenibles mediante reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos con uno o varios compuestos de poliol con por lo menos 3 grupos OH y uno o varios productos solubles en agua de adición de óxido de alquileo de uno o varios óxidos de alquileo C₂ a C₄ sobre un alcohol C₁ a C₆ y dado el caso uno o varios compuestos de diol, que son adecuados como se describe allí para el uso en formulaciones de limpiador para la limpieza de superficies duras, en detergentes de lavado pesado, detergentes suaves, detergentes para color, detergentes para cortinas, agentes de enjuague para lavado blando, limpiadores de alfombras y agentes de impregnación así como en agentes para el tratamiento del cabello.

30 El documento DE 10 2005 061 058 A1 divulga poliésteres de ácido tereftálico, ácido sulfoisoftálico y dado el caso alquilenglicoles oligoméricos con grupos terminales no iónicos, que pueden ser usados como los denominados componentes de liberación de suciedad en detergentes y agentes de limpieza.

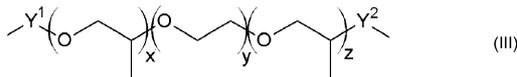
35 De manera sorprendente se encontró que determinados poliésteres o poliamidas que tienen grupos sulfonato tienen propiedades que refuerzan particularmente bien la fuerza primaria de lavado.

Es objetivo de la invención el uso de polímeros de unidades de las fórmulas generales (I) o (II)



40 en las cuales, independientemente uno de otro, A representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 12, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono,

45 L representa A o un grupo de la fórmula general (III),



50 en la cual Y¹ representa un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono,

Y² representa un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono,

55 x y z representan números de 0 a 8, en los que la suma de x + z está en el intervalo de 0 a 8,0,

y representa un número en el intervalo de 2,0 a 40,0,

R¹ representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R² representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

5 n representa un número en el intervalo de 2 a 20,

para el refuerzo de la fuerza primaria de lavado de detergentes o agentes de limpieza, en el lavado de textiles o en la limpieza de superficies duras, respecto en particular a suciedades que pueden ser blanqueadas o sensibles a las enzimas.

10 Los polímeros de las fórmulas generales (I) y (II) pueden ser obtenidos mediante reacción de ácido 5-sulfoisoftálico o sus derivados de ésteres de alquilo como por ejemplo sal de Na de dimetil-5-sulfoisoftalato con un diol o una diamina. Aparte de las unidades de las fórmulas generales (I) o (II), en los polímeros no están presentes otras unidades; dependiendo de la preparación, pueden exhibir grupos terminales en forma de unidades de alquiléster, grupos OH o grupos NR¹H.

15 Los principios activos poliméricos exhiben preferiblemente un promedio de peso molecular (aquí y en lo sucesivo para datos de promedio de peso molecular: promedio aritmético) en el intervalo de 500 g/mol a 100.000 g/mol, en particular de 1.000 g/mol a 40.000 g/mol.

20 El polímero muestra interacciones con tensioactivos aniónicos como en particular alquilbencenosulfonatos lineales, que pueden ser atribuibles a la formación de un agregado de tensioactivo-polímero. El efecto puede ser detectado mediante una medición de la tensión superficial, en el que la tensión superficial es elevada por la presencia del polímero. Esta elevación puede basarse en que en la solución se forma un agregado con actividad limpiadora y por ello está presente menos tensioactivo en la interfaz.

25 Para la determinación del parámetro X_{ag} de agregación se mide la tensión superficial y de una solución acuosa de 0,12 g/l de alquil C₁₀₋₁₃ bencenosulfonato lineal, como es obtenible por ejemplo bajo el nombre comercial Disponil® LDBS 55 o Marlon® A360, en ausencia y presencia de 0,2g/l del polímero y se sustrae el valor en ausencia del polímero del valor en presencia del polímero:

$$X_{ag} = \gamma_1 (\text{Tensioactivo} + \text{Polímero}) - \gamma_2 (\text{Tensioactivo})$$

35 Al respecto, la medición de la tensión superficial puede ser hecha por medio del método de anillo de Du-Noüy, por ejemplo usando un tensiómetro de anillo/placas TE3 de la compañía Lauda (Lauda-Königshofen). Para ello se sumerge un anillo por ejemplo de metal, el cual está fijo a un medidor de fuerza de torsión, en una solución de tensioactivo-polímero, de modo que el anillo se encuentra bajo la superficie de la solución. El anillo es entonces halado lentamente desde la solución y con el medidor de fuerza de torsión se mide la fuerza que es ejercida sobre el anillo de medición, justamente antes de que se rasgue la película de líquido. La tensión superficial puede ser calculada con el conocimiento del diámetro del anillo y la fuerza de rasgado.

40 Las mediciones son hechas en cada caso a 25°C ajustando las soluciones de medición a pH 8,5. Si ocurre interacción del polímero con el tensioactivo, se presenta un parámetro X_{ag} de agregación > 1 mN/m, preferiblemente X_{ag} > 4 mN/m y en particular en el intervalo de 5 mN/m a 8 mN/m. En todos los aspectos de la presente invención, se prefiere un polímero con un parámetro de agregación en estos intervalos.

45 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para eliminar en particular suciedades que pueden ser blanqueadas o son sensibles a las enzimas, de textiles o de superficies duras, en el cual se usa un detergente o agente de limpieza y un principio activo polimérico mencionado. Este procedimiento puede ser realizado de manera manual o automática, por ejemplo con ayuda de una lavadora doméstica o lavadora de vajillas. Al respecto, es posible aplicar simultánea o sucesivamente en particular el agente líquido y el principio activo. La aplicación simultánea es ejecutada de modo particularmente ventajoso mediante el uso de un agente que contiene el principio activo. Se entienden por suciedades que pueden ser blanqueadas o sensibles a las enzimas, aquellas que pueden ser eliminadas usualmente por lo menos parcialmente con agentes blanqueadores o con ayuda de enzimas.

50 Deberían entenderse por suciedades que pueden ser blanqueadas, aquellas que son coloreadas y son eliminadas notablemente después del lavado en presencia de un agente blanqueador de peróxido y dado el caso un activador de blanqueo o exhiben al menos un matiz de color más claro que después del lavado sin el agente blanqueador de peróxido y dado el caso del activador de blanqueo. Las suciedades que pueden ser blanqueadas contienen comúnmente sustancias que pueden formar polímeros, en particular colorantes, en los que los colorantes son preferiblemente colorantes polifenólicos, en particular son flavonoides, sobre todo son antocianidinas o antocianos u oligómeros de estos compuestos. Aparte de la eliminación de las suciedades con colores verde, amarillo, rojo o azul, entran en consideración también las suciedades con colores intermedios, en particular violeta, lila, marrón, púrpura o

rosa, y también las suciedades que exhiben un matiz verde, amarillo, roja, violeta, lila, marrón, púrpura, rosa o azul, sin consistir esencialmente de manera completa en estos colores. Los colores mencionados pueden ser en particular también en cada caso claros u oscuros. Se trata aquí preferiblemente de suciedades, en particular de manchas de pasto, frutas o verduras, en particular también de suciedades por productos alimenticios, como por ejemplo especias, salsas, chutneys, curries, purés y mermeladas, o bebidas, como por ejemplo café, té, vino o jugos, que contienen los correspondientes colores verde, amarillo, rojo, violeta, lila, marrón, púrpura, rosa y/o azul.

Deberían entenderse por las suciedades sensibles a las enzimas, aquellas que después del lavado en presencia de enzimas son eliminadas fuertemente o, cuando están coloreadas, después del lavado exhiben un matiz más claro que después del lavado sin la enzima. Preferiblemente son suciedades que contienen proteína, que contienen polisacáridos y/o que contienen grasa, como por ejemplo huevo, sangre, almidón, mananos, pasto o dulces.

El uso de los principios activos usados de acuerdo con la invención conduce a una disolución significativamente mejor de suciedades que en particular pueden ser blanqueadas o son sensibles a las enzimas, sobre superficies duras y sobre textiles, también aquellas de algodón o con una fracción de algodón, comparada con la disolución cuando es el caso de uso de compuestos conocidos hasta ahora para este propósito. De modo alternativo, pueden ahorrarse cantidades importantes de tensioactivo, para un poder constante de disolución de la suciedad.

El uso de acuerdo con la invención puede ocurrir en el marco de un proceso de lavado o limpieza, de modo que se añade el principio activo a un licor que contiene detergente o agente de limpieza o preferiblemente se incorpora en el licor el principio activo como componente de un detergente o agente de limpieza, en el que la concentración de polímero en el licor está preferiblemente 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.

Por ello, otro objetivo de la invención es un detergente o agente de limpieza, que contiene un polímero de unidades de las fórmulas generales (I) o (II).

Los detergentes o agentes de limpieza, que contienen un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención o son usados conjuntamente con este o son usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden contener todos los otros componentes comunes de tales agentes, que no interactúan de manera indeseada con el principio activo de acuerdo con la invención. Preferiblemente se incorpora un principio activo definido anteriormente, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 5 % en peso en detergente o agente de limpieza.

De modo sorprendente se encontró que tales principios activos influyen positivamente en la acción de determinados otros ingredientes de detergentes y agentes de limpieza y que, de manera inversa, se fortalece aun adicionalmente la acción del principio activo, mediante determinados otros ingredientes. Estos efectos ocurren en particular para agentes blanqueadores, para principios activos enzimáticos, en particular proteasas y lipasas, para agentes auxiliares de lavado solubles en agua, orgánicos y/o inorgánicos, en particular a base de carbohidratos oxidados o policarboxilatos poliméricos y para tensioactivos sintéticos aniónicos del tipo sulfato y sulfonato, por lo cual se prefiere el uso de por lo menos uno de los otros ingredientes mencionados junto con el principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención.

Un agente que contiene un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención o que es usado junto con este o se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención, puede contener preferiblemente agente blanqueador a base de peroxígeno, en particular en cantidades en el intervalo de 5 % en peso a 70 % en peso, así como dado el caso activador de blanqueo, en particular en cantidades en el intervalo de 2 % en peso a 10 % en peso. Los agentes blanqueadores que entran en consideración son preferiblemente los compuestos de peroxígeno usados por regla general en detergentes, como ácidos percarbónicos, por ejemplo dodecanodiperácido o ácido ftaloilaminoperoxicaiprónico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, que puede estar presente como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, que están presentes por regla general como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio. Tales agentes blanqueadores están presentes en detergentes que contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención, preferiblemente en cantidades de hasta 25 % en peso, en particular hasta 15 % en peso y de modo particular preferiblemente de 5 % en peso a 15 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del agente, en los que se usa en particular percarbonato. Los componentes de los activadores de blanqueo presentes de modo facultativo comprenden los compuestos de N- u O-acilo usados corrientemente, por ejemplo alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoinas N-aciladas, triazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, ésteres de ácidos carboxílicos, en particular isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados acilados de azúcar, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados catiónicos de nitrilo como sales de trimetilamonioacetónitrilo. Para evitar la interacción con los percompuestos en el almacenamiento, los activadores de blanqueo pueden haber sido recubiertos de manera conocida con sustancias de envoltura y/o haber sido granulados, en lo cual se prefiere de modo particular tetraacetilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con promedio de tamaño de grano de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o triaquilamonioacetónitrilo confeccionado en forma de partículas. En detergentes tales activadores de blanqueo están presentes

preferiblemente en cantidades de hasta 8 % en peso, en particular de 2 % en peso a 6 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del agente.

5 En una forma preferida de realización, un agente usado de acuerdo con la invención o en el marco del uso de acuerdo con la invención, contiene tensioactivo aniónico sintético del tipo sulfato y/o sulfonato, en particular alquilbencenosulfonato, alquilsulfato graso, alquiletersulfato graso, alquil- y/o dialquilsulfosuccinato, ésteres de ácidos sulfograsos y/o disales de ácidos sulfograsos, en particular en una cantidad en el intervalo de 2 % en peso a 25 % en peso. Preferiblemente el tensioactivo aniónico es elegido de entre los alquilbencenosulfonatos, los alquil- o alquenilsulfatos y/o los alquil- o alqueniletersulfatos, en los cuales los grupos alquilo o alquenido poseen 8 a 22, en particular 12 a 18 átomos de C. Usualmente estos no son sustancias individuales, sino que son cortes o mezclas. Por ellos se prefieren aquellos cuya fracción de compuestos con radicales de cadena larga en el intervalo de 16 a 18 átomos de carbono está por encima de 20 % en peso.

15 Otra forma de realización de tales agentes comprende la presencia de tensioactivos no iónicos, elegidos de entre poliglicósidos alquilgrasos, polialcoxilatos grasos, en particular etoxilatos y/o propoxilatos, polihidroxiamidas de ácidos 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 de 2 % en peso a 25 % en peso.

20 A los tensioactivos no iónicos que entran en consideración pertenecen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes saturados o insaturados una o varias veces, de cadena lineal o ramificada con 10 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. El grado de alcoxilación de los alcoholes está al respecto por regla general entre 1 y 20, preferiblemente entre 3 y 10. Pueden ser preparados de manera conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alqueno. Son adecuados en particular los derivados de alcoholes grasos, aunque para la preparación de alcoxilatos útiles pueden usarse también sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. Por consiguiente son adecuados los alcoxilatos, en particular los etoxilatos de alcoholes primarios con radicales lineales, en particular dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, así como sus mezclas. Además son utilizables los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácidos carboxílicos, que respecto a la parte alquilo corresponden a los alcoholes mencionados. Además entran en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno en alquilésteres de ácidos grasos, así como polihidroxiamidas de ácidos grasos. Para la incorporación en el agente de acuerdo con la invención son compuestos adecuados los denominados alquilpoliglicósidos de la fórmula general $(G)_n-OR^{12}$, en la cual R^{12} significa un radical alquilo o alquenido con 8 a 22 átomos de carbono, G es una unidad glicosa y n es un número entre 1 y 10. El componente $(G)_n$ de glicósido son oligómeros o polímeros de monómeros de aldosa o cetosa de origen natural, a los cuales pertenecen en particular glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros que consisten en tales monómeros unidos de modo glicosídico se caracterizan además por el tipo de los azúcares presentes en ellos, por su número, el denominado grado de oligomerización. El grado de oligomerización n adopta, como magnitud que va a ser determinada analíticamente, en general valores numéricos fraccionarios; está en valores entre 1 y 10, para los glicósidos usados preferiblemente bajo un valor de 1,5, en particular entre 1,2 y 1,4. Debido a su buena disponibilidad, el elemento estructural monomérico preferido es glucosa. La parte de alquilo o alquenido R^{12} de los glicósidos proviene preferiblemente así mismo de derivados fácilmente accesible de materias prima renovables, en particular de alcoholes grasos, aunque también para la preparación de glicósidos utilizables pueden usarse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. En consecuencia, son útiles en particular los alcoholes primarios con radicales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo lineales así como sus mezclas. Los alquilglicósidos preferidos de modo particular contienen un radical alquilo graso de coco, es decir mezclas con esencialmente $R^{12} =$ dodecilo y $R^{12} =$ tetradecilo.

50 El tensioactivo no iónico está presente en agentes que contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención o son utilizados en el marco del uso de acuerdo con la invención, preferiblemente en cantidades de 1 % en peso a 30 % en peso, en particular de 1 % en peso a 25 % en peso, en el que en detergentes líquidos las cantidades se encuentran más bien en la parte superior de este intervalo y los detergentes en forma de partículas contienen preferiblemente cantidades más bien bajas de hasta 5 % en peso.

55 Los agentes pueden contener en lugar de o adicionalmente otros tensioactivos, preferiblemente tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato o sulfonato, diferentes por ejemplo a los ya mencionados alquilbencenosulfonatos, en cantidades de preferiblemente no más de 20 % en peso, en particular de 0,1 % en peso a 18 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del agente. Como tensioactivos sintéticos aniónicos adecuados de modo particular para el uso en tales agentes se mencionan los alquil y/o alquenilsulfatos con 8 a 22 átomos de carbono, que como ion contrario portan un ion alcalino, de amonio o amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo. Se prefieren los derivados de alcoholes grasos con en particular 12 a 18 átomos de carbono y sus análogos de cadena ramificada, los denominados oxoalcoholes. Los alquil- y alquenilsulfatos pueden ser preparados de manera conocida mediante reacción de los correspondientes componentes de alcohol, con un reactivo corriente de sulfatación, en particular trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y subsiguiente neutralización con bases alcalinas, de amonio o de amonio sustituido con alquilo o hidroxialquilo. A los tensioactivos del tipo sulfato utilizables

pertenecen también los productos sulfatados de alcoxilación de los alcoholes mencionados, los denominados etersulfatos. Preferiblemente tales etersulfatos contienen 2 a 30, en particular 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados del tipo sulfato pertenecen los α -sulfoésteres obtenibles mediante reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y subsiguiente neutralización, en particular los productos de sulfonación que se derivan de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, así como los ácidos sulfograsos que provienen de estos mediante saponificación formal. Son tensioactivos aniónicos preferidos también las sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, que son denominadas también como alquilsulfosuccinatos o dialquilsulfosuccinatos, y que representan monoésteres o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen radicales alcohol graso C_8 a C_{18} o mezclas de estos. En particular los sulfosuccinatos preferidos contienen un radical alcohol graso etoxilado, el cual representa un tensioactivo considerado no iónico. Al respecto, a su vez se prefieren de modo particular sulfosuccinatos, cuyo radical alcohol graso se deriva de alcoholes grasos etoxilados con distribución homóloga estrecha.

Como otros ingredientes facultativos con carácter tensioactivo entran en consideración los jabones, en los que son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico, así como jabones derivados de mezclas naturales de ácidos grasos, por ejemplo ácidos grasos de coco, de núcleo de palma o de grasa de sebo. En particular se prefieren aquellas mezclas de jabones que están compuestas hasta 50 % en peso a 100 % en peso de jabones de ácidos grasos saturados C_{12} - C_{18} y hasta 50 % en peso de jabones de ácido oleico. Preferiblemente están presentes jabones en cantidades de 0,1 % en peso a 5 % en peso. Sin embargo, pueden estar presentes en particular en agentes líquidos, que contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención, también cantidades mayores de jabón, de por regla general hasta 20 % en peso.

En caso de desearse, los agentes pueden contener también betainas y/o tensioactivos catiónicos, que - en caso de estar presentes - son usados preferiblemente en cantidades de 0,5 % en peso a 7 % en peso.

En otra forma de realización, el agente contiene agentes auxiliares de lavado solubles en agua y/o insolubles en agua, elegidos en particular de entre aluminosilicatos alcalinos, silicatos alcalinos cristalinos con módulos superior a 1, policarboxilatos monoméricos, policarboxilatos poliméricos y sus mezclas, en particular en cantidades en el intervalo de 2,5 % en peso a 60 % en peso.

El agente contiene preferiblemente 20 % en peso a 55 % en peso de agentes auxiliares de lavado solubles en agua y/o insolubles en agua, orgánicos y/o inorgánicos. A las sustancias auxiliares de lavado orgánicas solubles en agua pertenecen en particular aquellas de la clase de los ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y ácidos de azúcar, así como los ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, en particular los que pueden ser obtenidos mediante oxidación de polisacáridos, policarboxilatos accesibles, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de estos, que pueden contener copolimerizadas también pequeñas cantidades de sustancias que pueden formar polímeros, sin funcionalidad de ácido carboxílico. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados está en general entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, la de los copolímeros está entre 2.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente 50.000 g/mol a 120.000 g/mol, referida al ácido libre. Un copolímero preferido de modo particular de ácido acrílico-ácido maleico exhibe una masa molecular relativa de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol. Son adecuados, aunque compuestos menos preferidos de esta clase, los copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con viniléteres, como vinilmetiléteres, vinilésteres, etileno, propileno y estireno, en los cuales la fracción de ácido es por lo menos 50 % en peso. Como sustancias auxiliares de lavado, solubles en agua, orgánicas, pueden usarse también terpolímeros, que como monómeros contienen dos ácidos carboxílicos y/o sus sales y, como tercer monómero, vinilalcohol y/o un derivado de vinilalcohol o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o sus sales se derivan de un ácido carboxílico C_3 - C_8 con una insaturación etilénica y preferiblemente de un ácido monocarboxílico C_3 - C_4 , en particular de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C_4 - C_8 , en el que se prefiere de modo particular ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso de vinilalcohol y/o preferiblemente vinilalcohol esterificado. En particular se prefieren derivados de vinilalcohol, que representan un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo de ácidos carboxílicos C_1 - C_4 , con vinilalcohol. Los terpolímeros preferidos contienen al respecto 60 % en peso a 95 % en peso, en particular 70 % en peso a 90 % en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, de modo particular preferiblemente ácido acrílico y/o acrilato, y ácido maleico y/o maleinato así como 5 % en peso a 40 % en peso, preferiblemente 10 % en peso a 30 % en peso de vinilalcohol y/o vinilacetato. De modo muy particular se prefieren al respecto terpolímeros, en los cuales la relación en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato a ácido maleico y/o maleato, está entre 1:1 y 4:1, preferiblemente entre 2:1 y 3:1 y en particular 2:1 y 2,5:1. Al respecto, tanto las cantidades como también las relaciones en peso, están referidas a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal puede ser también un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en la posición 2 con un radical alquilo, preferiblemente con un radical alquilo C_1 - C_4 , o un radical aromático que se deriva preferiblemente de benceno o de derivados de benceno. Los terpolímeros preferidos contienen al respecto 40 % en peso a 60 % en peso, en particular 45 a 55 % en peso ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, de modo particular preferiblemente ácido acrílico y/o acrilato, 10 % en peso a 30 % en peso, preferiblemente 15 % en peso a 25 % en peso de ácido metalilsulfónico y/o metalilsulfonato y como tercer monómero 15 % en peso a 40 % en peso, preferiblemente 20 % en peso a 40 % en peso de un hidrato de carbono. Al respecto, este hidrato de

carbono puede ser por ejemplo un mono-, di-, oligo- o polisacárido, en los que se prefieren los mono-, di- u oligosacáridos, de modo particular se prefiere sacarosa. Mediante el uso del tercer monómero se incorporan en el polímero presumbles puntos de ruptura predeterminados, que son responsables de la buena capacidad de degradación biológica del polímero. Estos terpolímeros exhiben en general una masa molecular relativa entre 1.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 2.000 g/mol y 50.000 g/mol y en particular entre 3.000 g/mol y 10.000 g/mol. Ellos pueden ser usados, en particular para la fabricación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferiblemente en forma de soluciones acuosas de 30 a 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos mencionados son usados por regla general en forma de su sal soluble en agua, en particular sus sales alcalinas.

Tales sustancias orgánicas auxiliares de lavado están presentes preferiblemente en cantidades de hasta 40 % en peso, en particular hasta 25 % en peso y de modo particular preferiblemente de 1 % en peso a 5 % en peso. En agentes en forma de pasta o líquidos, en particular que tienen agua, se usan preferiblemente cantidades cercanas a los límites superiores mencionados.

Los aluminosilicatos de metales alcalinos cristalinos o amorfos se utilizan en particular como materiales mejoradores inorgánicos dispersables en agua, insolubles en agua, en cantidades de hasta 50 % en peso, preferiblemente no mayores a 40 % en peso y en agentes líquidos en particular de 1 % en peso a 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos cristalinos en calidad para detergentes, en particular Zeolith NaA y dado el caso NaX. En agentes sólidos, en forma de partículas se usan preferiblemente cantidades cercanas a los límites superiores mencionados. Los aluminosilicatos adecuados no exhiben en particular partículas con un tamaño de grano mayor a 30 μm y consisten preferiblemente en al menos 80 % en peso de partículas con un tamaño inferior a 10 μm . Su poder de unión de calcio, que puede ser determinado de acuerdo con los datos del documento alemán DE 24 12 837, está en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Los sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el mencionado aluminosilicato son silicatos alcalinos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos útiles en los agentes como sustancias estructurales exhiben preferiblemente una relación molar de óxido alcalino a SiO_2 inferior a 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden estar presentes de manera amorfa o cristalina. Los silicatos alcalinos preferidos son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Tales silicatos alcalinos amorfos son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre Portil®. Aquellos con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,9 a 1:2,8 son añadidos en el marco de la fabricación preferiblemente como sólidos y no en forma de una solución. Como silicatos cristalinos, que pueden estar presentes solos o en mezcla con silicatos amorfos, se usan preferiblemente silicatos cristalinos en placas de la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la cual x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4 y y es un número de 0 a 20 y para x se prefieren valores de 2, 3 o 4. Los silicatos cristalinos en placas, que caen bajo esta fórmula general, son descritos por ejemplo en el documento europeo EP 0 164 514. Los silicatos en placas cristalinos preferidos son aquellos en los cuales x en la fórmula general mencionada, adoptan los valores 2 o 3. En particular se prefieren tanto β - como también δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). En agentes que contienen un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención, pueden usarse también silicatos alcalinos prácticamente anhidros cristalinos, de la fórmula general mencionada anteriormente, fabricados a partir de silicatos amorfos, fórmula en la que x es un número de 1,9 a 2,1. En otra forma preferida de realización de agentes de acuerdo con la invención se usa un silicato cristalino de sodio en placas con un módulo de 2 a 3, como puede ser preparado a partir de arena y sosa. En otra forma preferida de realización de detergentes, se usan los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5, los cuales contienen un principio activo usado de acuerdo con la invención. Su contenido de silicatos alcalinos es preferiblemente 1 % en peso a 50 % en peso y en particular 5 % en peso a 35 % en peso, referido a la sustancia activa anhidra. En caso que como sustancia auxiliar de lavado adicional este presente también aluminosilicato alcalino, en particular zeolita, el contenido de silicato alcalino es preferiblemente 1 % en peso a 15 % en peso y en particular 2 % en peso a 8 % en peso, referido a la sustancia activa anhidra. La relación en peso de aluminosilicato silicato, referida en cada caso a la sustancia activa anhidra, es entonces preferiblemente 4:1 a 10:1. En agentes que contienen tanto silicatos alcalinos cristalinos, como también amorfos, la relación en peso de silicato alcalino amorfo a silicato alcalino cristalino es preferiblemente 1:2 a 2:1 y en particular 1:1 a 2:1.

Adicionalmente a los agentes auxiliares de relleno inorgánicos, pueden estar presentes en los agentes otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua, las cuales contienen un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención, pueden ser usadas conjuntamente con este o pueden ser usadas en un procedimiento de acuerdo con la invención. En esta relación son adecuados los carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos y sulfatos alcalinos así como sus mezclas. Tal material inorgánico adicional puede estar presente en cantidades de hasta 70 % en peso. Adicionalmente, los agentes pueden contener otros componentes corrientes en detergentes o agentes de limpieza. A estos componentes facultativos pertenecen en particular enzimas, estabilizantes para enzimas, formadores de complejos para metales pesados, por ejemplo ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de espuma, por ejemplo organopolisiloxanos o parafinas, solventes y aclaradores ópticos, por ejemplo derivados de ácido etilbendisulfónico. Preferiblemente en los agentes, los cuales contienen un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención, está presente hasta 1 % en peso, en particular 0,01 % en peso a 0,5 % en peso de aclaradores ópticos, en particular compuestos de la clase de los ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilben-2,2'-disulfónicos sustituidos, hasta 5 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 2 % en peso de formadores

de complejos para metales pesados, en particular ácidos aminoalquilenfosfónicos y sus sales y hasta 2 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 1 % en peso de inhibidores de espuma, en los que las fracciones en peso mencionadas se refieren en cada caso a la totalidad del agente.

5 Los solventes, que son usados en particular en agentes líquidos son, aparte de agua, preferiblemente aquellos que son miscibles en agua. A estos pertenecen los alcoholes pequeños, por ejemplo etanol, propanol, iso-propanol, y los isómeros de butanoles, glicerina, glicoles pequeños, por ejemplo etilen- y propilenglicol, y los éteres que pueden derivarse de las clases mencionadas de compuestos. En tales agentes líquidos están presentes los principios activos usados de acuerdo con la invención, por regla general disueltos o en forma suspendida.

10 Las enzimas preferiblemente presentes son elegidas en particular del grupo que comprende proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa, pectinasa y mezclas de estas. En primera línea entran en consideración proteasas obtenidas a partir de microorganismos como bacterias u hongos. Pueden ser obtenidas de manera conocida mediante procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados. Las proteasas son obtenibles en el comercio por ejemplo bajo los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®. Las lipasas utilizables pueden ser obtenidas por ejemplo a partir de Humicola lanuginosa, a partir de tipos de bacilos, de tipos de pseudomonas, de tipos de Fusarium, de tipos de Rhizopus o de tipos de Aspergillus. Las lipasas adecuadas son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase y Diosynth®-Lipase. Las amilasas adecuadas son comunes en el comercio por ejemplo bajo los nombres Maxamil®, Termamil®, Duramil® y Purafect® OxAm. La celulasa utilizable puede ser una enzima que puede ser obtenida a partir de bacterias u hongos, que exhibe un óptimo de pH preferiblemente en el intervalo débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5. Tales celulasas son comunes en el mercado bajo los nombres Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®. Las pectinasas adecuadas son obtenibles por ejemplo bajo los nombres Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® o Pectaway® de Novozymes, bajo los nombres Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® de AB Enzymes y bajo el nombre Pyrolase® de Diversa Corp., San Diego, CA, EEUU.

30 A los estabilizantes de enzimas corrientes dado el caso presentes en particular en agentes líquidos, pertenecen aminoalcoholes, por ejemplo mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos pequeños, ácido bórico, boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, ésteres de ácido bórico, derivados de ácido bórico, sales de calcio, por ejemplo combinación de Ca-ácido fórmico, sales de magnesio, y/o agentes reductores que tienen azufre.

35 A los inhibidores de espuma adecuados pertenecen jabones de cadena larga, en particular jabones de moringa, amidas grasas, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y sus mezclas, que además pueden contener ácido silícico microfino, dado el caso silanizado o de otro modo transformado en hidrófobo. Para el uso en agentes en forma de partículas, tales inhibidores de espuma están unidos preferiblemente a sustancias soporte granulares, solubles en agua.

40 La fabricación de agentes sólidos de acuerdo con la invención no ofrece dificultades y puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo mediante secado por atomización o granulación, en los que las enzimas y otros ingredientes eventuales térmicamente sensibles, como por ejemplo agentes blanqueadores, son añadidos dado el caso posteriormente de forma separada. Para la fabricación de agentes 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 exhibe una etapa de extrusión.

50 Para la fabricación de agentes de acuerdo con la invención en forma de tabletas, que pueden consistir en una fase o varias fases, un color o varios colores y en particular en una capa o en varias, en particular en dos capas, preferiblemente se procede de modo que se mezclan mutuamente en un mezclador todos los componentes - dado el caso de cada capa - y se comprime la mezcla por medio de prensas corrientes para formar comprimidos, por ejemplo prensas excéntricas o prensas de carrusel, con fuerzas de compresión en el intervalo de aproximadamente 50 a 100 kN, preferiblemente a 60 a 70 kN. En particular para comprimidos de varias capas, puede ser ventajoso cuando se comprime previamente por lo menos una capa. Esto es ejecutado preferiblemente a fuerzas de presión entre 5 y 20 kN, en particular a 10 a 15 kN. De este modo se obtienen sin problema comprimidos resistentes a la ruptura y sin embargo bajo condiciones de aplicación con suficiente rapidez de disolución, con resistencias a la ruptura y la flexión de normalmente 100 a 200 N, preferiblemente sin embargo mayores a 150 N. Preferiblemente un comprimido fabricado de este modo exhibe un peso de 10 g a 50 g, en particular de 15 g a 40 g. la forma espacial de los comprimidos es cualquiera y puede ser redonda, oval o angular, donde son posibles también formas intermedias. Las esquinas y bordes son de manera ventajosa redondeados. Los comprimidos redondos exhiben preferiblemente un diámetro de 30 mm a 40 mm. En particular el tamaño de comprimidos angulares o cuadrados, que son aplicados predominantemente mediante el dispositivo de dosificación por ejemplo de la máquina lavadora de vajillas, depende de la geometría y el volumen de este dispositivo de dosificación. A modo de ejemplo, las formas preferidas de realización exhiben una superficie base de (20 a 30 mm) x (34 a 40 mm), en particular de 26x36 mm o de 24x38 mm.

Los agentes de acuerdo con la invención líquidos o pastosos, en forma de soluciones que contienen solventes corrientes, en particular agua, son fabricados por regla general mediante mezcla simple de los ingredientes, que pueden ser añadidos en ausencia de solvente o como solución, en un mezclador automático.

5 En una forma preferida de realización, un agente en el cual está incorporado principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención, es líquido y contiene 1 % en peso a 15 % en peso, en particular 2 % en peso a 10 % en peso de tensioactivo no iónico, 2 % en peso a 30 % en peso, en particular 5 % en peso a 20 % en peso de tensioactivo aniónico sintético, hasta 15 % en peso, en particular 2 % en peso a 12,5 % en peso de jabón, 0,5 % en peso a 5 % en peso, en particular 1 % en peso a 4 % en peso de sustancia orgánica auxiliar del lavado, en particular policarboxilato como citrato, hasta 1,5 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 1 % en peso de formador de complejo para metales pesados, como fosfonato y, aparte de enzima dado el caso presente, estabilizante de enzimas, colorante y/o perfume, agua y/o solvente miscible en agua .

15 En otra forma preferida de realización, un agente en el cual está incorporado un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención, tiene forma de partícula y contiene hasta 25 % en peso, en particular 5 % en peso a 20 % en peso de agente blanqueador, en particular percarbonato alcalino, hasta 15 % en peso, en particular 1 % en peso a 10 % en peso de activador de blanqueo, 20 % en peso a 55 % en peso de sustancia inorgánica auxiliar de lavado, hasta 10 % en peso, en particular 2 % en peso a 8 % en peso de sustancia orgánica auxiliar de lavado soluble en agua, 10 % en peso a 25 % en peso de tensioactivo aniónico sintético, 1 % en peso a 5 % en peso de tensioactivo no iónico y hasta 25 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 25 % en peso de sales inorgánicas, en particular carbonato y/o -hidrogenercarbonato alcalino.

Ejemplos

25 Ejemplo 1: fabricación de los polímeros

Fabricación del polímero P1:

30 Se calentó una mezcla de 0,133 mol de 1,4-butanodiol, 0,065 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropiloxido de titanio (2 % en peso referido a los monómeros) pasando argón por 2 horas a 200 °C. A continuación se añadieron 0,065 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y se agitó la mezcla de reacción por 2 horas a 240 °C. 30 minutos después de la adición de la sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato, la mezcla de reacción era sólida. Se recibió en 600 ml de agua destilada, se separó por filtración el material insoluble y se precipitó el producto mediante adición de acetona, se separó por filtración y se secó por 2 días 60 °C.

35 Fabricación del polímero P2:

40 Se calentó una mezcla de 0,0505 mol de 1,8-octanodiol, 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropiloxido de titanio (1,5 % en peso referido a los monómeros) pasando argón por 2 horas a 220 °C. A continuación se añadieron 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y se agitó la mezcla de reacción por 1 hora a 220 °C. La mezcla de reacción era sólida. Fue recibida en 600 ml de agua destilada, se precipitó el producto por adición de acetona, se separó por filtración y se secó.

45 Fabricación del polímero P3:

Se calentó una mezcla de 0,134 mol de 1,4-diaminobutano, 0,130 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 2,5 g de resorcinol (5 % en peso referido a los monómeros), pasando argón por 4 horas a 200 °C. Se lavó la mezcla de reacción por 3 veces con 800 ml de etanol, a continuación se recibió en 300 ml de agua destilada, se separó por filtración el material insoluble y se precipitó el producto por adición de acetona, se separó por filtración y se secó.

50 Fabricación del polímero P4:

55 Se calentó una mezcla de 0,108 mol de 1,8-diaminooctano, 0,105 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 2,25 g de resorcinol (5 % en peso referido a los monómeros) pasando argón por 2 horas a 190 °C. Se lavó la mezcla de reacción 3 veces con 800 ml de etanol, a continuación se recibió en 300 ml de agua destilada, se separó por filtración el material insoluble y se precipitó el producto mediante adición de acetona, se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó por 2 días a 60 °C.

60 Fabricación del polímero P5:

65 Se calentó una mezcla de 0,071 mol de Jeffamin 600 (fórmula general (III) con $Y^1 = Y^2 =$ isopropil, $y \approx 9$, $(x+z) \approx 3,6$, grupos terminales NH_2), 0,079 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropiloxido de titanio (1,5 % en peso referido a los monómeros) pasando argón por 8 horas a 220 °C. Se recibió la mezcla de reacción en agua destilada, se precipitó el producto mediante adición de acetona, se separó por filtración, se disolvió en agua, nuevamente se precipitó mediante adición de acetona, se separó por filtración y se secó al vacío.

Fabricación del polímero P6:

Se calentó una mezcla de 0,071 mol de Jeffamin 900 (fórmula general (III) con $Y^1 = Y_2 =$ isopropil, $y \approx 12,5$, $(x+z) \approx 6$, grupos terminales NH_2), 0,079 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropilóxido de titanio (1,5 % en peso referido a los monómeros) pasando argón por 8 horas a 220 °C. Se recibió la mezcla de reacción en agua destilada, se precipitó el producto mediante adición de acetona, se separó por filtración, se disolvió en agua, se precipitó nuevamente por adición de acetona, se separó por filtración y se secó al vacío.

Fabricación del polímero V1 de comparación:

Se calentó una mezcla de 0,0505 mol de polietilenglicol (PEG 300), 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropilóxido de titanio pasando argón por 2 horas a 220 °C. A continuación se añadieron 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y se agitó la mezcla de reacción por 8 horas a 220 °C. La mezcla de reacción fue recibida en agua destilada, mediante adición de NaOH 0,2 M se ajustó un valor de pH de 7-8. El producto crudo fue recibido en etanol, se separó por filtración el material insoluble y se eliminó el solvente en el evaporador rotativo. Se secó al vacío el producto.

Fabricación del polímero V2 de comparación:

Se calentó una mezcla de 0,0505 mol de polietilenglicol (PEG 1000), 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y 1 g de isopropilóxido de titanio pasando argón por 2 horas a 220 °C. A continuación se añadieron 0,025 mol de sal de sodio de dimetil-5-sulfoisofalato y se agitó la mezcla de reacción por 8 horas a 220 °C. Se recibió la mezcla de reacción en agua destilada, mediante adición de NaOH 0,2 M se ajustó un valor de pH de 7-8. El producto crudo fue recibido en etanol, se separó por filtración el material insoluble y se eliminó el solvente en el evaporador rotativo. Se secó el producto bajo vacío.

Ejemplo 2: Determinación del parámetro X_{ag} de agregación

A 25 °C usando un medidor de tensión de anillo/placa TE3 de Lauda, se midió la tensión superficial γ de una solución acuosa ajustada a pH 8,5 de alquilbencenosulfonato lineal 0,2 g/l (LAS; Disponil® LDBS 55). La medición fue repetida con soluciones por demás iguales, que sin embargo contenían adicionalmente 0,2 g/l del polímero que en cada caso estaba en estudio. Se determinó el parámetro X_{ag} de agregación, en lo cual el valor de medición del sistema sin polímero fue sustraído de aquel del sistema con polímero.

$$X_{ag} = \gamma_1 (\text{Tensioactivo} + \text{Polímero}) - \gamma_2 (\text{Tensioactivo})$$

Se probaron los polímeros P2 y V1 en fabricados en el Ejemplo 1. Se determinaron los parámetros de agregación indicados en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Parámetro de agregación del sistema tensioactivo-polímero

Sistema	X_{ag}
LAS + P2	5,6
LAS + V1	-0,4

Ejemplo 3: detergente

Tabla 2: composición detergente (datos en % en peso)

	A	B	C	D	E	F	G	H
Alquilo C9-13-bencenosulfonato, sal de Na	9	10	6	7	5	15	15	9
Alcohol graso C12-18 con 7 EO	8	9	6	7	5	6	11	10
Sulfato de alcohol graso C12-14 con 2EO	-	-	8	7	10	2	2	5
Ácido graso C12-18, sal de Na	4	3	3	3	4	2	4	7
Ácido cítrico	2	3	3	2	2	2	2	3
Hidróxido de sodio	3	3	2	3	3	3	3	4
Ácido bórico	1	1	1	1	1	1	1	1

(continuación)

	A	B	C	D	E	F	G	H
Enzima (amilasa, proteasa, celulasa)	+	+	+	+	+	+	+	+
Perfume	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1
Propanodiol	-	-	-	-	-	5	5	-
Etanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5
Copolímero PVA/ácido maleico	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
Aclarador óptico	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Agente opacificante	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Ácido fosfónico, sal de Na	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Polímero esencial de la invención	2	2	2	2	2	2	2	2
Agua	Hasta 100							

Ejemplo 4: ensayo de lavado

- 5 Se cargaron máquinas lavadoras domésticas (Miele® W 1514) con 3,5 kg de ropa sucia de modo concomitante así como textiles de algodón dotados con suciedades estandarizadas (A: pigmento/sebo; B: pigmento/aceite; C: sangre; E: cacao) y lastre de suciedad. Se dosificaron 75 ml del detergente C citado en el Ejemplo 3 con uno de los polímeros fabricados en el Ejemplo 1 y se lavó a 40°C. Después de secado colgante y planchado de los textiles en prueba, se determinó su grado de blancura por fotometría espectral (Minolta® CR200-1). En la siguiente tabla 3 se indican las diferencias de los valores de remisión para los detergentes compuestos de modo por demás igual, sin el polímero, como valor medio de 4 determinaciones así como el error de la determinación cuádruple (LSD). Valores positivos significan un mejoramiento, valores negativos significan un deterioro de la eliminación de manchas.

Tabla 3: resultados de lavado (datos en %)

15

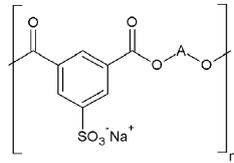
Suciedad/polímero	A	B	C	D
V1	-1,7	0,3	3,2	1,2
P1	nb	1,2	5,4	1,7
P2	0,1	1,3	5,7	1,1
P3	nb	1,7	5,6	1,0
P5	0,0	1,7	7,1	1,3
P6	nb	1,5	7,0	1,2
LSD	1,6	1,3	3,9	1,3
nb: no determinado				

Los detergentes con un principio activo que va a ser usado de acuerdo con la invención mostraron en su totalidad un poder primario de lavado claramente mejor que un agente compuesto por demás igual, que en su lugar no contenía o contenía otro polímero.

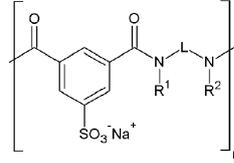
20

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros de unidades de las fórmulas generales (I) o (II)



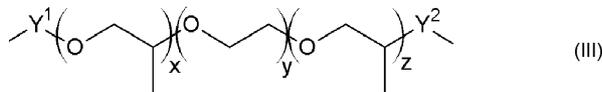
(I)



(II)

5 en las cuales, independientemente uno de otro A representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 12, en particular 2 a 12 átomos de carbono,

10 L representa A o un grupo de la fórmula general (III),



(III)

15 en la cual Y¹ representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

Y² representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

20 x y z representan números de 0 a 8, en los que la suma de x + z está en el intervalo de 0 a 8,0,

y representa un número en el intervalo de 2,0 a 40,0,

R¹ representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

25 R² representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

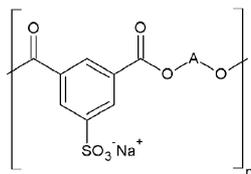
n representa un número en el intervalo de 2 a 20,

30 para el refuerzo de la fuerza primaria de lavado de detergentes o agentes de limpieza en el lavado de textiles o en la limpieza de superficies duras contra suciedades.

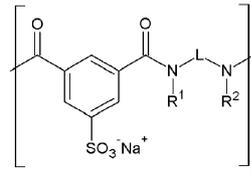
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las suciedades son suciedades que pueden ser blanqueadas o sensibles a las enzimas.

35 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se añade el polímero a un licor que contiene detergente o agente de limpieza o se incorpora en el licor como componente de un detergente o agente de limpieza.

40 4. Procedimiento para la eliminación de suciedades que en particular pueden ser blanqueadas o son sensibles a las enzimas, de textiles o superficies duras, en el cual se usa un detergente o agente de limpieza y un polímero de unidades de la fórmula general (I) o (II)



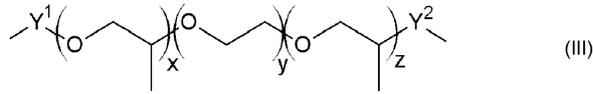
(I)



(II)

45 en las cuales, independientemente uno de otro A representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 12, en particular 2 a 12 átomos de carbono,

L representa A o un grupo de la fórmula general (III),



en la cual Y¹ representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

Y² representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

x y z representan números de 0 a 8, en los que la suma de x + z está en el intervalo de 0 a 8,0,

y representa un número en el intervalo de 2,0 a 40,0,

R¹ representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

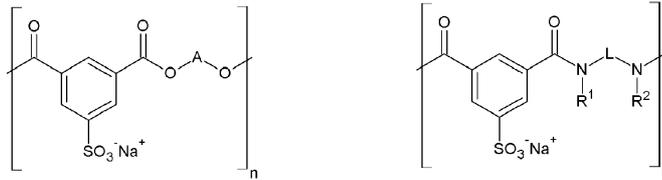
R² representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

n representa un número en el intervalo de 2 a 20.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque es realizado manual o automáticamente, en particular con ayuda de una máquina lavadora doméstica máquina lavadora de vajillas.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque la concentración del polímero en el licor está 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.

7. Detergente o agente de limpieza, que contiene un polímero de unidades de la fórmula general (I) o (II)

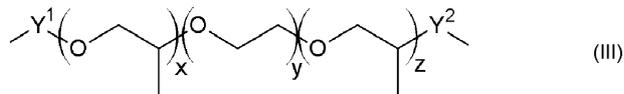


(I)

(II)

en las cuales, independientemente uno de otro, A representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 12, en particular 2 a 12 átomos de carbono,

L representa A o un grupo de la fórmula general (III),



en la cual Y¹ representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

Y² representa un grupo alquileo lineal o de cadena ramificada con 1 a 6, en particular 2 a 4 átomos de carbono,

x y z representan números de 0 a 8, en los que la suma de x + z está en el intervalo de 0 a 8,0,

y representa un número en el intervalo de 2,0 a 40,0,

R¹ representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R² representa H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

n representa un número en el intervalo de 2 a 20.

8. Agente de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque contiene el polímero en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 5 % en peso.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, o agente de acuerdo con las reivindicaciones 7 o 8, caracterizado porque el polímero exhibe un promedio de peso molecular en el intervalo de 500 g/mol a 100.000 g/mol, en particular de 1.000 g/mol a 40.000 g/mol.
- 5 10. Uso, procedimiento o agente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero exhibe un parámetro X_{ag} de agregación > 1 mN/m, en particular $X_{ag} > 4$ mN/m.